UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANDERSON KURUNCZI DOMINGOS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Rio de Janeiro – RJ/Brasil

Outubro de 2010

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Anderson Kurunczi Domingos

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2010

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Anderson Kurunczi Domingos

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovada por:

Orientador
Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Prof. Dra. Simoni Margareti Plentz Menegheti

Prof. Dr. Nelson Furtado

Prof. Dr. Leôncio Diógenes Tavares Câmara

Prof. Dra. Maria Antonieta Peixoto Gimenes

Prof. Dra. Suely Pereira Freitas

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Outubro de 2010

Domingos, Anderson Kurunczi.

Produção de biodiesel via catálise heterogênea /Anderson Kurunczi Domingos.-- 2010.
194 f.: il.

Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química - EQ, Rio de Janeiro, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
1.Transesterificação. 2. Catalisadores heterogêneos. 3. Tecnologia de processos químicos e bioquímicos. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes (Orientador). II. Produção de biodiesel via catálise heterogênea.

RESUMO

DOMINGOS, Anderson Kurunczi. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea.** Orientador: Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda, EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

O biodiesel vem sendo produzido em escala comercial desde 1992 na Europa e, 2005 no Brasil. O processo que ainda hoje predomina para produção de biodiesel é o processo de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino. Além das restrições quanto à qualidade dos óleos ou gorduras a serem utilizados neste processo tais como, baixas acidez e umidade, o fato da reação ser conduzida via catálise em meio homogêneo confere um elevado grau de complexidade ao processo de purificação do produto final, etapa imprescindível para o aumento tanto do rendimento da reação quanto do valor agregado de co-produtos como a glicerina, reduzindo os impactos ambientais a ele relacionados. Neste contexto, diversos estudos têm demonstrado que catalisadores heterogêneos apresentam grande potencial de viabilizar a produção de biodiesel através de processos mais limpos e eficientes. No presente trabalho o comportamente do ácido nióbico na esterificação de ácidos graxos de diferentes propriedades físico-quimicas e, o emprego de óxido de zinco, estearato de zinco, sulfato férrico, resina A26OH e etilatos de magnésio para transesterificação de óleo de soja, foram estudados com o intuito de colaborar para o desenvolvimento de nossos processos de produção de biodiesel. A partir do estudo do ácido nióbico foi observado que quanto maior o grau de insaturação e menor o tamanho da cadeia carbônica (para ácidos graxos saturados) melhor o desempenho deste sólido. Dentre os catalisadores estudados para transesterificação, conversões superiores a 96 e 89% puderam ser observadas para o sulfato férrico e para a resina A26OH, mediante emprego de condições de reação relativamente brandas.

ABSTRACT

DOMINGOS, Anderson Kurunczi. **Biodiesel production via heterogeneous catalysis.** Guiding: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2010. Dissertation (Doctor`s degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes).

Biodiesel has been produced commercially since 1992 in Europe and 2005 in Brazil. The process that still prevails for biodiesel production is the transesterification process via homogeneous catalysis in alkaline medium. In addition to restrictions on the quality of oils or fats to be used in this process such as low acidity and humidity, the fact that the reaction be conducted in homogeneous catalysis via confers a high degree of complexity to the process of purifying final product, essential step to increase the income of both reaction as the value-added co-products like glycerine, reducing environmental impacts related to it. In this context, several studies have shown that heterogeneous catalysts have great potential to facilitate the production of biodiesel by processes cleaner and more efficient. In this work the behavior of niobic acid esterification of fatty acids different physico-chemical properties and the use of zinc oxide, zinc stearate, ferric sulfate, resin A26OH and magnesium ethylates for transesterification of soybean oil were studied in order to contribute to the development of our production processes biodiesel. From the study of niobic acid was observed that the greater the degree of unsaturation and the shorter the alkyl chains (for saturated fatty acids) improved the performance of this solid. Among the studied catalysts for transesterification conversion over 96 and 89% could be observed for ferric sulphate and for resin A26OH by employing relatively mild reaction conditions.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro a Deus por tudo.

Ao Dr. Donato Aranda por todo o aprendizado e oportunidade de ter realizado este trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã, por todo o amor e apoio que me dão mesmo a distância.

À Fertibom Indústrias Ltda, em especial ao Sr. Geraldo Martins por todo apoio e amizade.

Às minhas grandes amigas Layla e Jussara por toda amizade e companheirismo e aos amigos Nelder e Tiago, pela importantíssima ajuda no dia a dia.

Ao Prof. Dr. Caetano Moraes pelas valiosas sugestões.

Ao Leonard e Eng. Washington pela amizade e importante contribuição.

Aos colegas, técnicos, mestrandos e alunos do GREENTEC – Laboratório de Tecnologias Verdes, que me ajudaram na execução de análises técnicas utilizadas nesta tese, em especial ao Reinaldo, Alex, Carla, Luciana e Cristiane.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparativo de consumo energético observado em 2004.....7
Figura 2: Comparativo entre as matrizes energéticas globais em 1973 e 2006.....8
Figura 3: Cotação barril de petróleo de jul/07 a jul/09, Bolsa NYMEX - New York Mercantile Exchange....9
Figura 4: Oscilações nas cotações do petróleo entre os anos de 1861 e 2008. 10
Figura 5: Pico de hubbert.....11
Figura 6: Representação esquemática do efeito estufa. 14
Figura 7: Estimativas do aumento da temperatura global. 16
Figura 8: Média de desastres naturais ocorridos na década de 70 à 90.....20
Figura 9: Produção americana de biodiesel entre 2002 e 2008. 25
Figura 10: (a) Capacidade instalada para produção de biodiesel nos EUA em 2009; (b) plantas de biodiesel em contrução/ expansão nos EUA em 2008. 26
Figura 11: Cotação dos óleos vegetais no mercado internacional durante o período de 1995 a 08/2008. 30
Figura 12: Análise dos primeiros 15 leilões de biodiesel. 32
Figura 13: Matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel no brasil.....32
Figura 14: Capacidade de processamento de óleos vegetais por unidade da federação em 2008.....33
Figura 15: Avaliação das emissões provenientes da queima de biodiesel 39
Figura 16: Correlação entre o índice de iodo e emissões de nox na combustão do biodiesel.....40
Figura 17: Diversidade de matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.....41
Figura 18: Moléculas de ácidos graxos saturados e insaturados 43
Figura 19: Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras utilizados no consumo humano e industrial. 44
Figura 20: Reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino 46
Figura 21: Etapas da reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino 46
Figura 22: Mecanismo para reação de transesterificação por SCHUCHARDT *e colaboradores* (1998). 48
Figura 23: Mecanismo para reação de transesterificação proposto por MEHER *e colaboradores* (2006).....48
Figura 24: Reações secundárias que ocorrem durante a transesterificação em meio alcalino.....49
Figura 25: Resumo esquemático do processo industrial de produção de biodiesel 52
Figura 26: Reação de esterificação via catálise homogênea em meio ácido.....54
Figura 27: Mecanismo de reação de transesterificação empregando-se CaO como catalisador.....59
Figura 28: Reservas identificadas e minas exploradoras de nióbio no mundo (direita) e mapa temático brasileiro de nióbio e tântalo.....64
Figura 29: Países de destino das 54.252 t de nióbio exportado pelo Brasil em 2005.....65
Figura 30: Atividade catalítica do sulfato férrico e ácido sulfúrico (95°C, 5,5% (m/m) de catalisador e razão molar metanol/ácido graxo de 15:1).....69
Figura 31: Reator parr, modelo 4842 utilizado nos ensaios reacionais. 72
Figura 32: Conversão do ácido linoléico nos pontos centrais. 89
Figura 33: Conversão do ácido oléico nos pontos centrais.....89
Figura 34: Conversão do ácido láurico nos pontos centrais.....89
Figura 35: Conversão do ácido palmítico nos pontos centrais.....89
Figura 36: Conversão do ácido esteárico nos pontos centrais.....89
Figura 37: Esterificação de ácidos graxos com metanol catalisados por ácido nióbico – experimento 3. T = 150 ºC; RM = 2,1; 10% m/m de catalisador. 91
Figura 38: Esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador – experimentos 9, 10 e 11. T = 175ºC; RM = 2,1; 10% m/m de catalisador.....91
Figura 39: Valores de conversão previstos e observados para esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador – Tempo de reação de 60 minutos 93

Figura 40: Valores observados e previstos para esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador – modelo global. 95
Figura 41: Resíduos de probabilidade normal para esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador - modelo global. 96
Figura 42: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. linoleico 102
Figura 43: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. oleico..... 103
Figura 44: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. láurico 104
Figura 45: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. palmítico..... 105
Figura 46:Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. esteárico 106
Figura 47: Valores dos orbitais HOMO e LUMO para os ácidos linoleico, oleico, láurico, palmítico e esteárico e para o metanol..... 107
Figura 48: Experimentos de reuso do estearato de zinco. 111
Figura 49: Efeito da razão molar sobre a conversão da reação de transesterificação com estearato de zinco112
Figura 50: Efeito da concentração de catalisador (C) sobre a conversão da reação de transesterificação com estearato de zinco (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min). 113
Figura 51: Efeito da temperatura (T) sobre a conversão da reação de transesterificação com estearato de zinco (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min). 114
Figura 52: Conversão nos pontos centrais para o estearato de zinco. 115
Figura 53: Gráfico de valores previstos pelo modelo linear versus observados experimentalmente para o tempo de 60 minutos para os experimentos com estearato de zinco. 117
Figura 54: Gráficos de valores previstos pelo modelo global versus observados experimentalmente para os tempos de 1 a 60 minutos para os experimentos com estearato de zinco. 118
Figura 55: Gráficos de probabilidade normal de resíduos para o modelo global obtido a partir dos experimentos com estearato de zinco nos tempos de 1 a 60 minutos. 119
Figura 56: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o experimentos com estearato de zinco ... 121
Figura 57: Comparação entre os resultados dos testes preliminares realizados para o sulfato férrico. 123
Figura 58: Efeito da temperatura (T) sobre a conversão da reação de transesterificação com sulfato férrico (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min). 124
Figura 59: Efeito da razão molar (RM) sobre a conversão da reação de transesterificação com sulfato férrico (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min). 125
Figura 60: Efeito da concentração de catalisador (C) sobre a conversão da reação de transesterificação com sulfato férrico (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min). 126
Figura 61: Pontos centrais para o sulfato férrico. 127
Figura 62: Gráfico de valores previstos pelo modelo linear versus observados experimentalmente para o tempo de 60 minutos para os experimentos com sulfato férrico. 128
Figura 63: Gráficos de valores previstos pelo modelo global versus observados experimentalmente para os tempos de 1 a 60 minutos para os experimentos com (a) estearato de zinco e (b) sulfato férrico. 129
Figura 64: Gráficos de probabilidade normal de resíduos para o modelo global obtido a partir dos experimentos com (a) estearato de zinco e (b) sulfato férrico nos tempos de 1 a 60 minutos. 130
Figura 65: Experimentos de reuso do sulfato férrico. 131
Figura 66: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o experimentos com sulfato férrico 134
Figura 67: (a) Aspecto de produto obtido empregando-se etilato de magnésio como catalisador após adição de água para purificação; (b) Aspecto de produto obtido empregando-se etilato de magnésio clorado como catalisador após adição de água para purificação. 136
Figura 68: Efeito da concentração de amberlyst A26OH em diferentes temperaturas. 138
Figura 69: Efeito do emprego de concentrações de amberlyst menores que 2% sobre a conversão. 139
Figura 70: Perfil da curva cinética para o experimento 5.24. 140
Figura 71: Experimentos de reuso para a resina A26OH. 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais gases emitidos pela queima de combustíveis fósseis e seus respectivos problemas ambientais 13
Tabela 2: Principais produtores de biodiesel no mundo 23
Tabela 3: Histórico dos leilões de biodiesel no brasil 29
Tabela 4: Especificações do biodiesel no brasil, europa e estados unidos. 34
Tabela 5: Alteração das emissões comparadas com o petrodiesel. 38
Tabela 6: Características das principais oleaginosas potenciais para produção de biodiesel no Brasil 42
Tabela 7: Características de alguns ácidos graxos comuns. 43
Tabela 8: Composição de ácidos graxos de 15 óleos e gorduras 45
Tabela 9: Compilação de trabalhos que representam avanços cientificos relacionados à produção de biodiesel. 55
Tabela 10: Classificação de catalisadores. 56
Tabela 11: Planejamento fatorial utilizado para esterificação de ácidos graxos com metanol anidro, catalisado por ácido nióbico 73
Tabela 12: Modelos propostos para cinética heterogênea. 75
Tabela 13: Condições reacionais empregadas nos testes preliminares. 82
Tabela 14: Planejamento fatorial do tipo 2^3 para experimentos de transesterificação. 83
Tabela 15: Experimentos realizados com amberlyst A26OH. 84
Tabela 16: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido linoleico. 86
Tabela 17: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido oleico. 87
Tabela 18: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido láurico. 87
Tabela 19: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido palmítico. 87
Tabela 20: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido esteárico. 88
Tabela 21: Parâmetros empiricos normalizados para a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol anidro e ácido nióbico – Tempo de reação 60 minutos. Modelo: 92
Tabela 22: Parâmetros empíricos normalizados para a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol anidro e ácido nióbico como catalisador – Modelo Global 94
Tabela 23: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. linoleico 97
Tabela 24: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. oleico 97
Tabela 25: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. láurico 98
Tabela 26: Valores das constantes k1 k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. palmítico 98
Tabela 27: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. esteárico 98
Tabela 28: Comparações entre valores de k_1 e k_2 obtidos empregando-se metanol e etanol para o ác. láurico 99
Tabela 29: Comparações entre valores de k_1 e k_2 obtidos empregando-se metanol e etanol para o ác. palmítico 100
Tabela 30: Comparações entre valores de k_1 e k_2 obtidos empregando-se metanol e etanol para o ác. esteárico 100
Tabela 31: Resultados dos experimentos com óxido de zinco como catalisador. 108
Tabela 32: Resultados dos testes preliminares com estearato de zinco. 109
Tabela 33: Resultados do planejamento fatorial 2^3 para testes com o estearato de zinco. 111
Tabela 34: Parâmetros empíricos da Eq. 2 para a reação de transesterificação empregando estearato de zinco como catalisador – tempo de reação 60 min.(R^2 = 0,89). 115
Tabela 35: Parâmetros obtidos a partir do modelo global para os experimentos com esterato de zinco. 117
Tabela 36: Resultados dos experimentos realizados empregando-se etanol e estearato de zinco como catalisador. 118

Tabela 37: Valores das constantes k_1, k_2, X_{teo}, X_{exp} e resíduos quadrados para experimentos com estearato de zinco **120**
Tabela 38: Resultados dos testes preliminares com sulfato férrico. **122**
Tabela 39: Resultados do planejamento fatorial 2^3 para testes com o sulfato férrico. **123**
Tabela 40: Parâmetros empíricos da Eq. 2 para a reação de transesterificação empregando sulfato férrico como catalisador – tempo de reação 60 min.(R^2 = 0,84). **127**
Tabela 41: Parâmetros obtidos a partir do modelo global para os experimentos com sulfato férrico. **129**
Tabela 42: Resultados dos experimentos realizados empregando-se etanol e sulfato férrico como catalisador após 1 hora de reação. **130**
Tabela 43: Valores das constantes K_1, K_2, X_{teo}, X_{exp} e resíduos quadrados para experimentos com sulfato férrico **132**
Tabela 44: Resultados dos experimentos com etilatos de magnésio clorado e não-clorado. **135**
Tabela 45: Resultados dos experimentos com a resina amberlyst A26OH com variação de c e t. **137**
Tabela 46: Resultados dos experimentos com a resina amberlyst A26OH variando C,T e RM. **138**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. JUSTIFICATIVA 1
1.2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICO 3
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO 3

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1. ENERGIAS RENOVÁVEIS: CONTEXTO GLOBAL 5
2.1.1. Desenvolvimento humano e consumo energético 6
2.1.2. Bases do atual modelo energético mundial 8
2.1.3. Problemas ambientais 12
2.1.4. Possíveis soluções para os problemas ambientais 18
2.2. BIODIESEL: ASPECTOS GERAIS 18
2.2.1. Definição 19
2.2.2. Contexto histórico 19
2.2.3. Contexto global 21
2.2.4. Contexto Nacional 25
2.2.5. Especificações 33
2.2.6. Aspectos gerais relacionados ao uso do biodiesel 36
2.2.7. Matérias primas 41
2.2.8. Ácidos graxos e propriedades das matérias-primas 42
2.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA 45
2.3.1. Transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino 46
2.3.2. Produção de biodiesel via catálise homogênea em meio ácido 53
2.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA 54
2.4.1. Catalisadores heterogêneos básicos 58
2.4.2. Catalisadores heterogêneos ácidos 59
2.4.2.1. Óxido de zircônio (ZrO_2) 60
2.4.2.2. Óxido de Titânio (TiO_2) 60
2.4.2.3. Zeólitas 61
2.5. CATALISADORES ESTUDADOS 62
2.5.1. Esterificação: 62
2.5.1.1. Ácido Nióbico 62
2.5.2. TRANSESTERIFICAÇÃO 66
2.5.2.1. Óxido de zinco 66
2.5.2.2. Estearato de zinco 67
2.5.2.3. Sufato Férrico 68
2.5.2.4. Amberlyst A26OH e Etilatos de Magnésio Clorado e não Clorado 69

3. MATERIAIS E MÉTODOS 71

3.1. MATERIAIS 71
3.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO 72
3.2.1. Modelagem cinética 74
3.2.2. Modelagem molecular 79
3.3. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO 80
3.3.1. Realização dos experimentos 81
3.3.1.1. Testes preliminares com ZnO, $ZnSt_2$ e $Fe_2(SO_4)_3$ 81
3.3.1.2. Planejamento de experimentos 82
3.3.2. Testes preliminares com os etilatos de magnésio clorado e não clorado 84

3.3.3. Testes preliminares com a resina Amberlyst A26OH *84*
3.3.4. Modelagem Cinética *85*

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO **86**

4.1. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EMPREGANDO-SE ÁCIDO NIÓBICO COMO CATALISADOR **86**
4.1.1. Reação de esterificação e modelagem empírica *86*
4.1.2. Modelagem cinética *96*
4.1.3. Modelagem molecular *106*
4.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA **108**
4.2.1. ZnO como catalisador para transesterificação de óleo de soja *108*
4.2.2. $ZnSt_2$ como catalisador para transesterificação de óleo de soja *109*
4.2.2.1. Modelagem Cinética *119*
4.2.3. $Fe_2(SO_4)_3$ como catalisador para transesterificação de óleo de soja *121*
4.2.4. Etilatos de magnésio clorado e não-clorado *134*
4.2.5. Amberlyst A26OH para transesterificação de óleo de soja *136*

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES **142**

5.1. CONCLUSÕES **142**
5.2. SUGESTÕES **144**

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS **145**

APÊNDICE A **166**

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

O biodiesel vem sendo produzido em escala comercial desde 1992 na Europa e, 2005 no Brasil. O processo que ainda hoje predomina para produção de biodiesel é o processo de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino.

Diante de um histórico de tantos anos, trata-se de um processo já consolidado industrialmente, que possui balanços mássicos e energéticos bem conhecidos, bem como equipamentos e operações bem adaptadas, permitindo produzir biodiesel com qualidade especificada por qualquer uma das normas hoje vigentes ao redor do mundo. Além da viabilidade técnica, a viabilidade econômica deste processo também sem mantém em posição de destaque ainda hoje (ZHANG *et al*, 2010; HELWANI *et al*, 2009).

Tanto quanto seus benefícios, as desvantagens deste processo também são amplamente conhecidas. Além das restrições quanto à qualidade dos óleos ou gorduras a serem utilizados neste processo tais como, baixas acidez e umidade, o fato da reação ser conduzida via catálise em meio homogêneo confere um elevado grau de complexidade ao processo de purificação do produto final, etapa imprescindível para o aumento tanto do rendimento da reação quanto do valor agregado de co-produtos como a glicerina, reduzindo os impactos ambientais a ele relacionados (MA e HANNA, 1999). Ainda assim, a glicerina, por exemplo, mesmo após complexo processo de purificação realizado na grande maioria das fábricas, apresenta um elevado teor de impurezas de difícil remoção (BERRIOS e SKELTON, 2008).

Neste contexto, diversos estudos (Seção 2) têm demonstrado que catalisadores heterogêneos apresentam grande potencial de viabilizar a produção de biodiesel através de processos mais limpos e eficientes que os processos que empregam catalisadores homogêneos, uma vez que os produtos finais não necessitam de serem submetidos a complexos processos de purificação para remoção de resíduos de catalisador. Isso ocorre porque na catálise homogênea, os reagentes, catalisador e os ésteres estão todos contidos em uma fase liquida cujo resultado final é uma complexa mistura liquido-liquido de difícil separação. Adicionalmente, além da reação de transesterificação, catalisadores homogêneos comumente utilizados neste tipo de

reação tais como hidróxidos ou metóxidos de sódio ou potássio também catalisam a reação de saponificação com a inevitável formação de sabões de ácidos graxos, que acrescentam um maior grau de dificuldade a este processo de purificação. Neste sentido, a catálise heterogênea apresenta a vantagem adicional, na grande maioria dos casos, de não proporcionar a formação de sabões, o que agrega ainda maior grau de pureza aos produtos finais.

Além de óleos vegetais e gorduras, que como mencionado acima, devem apresentar baixos índices de umidade e acidez para produção de biodiesel pela reação de transesterificação via catálise homogênea, alguns catalisadores heterogêneos, como o ácido nióbico, viabilizam a conversão de óleos residuais ácidos em biodiesel através da reação de esterificação. Estes óleos apresentam valores de mercado tipicamente muito inferiores aos valores praticados para óleos e gorduras de baixa acidez, o que certamente pode impactar de forma positiva nos custos de produção de biodiesel (ZHANG *et al*, 2003; ABOISSA, 2010; HAAS *et al*, 2006). Neste caso, a idéia seria a utilização de catalisadores heterogêneos para a pré-esterificação de óleos e gorduras ácidos. Normalmente ácido sulfúrico é empregado nessa etapa. Esse procedimento não é adequado pois exige uma etapa de remoção (neutralização) do catalisador após a reação. Além disso, traços de enxofre permanecem no combustível o que não é aconselhável por problemas de emissões de SO_x durante a combustão (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009). Após essa etapa o produto seria transesterificado também por catálise heterogênea.

Desde que a Lei 11.097 de 2005, que define a produção e utilização do biodiesel no Brasil, entrou em vigor, o mercado brasileiro assiste a uma franca expansão deste seguimento, que em menos de 5 anos passou a ocupar a posição de 4° maior produtor mundial de biodiesel, em um ranking composto por mais de 20 países, muitos deles tendo adotado o uso deste biocombustível no início da década de 90.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta como foco principal, colaborar para o desenvolvimento de processos de obtenção deste biocombustível que sejam mais limpos e eficientes, ao mesmo tempo que viabilizem o processamento de óleos atualmente considerados residuais por não apresentarem parâmetros de qualidade necessários ao processamento pelas rotas tecnológicas atualmente disseminadas, ou seja, transesterificação via catálise em meio homogêneo.

1.2. Objetivos geral e específico

O objetivo geral do presente trabalho foi de colaborar para o desenvolvimento de processos de produção de biodiesel via catálise heterogênea aplicados à esterificação de óleos ácidos e transesterificação de óleos vegetais de baixa acidez.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Empregando-se metodologia de planejamento estatístico de experimentos:
    - Estudar o comportamento do ácido nióbico na catálise de ácidos graxos de diferentes propriedades físico químicas;
    - Estudar o comportamento do ZnO, $Fe_2(SO_4)_3$, $ZnSt_2$, A26OH, etilatos de magnésio clorado e não clorado como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja refinado;
- Realizar estudo dos efeitos das principais variáveis (razão molar álcool: ácido graxo/óleo vegetal, percentual de catalisador e temperatura) sobre a conversão da reação tanto para experimentos de esterificação quanto de transesterificação;
- Realizar modelagens empírica e cinética dos dados buscando correlacionar a conversão com as principais variáveis das reações;
- Realizar estudos teóricos das reações de esterificação, baseados em métodos quânticos aplicados à teoria dos orbitais moleculares para comparação dos dados de reatividade obtidos teoricamente com dados obtidos experimentalmente para cada um dos ácidos graxos testados;
- Estudar a possibilidade de reutilização dos catalisadores estudados;

1.3. Estrutura do trabalho

Este trabalho é composto por seis capítulos, sumarizados a seguir:

- O Capitulo 1: apresenta a motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho, dada a necessidade de desenvolvimento de rotas tecnológicas de produção de biodiesel que sejam mais eficientes e ambientalmente corretas;

- Capítulo 2: Este capítulo é iniciado com com uma breve discussão a respeito das energias renováveis em um contexto global e é finalizado com uma revisão bibliográfica acerca dos processos de produção de biodiesel;

- Capítulo 3: Relaciona e descreve os materiais e as metodologias utilizadas para realização das reações de transesterificação empregando catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel;

- Capítulo 4: Corresponde à apresentação e avaliação dos resultados obtidos conforme metodologias previamente definidas e à realização de novos experimentos frente aos resultados observados com a evolução do trabalho;

- Capítulo 5: Apresenta as conclusões gerais obtidas, além de sugestões para futuros trabalhos que possam levar a um conhecimento cada vez maior do assunto;

- Capítulo 6: Corresponde à seção de referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Energias renováveis: Contexto global

Por diversos momentos da história, oscilações nos preços do petróleo, foram os principais responsáveis por motivarem ou não interesses de diferentes seguimentos da sociedade por fontes renováveis de energia. Nos últimos anos, independente destas oscilações, este interesse tem se mostrado consolidado, sendo visto por muitos países como uma questão estratégica para a manutenção do desenvolvimento e segurança nacional. Aliados a estes fatores, a lembrança constante de que combustíveis de origem fóssil representam uma fonte finita de energia e que seu uso ao longo de muitos anos tem acarretado graves impactos ambientais reforçam ainda mais a necessidade de desenvolvimento de tecnologias limpas, que sejam viáveis técnica e economicamente.

Como conseqüência direta do crescimento populacional e desenvolvimento das sociedades promovendo maior acessibilidade a bens de consumo, a demanda energética global também tem crescido de forma acentuada. Neste contexto, o mundo ainda é fortemente dependente de fontes fósseis de energia, tais como; óleo, gás e carvão que juntos, suprem cerca de 80% da demanda global energética, enquanto que energias renováveis e nuclear, contribuem com apenas 13,5% e 6,5% desta demanda, respectivamente (MUNEERR e ASIF, 2007).

Os problemas relacionados ao suprimento e uso destas enormes quantidades de combustíveis de origem fóssil não estão relacionados somente com o aquecimento global, mas como também às chuvas ácidas, destruição da camada de ozônio, destruição de florestas e poluição do ar. Como esperado, tudo isso, apresenta impactos diretos sobre a vida dos seres humanos na terra. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (*World Health Statistics*, 2009), cerca de 160 mil pessoas morrem a cada ano vítimas de efeitos negativos das mudanças climáticas, podendo este número dobrar até 2020. Estes efeitos negativos variam desde a malária, mal nutrição e diarréia decorrentes de enchentes, a secas e aumento das temperaturas acima médias globais afetando de forma significativa atividades agrícolas dentre outros (GNANSOUNOUU *et al*, 2009).

Dessa forma, fica evidente que a base do atual modelo energético mundial necessita de mudanças. O desenvolvimento e viabilização de energias renováveis tais como a solar, eólica,

biomassa e geotérmica são a alternativa para a inversão deste quadro depreciativo, possibilitando a manutenção do crescimento mundial de forma sustentável e segura que, além dos benefícios ao meio ambiente, correspondem a fontes energéticas abundantes, inesgotáveis e amplamente disponíveis.

2.1.1. Desenvolvimento humano e consumo energético

A energia é uma das mais básicas necessidades humanas. Pode-se dizer que o atual estágio de desenvolvimento foi alcançado somente graças a um extensivo e eficiente uso de várias formas de energia disponíveis na natureza, viabilizando o aprimoramento cada vez maior da engenhosidade humana e crescimento econômico. Nos dias de hoje nossa dependência energética está intimamente associada à produção de bens manufaturados, saúde, segurança, educação, suprimento de água e telecomunicações.

Atualmente observam-se taxas de crescimento populacional da ordem de 100 milhões de pessoas ao ano. Neste ritmo, estima-se que a população mundial que hoje está na casa dos 6,8 bilhões de pessoas, poderá atingir a marca de 10 bilhões até o 2050 (LLOYD, 2009).

Segundo o último Relatório de Desenvolvimento Humano (WATKINS, 2007/2008), a média global de consumo energético em toneladas de petróleo por pessoa foi de cerca 1,7 toneladas em 2004. Conforme dados deste relatório apresentados na Figura 1, o consumo per capita na América do Norte, por exemplo, é cerca de 18 vezes maior que na África e, 4 vezes maior que a média mundial.

Quando os níveis de consumo de energia elétrica também são comparados, novamente os países ricos e em especial a América do Norte, despontam como os maiores consumidores de energia no mundo. Estima-se que, de acordo com o nível de desenvolvimento o consumo de energia elétrica de um país pode variar de 500 W a 11,4 kW (EUA) per capita (WRI – *World Resources Institute*, 2006). Sendo assim, os Estados Unidos, com uma população que corresponde a cerca de 4,6% da população mundial, utilizam cerca de 24% de toda a energia produzida no planeta, o que representa um consumo de energia elétrica por pessoa cerca de 20 vezes maior que na maioria dos países em desenvolvimento.

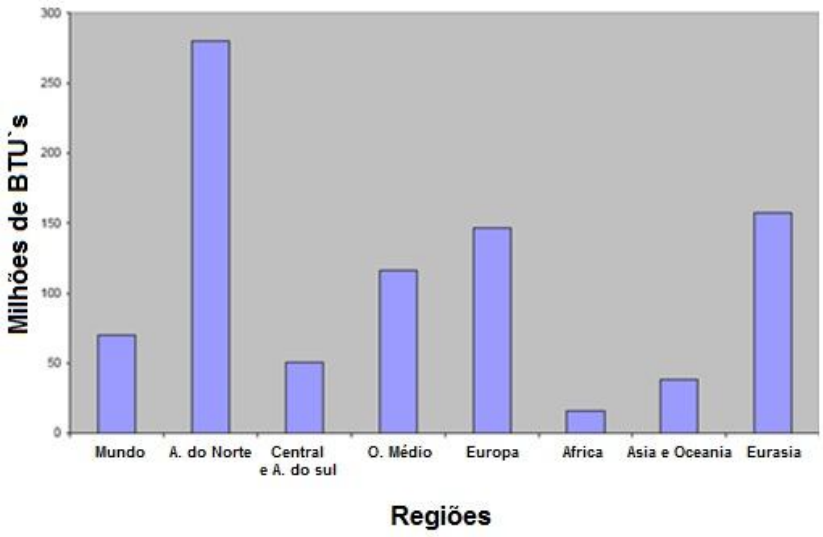


Figura 1: Comparativo de consumo energético observado em 2004 (WATKINS, 2007/2008).

Uma conseqüência dessa distribuição desigual de energia é que hoje, há quase 1,6 bilhões de pessoas vivendo em países em desenvolvimento e de economias emergentes (quase um quarto da população mundial) não tem acesso a eletricidade e, cerca de 2,5 bilhões de pessoas no mundo, fazem uso da forma mais antiga de energia que se conhece, que é o emprego de biomassa como lenha para o preparo de alimentos e aquecimento em regiões mais frias (LLOYD, 2009).

O Conselho Mundial de Energia (WEC – *World Energy Council*, 2008) estima que, se o consumo energético continuar a aumentar nas taxas de hoje, em 2020 a demanda mundial de energia será 50-80% maior que os níveis encontrados em 1990. De acordo com relatório recente do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE – *Department of Enerfy/ U.S.*, 2009), o consumo mundial de energia elétrica que hoje está estimado em 22 bilhões de kWh por ano, poderá chegar a 53 bilhões de kWh até 2020. Todo este aumento previsto no consumo energético mundial poderá sobrecarregar a infraestrutura de abastecimento e acarretar em potenciais danos ao meio ambiente com a emissão de gases de efeito estufa como CO, CO_2, SO_2 e NO_x. Estima-se que para produzir os atuais 22 bilhões de $kWh.ano^{-1}$ são emitidos cerca de 6.6 bilhões toneladas de carbono, que contribuem diretamente para o aumento do efeito estufa, sendo que aproximadamente 80% deste montante é atribuído à queima de combustíveis fósseis (OMER, 2008).

2.1.2. Bases do atual modelo energético mundial

De acordo com dados estatísticos recentemente publicados pela Agência Internacional de Energia (IEA – *International Energy Agency*, 2008) cerca de 80% da demanda global energética é suprida por fontes fósseis de energia. Através da Figura 2, observa-se que em 1973 a participação de fontes fósseis de energia era da ordem de 86% e, em 2006, passados mais de 20 anos, sua participação ainda se mantém superior a 80%.

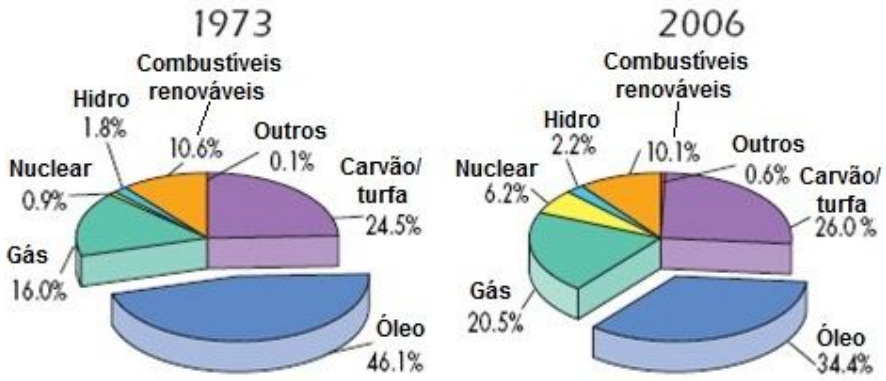


Figura 2: Comparativo entre as matrizes energéticas globais em 1973 e 2006 (IEA, 2008).

Quando o consumo de energias renováveis para estes dois períodos são comparados, observa-se que sua participação de manteve praticamente estável, com redução de cerca 0,5% comparando-se os dados de 1973 e 2006.

Apesar da demanda por fontes fósseis aparentemente ter sofrido um pequeno declínio, em 1976 a fatia que representa esta fonte de energia (86%) correspondia a 5.296 Mtoe, ao passo que a em 2006, apesar desta fatia representar 80% do todo, correspondeu a 9.392 Mtoe, ou seja, um aumento de cerca de 43% no demanda por fontes fósseis de energia.

O mesmo pode ser observado para as fontes renováveis de energia, cuja fatia representativa de 1973 (10,6%) representou um consumo de cerca de 648 Mtoe, enquanto que esta fatia referente a 2006 (10,1%) representou um consumo de cerca de 1.186 Mtoe, um aumento de cerca de 45% na demanda por esta fonte de energia.

Por fim, é interessante traçar um paralelo com o crescimento populacional nestes dois cenários, de forma que em 1976 tínhamos uma população de 4 bilhões de pessoas, e em 2006

esta população já havia alcançado a marca dos 6,5 bilhões, um acréscimo de 38%, sendo que neste mesmo período observamos um acréscimo no consumo energético mundial da ordem de 47% (IEA, 2008).

Com a recente alta do petróleo atingindo seu pico máximo em meados de 2008, quando o preço do barril passou dos 140 dólares (Fig 3), novamente a busca por fontes alternativas de energia que possibilitem um suprimento seguro e acessível voltou a dominar a agenda política da grande maioria dos países ao redor do mundo, no entanto, com intensidade maior que a observada na crise do petróleo ocorrida nas décadas de 70 e 80 (Fig. 4).

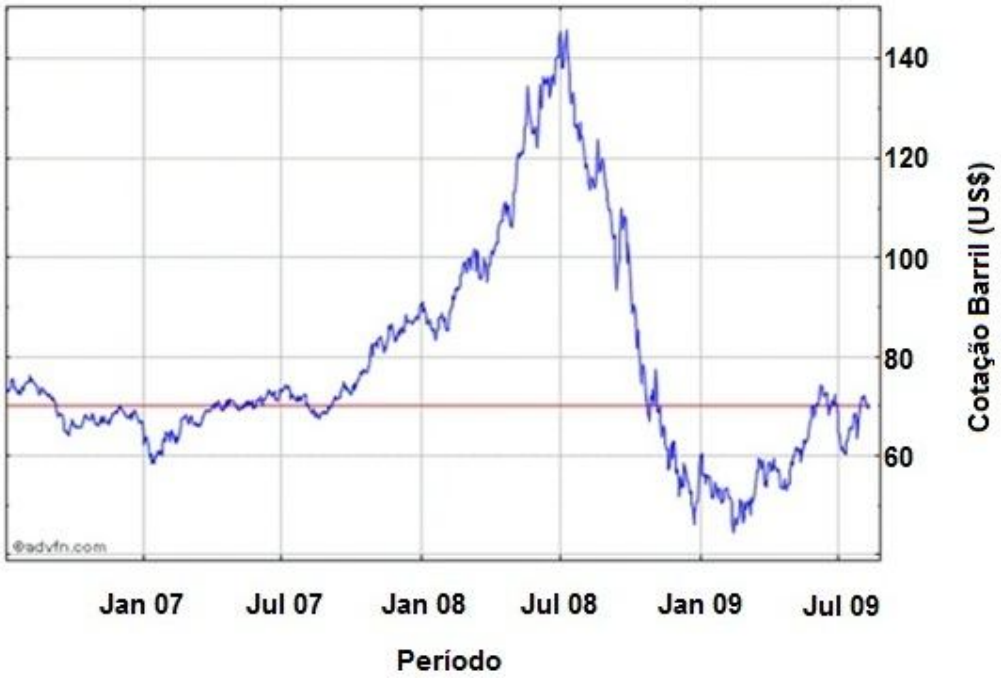


Figura 3: Cotação barril de petróleo de jul/07 a jul/09, Bolsa NYMEX - New York Mercantile Exchange (ADVFN, 2009).

Oscilações no preço do petróleo sempre motivaram uma série de estudos e opiniões acerca do futuro do suprimento desta fonte de energia. Argumentos mais pessimistas, afirmam que a produção de petróleo já se encontra ou está muito próxima de entrar em declínio e subseqüente término, conforme a Teoria do Pico de Hubbert, ilustrada através da Figura 5 (DEFFEYES, 2005 e CAMPBELL, 2003; LLOYD, 2009). Já os mais otimistas, se dividem

em opiniões que variam de 10 a 40 anos para que este pico seja alcançado (DORIAN, 2006. LLOYD, 2009). No entanto, nos últimos anos, mesmo os mais otimistas como a IEA tem apresentado opiniões mais conservadoras (IEA, 2008).

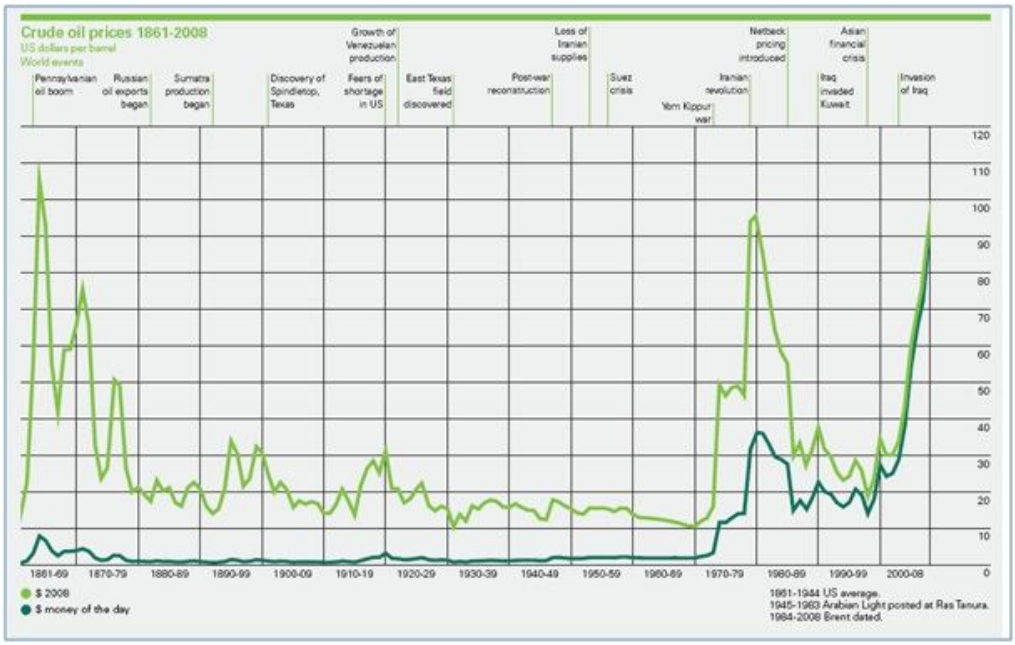


Figura 4: Oscilações nas cotações do petróleo entre os anos de 1861 e 2008 (BP PETROLEUM, 2009).

O carvão mineral, que alavancou a revolução industrial, atualmente é a fonte de energia fóssil mais abundante na terra, atendendo hoje a cerca de 26% da demanda global energética (Fig 2). No ritmo de consumo atual, alguns estudos estimam que haverá carvão por mais cerca de 150 anos (HEINBERG, 2008). Infelizmente, muitos destes estudos não levaram em conta o atual ritmo de crescimento e consumo de países emergentes como China e India. Acredita-se que até no máximo 2020 a China seja a maior potência econômica mundial, ultrapassando os Estados Unidos e, tendo a India como terceiro colocado neste ranking. Frente ao consumo mundial observado em 2004, estima-se que somente a China e a India terão um acréscimo de 72% no consumo de carvão até 2030 (EIA, 2007; EWG – *Energy Watch Group*, 2007).

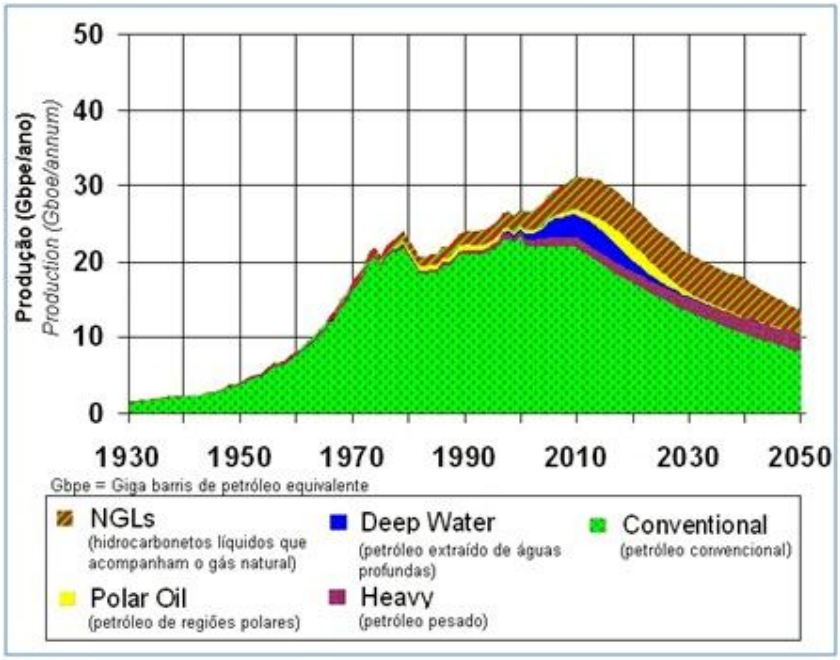


Figura 5: Pico de hubbert (WIKIPEDIA, 2009)

Seguindo as mesmas tendências apresentadas acima, estima-se que o pico de produção de gás natural também esteja muito próximo. Esta conclusão é embasada no fato que principalmente a América do Norte (maior consumidor de gás natural do mundo), Russia e Europa já estão passando por problemas de fornecimento (BLISS, 2005). Paradoxalmente, a demanda mundial por gás natural deve aumentar de 100 trilhões de pés cúbicos em 2004 para 163 trilhões de pés cúbicos até 2030 (EIA, 2007b)

A energia nuclear é uma das principais fontes de energia dos países desenvolvidos, contribuindo com cerca de 6,2% (2006) da demanda global, um acréscimo de cerca de 5 pontos percentuais quando comparado com o consumo registrado em 1976 (Fig 4). Em grande parte, este significativo aumento se deve ao fato de que este tipo de energia vem sendo utilizada como o principal substituinte do carvão mineral para produção de energia elétrica (MUNEER, 2007). A menos que o número de reatores nucleares comece a se disseminar pelo mundo ao longo dos próximos anos, estima-se que nos níveis atuais de consumo, ainda haja urânio para cerca de 100 anos (NEA - *Nuclear Energy Agency*, 2005-2009).

Diante dos cenários apresentados acima, estando próximo ou não o pico de produção de cada uma destas fontes de energia, todas estas previsões levam a uma mesma conclusão; A demanda global energética deverá aumentar de forma significativa ao longo dos próximos anos. Por outro lado, as previsões de exaustão destas fontes de energia, mesmo que em períodos diferenciados, reforça a necessidade de se aumentar a participação de fontes alternativas de energia na matriz energética mundial, necessidade legitimamente reforçada pelos conhecidos danos que a queima de combustíveis fósseis traz ao meio ambiente.

2.1.3. Problemas ambientais

Os problemas ambientais decorrentes do uso indiscriminado de fontes fósseis de combustíveis há cerca de duas décadas já são percebidos por toda a biosfera sob a forma gases de efeito estufa, redução da camada de ozônio, e emissão de gases poluentes e microbiologicamente nocivos, que trazem conseqüências globais, como alteração de clima, elevação do nível do mar, aumento de radiações ultravioletas, contaminação de águas superficiais e subterrâneas, perdas de solo ou erosão, aumento de áreas de deserto, redução da cobertura vegetal pelo desmatamento, redução da diversidade biológica animal e vegetal, dentre outros (Tabela 1).

Conforme dados apresentados na Tabela 1, os principais causadores das chamadas chuvas ácidas são o NO_x e SO_x. Estes gases ao reagirem com a água presente na atmosfera geram os ácidos sulfúrico e nítrico que, ao cairem na superfície da terra sob forma de chuva, podem alterar a composição química do solo e das águas, destruir florestas e lavouras, bem como, atacar estruturas metálicas e edificações. Pesquisas recentes mostram que cerca de 35% dos ecossistemas europeus já estão seriamente alterados por conta das chuvas ácidas e, cerca de 50% das florestas da Alemanha e da Holanda encontram-se destruídas. Nos Estados Unidos, onde as usinas termoelétricas são responsáveis por quase 65% do dióxido de enxofre lançado na atmosfera, o solo dos Montes Apalaches apresenta uma acidez dez vezes maior que o das áreas vizinhas, de menor altitude, e cerca de cem vezes maior que a das regiões onde não há este tipo de poluição.

A camada de ozônio está presente na estratosfera, a cerca de 12 a 25 km de altitude e, atua como um protetor natural de radiações ultravioleta (240 – 320 nm) e infravermelho. A destruição da camada de ozônio, que é atribuída à emissão de CFC`s, halocarbonetos

(compostos orgânicos clorados e bromados) e NO_x, está associada ao câncer de pele, problemas oculares, dentre outros.

Tabela 1: Principais gases emitidos pela queima de combustíveis fósseis e seus respectivos problemas ambientais (Adaptado de OMER, 2008).

Danos	**Manifestação**	**Soluções**
NO_X, SO_X	Irritante	Diminuição nas emissões de NO_X
	Chuvas ácidas (Danos à agricultura e pesca)	Combustíveis com baixos teores de enxofre
	Aquecimento global	Isolamento térmico
CO_2	Aumento dos níveis dos oceanos	Regeneração de capor
	Seca e tempestades	
Destruição da camada de ozônio	Aumento da incidência de raios UV	Inibição do uso de emissores de CFC`s ou HCFC`s
	Cancer de pele	
	Danos à agricultura	

Dessa forma, fica evidente que a química da atmosfera vem sendo severamente alterada pelo lançamento de milhões de toneladas de poluentes. Enquanto alguns compostos provocam chuvas ácidas, outros corroem a camada protetora de ozônio. No entanto, a atividade mais prejudicial parece ser a vasta emissão dos chamados gases de efeito estufa. Apesar de na maior parte das vezes o CO_2 estar associado solitariamente às causas deste problema, estima-se que ele seja responsável por cerca de 70% desta interferência antropogênica, sendo os 30% restantes (IPCC, 2007), associados a diversos gases como CH_4, CFC`s, halocarbonetos, N_2O, ozônio e peroxiacetilnitrato, ambos produzidos predominantemente por atividades industriais, resultando em um aumento das temperaturas médias do planeta (Fig. 6).

Em fevereiro de 2007 o IPCC divulgou os resultados do seu Quarto Relatório de Avaliação das Mudanças Climáticas do planeta, chamado IPCC-AR4. Os resultados alertam para um aumento médio das temperaturas entre 1,8^{o}C e 4,0^{o}C até 2100. Esse aumento pode ser ainda maior (6,4^{o}C) se a população e a economia continuarem crescendo rapidamente e se for mantido o consumo intenso de combustíveis fósseis. Entretanto, a estimativa mais confiável fala em um aumento médio de 3,0 ^{o}C, assumindo que os níveis de dióxido de carbono se estabilizem em 45% acima da taxa atual. Aponta também, com mais de 90% de

confiabilidade, que a maior parte do aumento de temperatura observado nos últimos 50 anos foi provocada por atividades humanas.

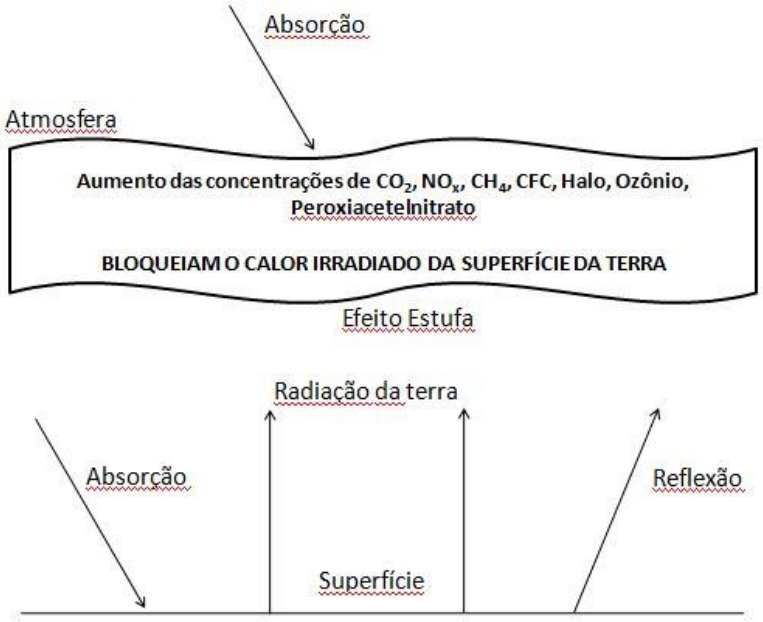


Figura 6: Representação esquemática do efeito estufa (DINCER, 2000).

A concentração atmosférica de dióxido de CO_2, CH_4 e N_2O tem aumentando significativamente como resultado das atividades humanas desde 1750. Esse aumento se deve principalmente à queima de combustíveis fósseis e mudanças de uso na terra, enquanto o metano e o óxido nitroso são principalmente devido às atividades agrícolas (AVILA, 2007).

O CO_2 é o mais importante gás de efeito estufa provocado pelas atividades humanas. A concentração desse gás na atmosfera vem aumentando nos últimos 650.000 anos, de 180 ppm para 300 ppm, respectivamente. Entretanto, houve um aumento mais pronunciado desde a era pré-industrial, passando de 280 ppm para 379 ppm em 2005, sendo que na última década, entre 1995 e 2005, houve a maior taxa de aumento (AVILA, 2007).

É muito provável que o aumento da concentração do metano na atmosfera se deva às atividades antrópicas, principalmente à agricultura e ao uso de combustíveis fósseis. Sua concentração passou de 715 ppb na era pré-industrial para 1.732 ppb no início da década de 90 e 1.774 ppb em 2005. Sua taxa de crescimento declinou na última década, mantendo-se

praticamente constante até 2005. E por último, o óxido nitroso, que também teve aumento em sua concentração na atmosfera, principalmente devido a agricultura: passou de 270 ppb na era pré-industrial para 310 em 2005, mantendo-se praticamente constante desde 1980 (ALLEY, 2007).

Considerando a temperatura média global da superfície da Terra e dos oceanos no período desde 1850, os dez anos mais quentes da história estão no período de 1995 a 2006. A taxa de aumento entre 1850 e 1899 foi 0,57ºC, enquanto que entre 2001 e 2005 essa taxa passou para 0,95ºC, correspondendo a um aumento médio no período de 0,76ºC (NAE – Núcleo de Assuntos Estratégicos, 2005a).

Análises das características dos oceanos têm comprovado as mudanças no clima ao longo dos anos. Entre elas destacam-se mudanças na temperatura do gelo do Ártico, mudanças na distribuição das precipitações, salinidade dos oceanos, mudanças nos padrões de ventos e eventos extremos do clima, como secas, intensas precipitações, ondas de calor e intensidade dos ciclones tropicais (AVILA, 2007).

O aquecimento dos oceanos e da atmosfera, juntamente com o derretimento das geleiras, leva à conclusão de que é muito pouco provável que as mudanças climáticas globais dos últimos 50 anos possam ser explicadas sem o componente antrópico e evidentemente que não é devido somente às causas naturais.

A contínua emissão de gases de efeito estufa poderia causar um aquecimento e induzir muitas mudanças no sistema climático global durante o século XXI. As estimativas mais prováveis de aumento da temperatura da superfície consideram os cenários extremos de altas emissões (A2) e de baixas emissões (B2), que foram usadas para o Terceiro Relatório. Somente as análises de extremos de clima usam as projeções geradas que fazem parte do Quarto relatório. A estimativa mais otimista (B1) indica um aumento de 1,8ºC e a mais pessimista (A1F1) indica um aumento de 4ºC (Figura 7).

Na Figura 7, as linhas sólidas são médias globais do aquecimento da superfície produzidas por vários modelos (relativas a 1980-99) para os cenários A2, A1B e B1, mostradas como continuações das simulações do século XX. O sombreamento denota a faixa de mais/menos um desvio-padrão para as médias anuais individuais dos modelos. A linha alaranjada representa o experimento em que as concentrações foram mantidas constantes nos valores do

ano 2000. As colunas cinzas à direita indicam a melhor estimativa (linha sólida dentro de cada coluna) e a faixa provável avaliada para os seis cenários do Relatório Especial sobre Cenários de Emissões (RECE) – IPCC 2000. A avaliação da melhor estimativa e das faixas prováveis nas colunas cinzas compreende os Modelos de Circulação Geral da Atmosfera-Oceano (AOGCMs) na parte esquerda da Figura, bem como os resultados de uma hierarquia de modelos independentes e restrições das observações.

Evidências observacionais dos continentes e dos oceanos mostram que muitos sistemas naturais têm sido afetados pelas mudanças climáticas regionais, principalmente o aumento de temperatura. Existem indicadores preliminares de que alguns sistemas humanos já têm sido afetados por secas e enchentes. Os sistemas biológicos são vulneráveis a mudanças climáticas e alguns serão prejudicados irreversivelmente.

O Sumário Executivo dos estudos observacionais de variabilidade climática e de modelagem global e regional de cenários futuros de mudança de clima para o Brasil e para a América do Sul, divulgado pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC /INPE), em colaboração com o Departamento de Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (USP/IAG) e com a Fundação Brasileira de Desenvolvimento Sustentável (FBDS), apresenta as projeções médias para o Brasil, levando em consideração os resultados dos modelos A2 e B2.

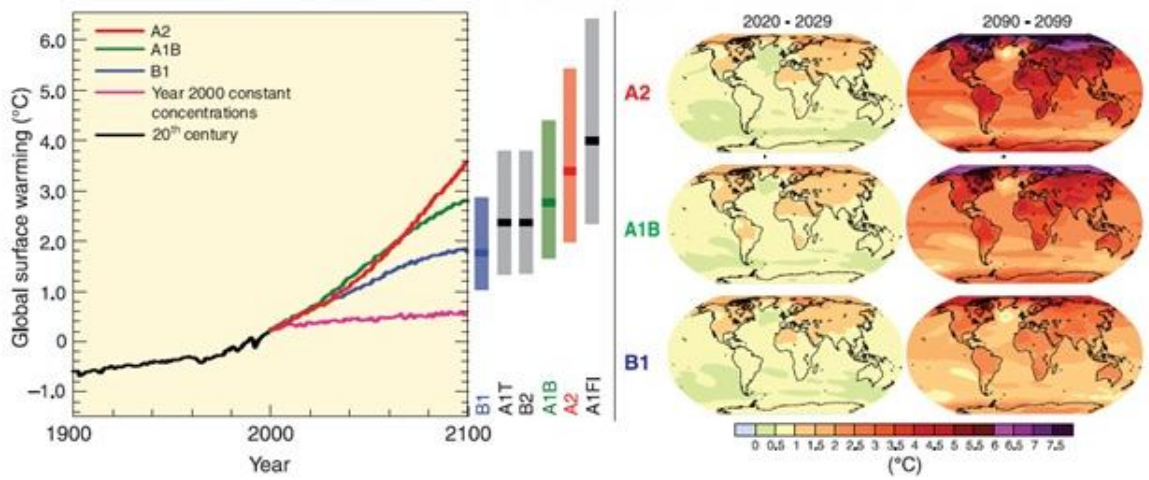


Figura 7: Estimativas do aumento da temperatura global (IPCC, 2007).

Segundo esse relatório, entre 2071 e 2100 a temperatura pode variar entre 4 e 8ºC na Amazônia, para o cenário A2, e 3 e 5ºC para o cenário B2, com grande variabilidade espacial. Para a região Nordeste o aquecimento pode chegar a 4ºC no cenário pessimista A2 e de 2 a 3ºC no cenário otimista B2. No cenário A2 o aquecimento no Centro-Oeste e Sudeste pode variar entre 4 e 6ºC, enquanto que o cenário B2 apresenta valores entre 2 e 3ºC. No Sul o cenário A2 sugere aquecimento da ordem de 3 a 4ºC no cenário A2 e entre 2 e 3ºC no cenário B2. Ainda que o aquecimento seja maior na região tropical da América do Sul para os vários modelos regionais utilizados, as projeções destes modelos diferem sobre onde se dá o maior aquecimento (acima de 8ºC): na Amazônia Oriental ou na Amazônia Ocidental, dependendo do modelo regional utilizado (MARENGO *et al*., 2007).

As comunidades pobres podem ser especialmente vulneráveis, em particular aquelas concentradas em áreas de alto risco. Elas costumam ter capacidades de adaptação mais limitadas e são mais dependentes dos recursos sensíveis ao clima, como a oferta local de água e alimento. Nos locais em que os eventos climáticos extremos se tornarem mais intensos e/ou mais freqüentes, os custos econômicos e sociais desses eventos aumentarão e esses aumentos serão substanciais nas áreas afetadas mais diretamente.

Estudos confirmam que a África é um dos continentes mais vulneráveis à variabilidade e à mudança do clima, por causa das múltiplas tensões e da baixa capacidade de adaptação. Um pouco de adaptação à variabilidade climática atual está ocorrendo, contudo pode não ser suficiente para as futuras mudanças climáticas.

Essas mudanças poderão afetar o desenvolvimento sustentável da maior parte dos países em desenvolvimento da Ásia, uma vez que se somam às pressões sobre os recursos naturais e meio ambiente, associadas à rápida urbanização, industrialização e desenvolvimento econômico. A disponibilidade de água doce no centro, sul, leste e sudeste da Ásia, especialmente em grandes bacias de rios, poderá diminuir.

As projeções para o Brasil são consistentes e, em relação à precipitação, a região que apresenta maior confiança nas projeções de clima futuro para 2071-2100 é a Nordeste. O semi-árido nordestino poderá, num clima mais quente no futuro, transformar-se em região árida. Isto pode afetar a agricultura de subsistência regional, obrigando as populações a migrarem, gerando ondas de “refugiados do clima”.

2.1.4. Possíveis soluções para os problemas ambientais

Abaixo são apresentadas algumas potenciais soluções para os atuais problemas ambientais associados à emissão de poluentes nocivos (DINCER, 2000):

- Desenvolvimento de tecnologias de produção de energias renováveis;
- Conservação de energia (uso eficiente da energia);
- Co-geração para aproveitamento de resíduos;
- Desenvolvimento de tecnologias eficientes para estocagem de energia;
- Otimização dos meios de transporte;
- Desenvolvimento de tecnologias flexíveis a exemplo dos motores flex-fluel, que permitam o emprego de combustíveis fósseis e formas de energias ambientalmente corretas já consolidadas como o etanol no Brasil, ou outras alternativas que ainda estejam em fase de desenvolvimento;
- Desenvolvimento de tecnologias que viabilizem uma queima mais limpa e eficiente de carvão mineral;
- Reciclagem;
- Políticas de fomento;
- Apoio a projetos de reflorestamento ou que se enquadrem neste perfil, como o caso da palma;
- Substituição de materiais;
- Melhorias nos sistemas de transporte público;
- Mudanças nos estilos de vida;
- Apoio a programas de conscientização pública;

O tema do presente trabalho está inserido dentro do primeiro item apresentado acima; desenvolvimento de tecnologias de produção de energias renováveis. Neste campo, existe uma série de tecnologias a serem desenvolvidas, tais como, as energias geotérmica, eólica, solar, das marés, hidrogênio e, por fim, o uso da biomassa como fonte de energia renovável, que é o assunto desta tese, mais especificamente, produção de biodiesel a partir de óleos ou gorduras via catálise heterogênea, assunto que será abordado nas páginas a seguir.

2.2. Biodiesel: Aspectos gerais

2.2.1. Definição

Antes da abertura desta seção, é importante ter em mente o claro conceito do que é biodiesel. Hoje em menor grau, mas principalmente em 2005, quando o biodiesel foi efetivamente acolhido pela legislação brasileira e alguns meses subseqüentes a este acontecimento, houve muita confusão acerca do que realmente é este produto. O biodiesel chegou a ser confundido com etanol, óleos vegetais *in natura*, produtos de craqueamento catalítico de óleos, gorduras e/ou biomassa e, mais recentemente, com o H-Bio. Pois bem, o que é biodiesel?

Segundo a Resolução n° 7 de 19 de março de 2008, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o biodiesel (B100) é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

2.2.2. Contexto histórico

Em 23 de fevereiro de 1892, o engenheiro alemão Rudolph Christian Karl Diesel obteve a patente para o seu motor de auto-ignição. Em 10 de agosto de 1897, na cidade de Augsburg, Alemanha, Rudolph Diesel colocou em funcionamento o primeiro modelo do motor a diesel (TAPANES, 2008), sem sombra de dúvidas, um grande marco tanto para as indústrias automobilística e petroquímica. As primeiras unidades destes motores eram de injeção indireta, razão pela qual, podiam ser alimentados por petróleo filtrado ou óleos vegetais *in natura*.

Por volta de 1911 e 1912 Rudolf Diesel fez a famosa afirmação: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode aparecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo, irão se tornar tão importantes quando o petróleo e o carvão são atualmente.”

A partir daí, o motor diesel passou por incontáveis evoluções, sempre tendo como principal fonte de energia o diesel de petróleo, combustível que também sofreu inúmeras modificações quando comparado ao diesel que era produzido no século XX.

Há relatos na literatura de que na década de 40, óleos vegetais foram amplamente utilizados em algumas colônias da Europa, sobretudo na África, em regiões extremamente precárias e de difícil acesso (KNOTHE *et al*, 2005).

Óleos vegetais também foram muito utilizados como combustíveis de emergência em situações de crise, escassez ou cortes no fornecimento de petróleo durante a segunda guerra mundial. Há relatos de que o Brasil, por exemplo, chegou a proibir a exportação de óleo de algodão porque este óleo poderia substituir o óleo diesel frente a alguma necessidade estratégica (KNOTHE *et al*, 2005).

Apesar destes usos esparsos de óleos e gorduras vegetais ou animais como combustíveis para motores do ciclo diesel ao longo da história, a previsão de Rudolph somente passou a tornar-se realidade por volta das décadas de 70 e 80, com a crise mundial do petróleo (Fig. 4), quando o interesse por fontes alternativas de energia insurgiu como possível solução para a crise que se vivia na época, período no qual óleos vegetais e gorduras animais passaram a ser investigados mais intensamente para produção de biodiesel.

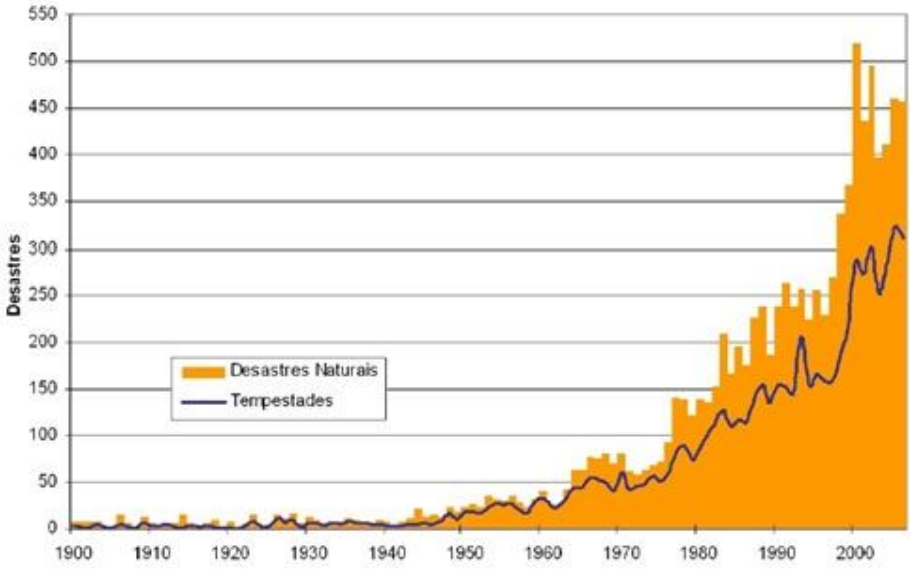


Figura 8: Média de desastres naturais ocorridos na década de 70 à 90 (MARCELINO, 2007).

Apesar deste interesse pelo biodiesel ter sofrido um considerável declínio após a nova queda nos preços do petróleo ocorrida no final da década de 80 e no decorrer da década de 90, com o

preço do barril do petróleo se restabelecendo abaixo da linha dos U$ 40,00, outros movimentos começaram a ganhar força neste período. Os problemas ambientais principalmente advindos da queima de combustíveis fósseis passaram a ser sentidos em diversas partes do planeta com maior intensidade a partir da década de 90. Conforme dados do INPE, apresentados na Figura abaixo, a média de desastres naturais ocorridos na década de 70 foi de 90 eventos, saltando para mais de 260 eventos na década de 90 (MARCELINO, 2007).

Mais recentemente, com as novas oscilações no preço do petróleo que passou dos 140 dólares o barril em 2008 e em 2009 ficando na faixa de 70 a 80 dólares, contribuiu para reafirmar a consolidação da necessidade de desenvolvimento de fontes alternativas de energia, em especial, renováveis.

2.2.3. Contexto global

Os países que integram a União Européia e os Estados Unidos são os maiores produtores e usuários de biodiesel no mundo. Somente em 2008, produziram 7,75 e 2,6 bilhões de toneladas, respectivamente (NBB – *National Biodiesel Board*, 2009; EBB – *European Biodiesel Board*, 2009). Outros países como Argentina, Australia, Canadá, Filipinas, Japão, Malásia e Taiwan, têm feito significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias de biodiesel.

2.2.3.1. Europa

A Europa conta hoje com 276 usinas de biodiesel que estão entre as responsáveis por cerca de 65% de toda a produção mundial de biodiesel em 2008. Neste ano a produção aumentou 31% em relação ano anterior (BIODIESELBR, 2009).

Em 2008 o biodiesel respondeu por 78% do consumo de biocombustíveis na União Européia (a produção européia de etanol em 2008 foi de 2,2 bilhões de toneladas) e deve continuar a ser o biocombustível mais importante para atender à meta de 10% (B10) para combustíveis de transporte até 2010. (BIODIESELBR, 2009).

Os números da EBB (Tabela 2) mostram que os 3 principais produtores de biodiesel da Europa são a Alemanha, França e Itália, cujas produções somadas correspondeu a 67% de todo o biodiesel produzido na Europa em 2008. Dentre os países deste bloco, a França foi a que apresentou o maior aumento em sua produção. Saindo de 872 milhões de toneladas em 2007 para 1,8 bilhão de toneladas de biodiesel em 2008. Com esse volume o país foi o terceiro maior produtor do mundo atrás somente da Alemanha e EUA.

Os números expostos na Tabela 2 também demonstram um grande aumento na produção de biodiesel, apontando uma tendência para um crescimento ainda maior, considerando que atualmente a mistura obrigatória na união européia é de 2% de biodiesel, e que está previsto que em 2010 será de 5,75% podendo esta meta ser inclusive alterada para 6,5%, chegando a 8% em 2020 (NBB, 2009).

A União Européia possui uma diretiva para 2010, de redução de 8% dos gases de efeito estufa com relação a 1990. Sabe-se que a queima de biodiesel de colza (principal matéria-prima na Europa) representa uma redução líquida de 65-70% das emissões de CO2, quando comparado ao diesel de petróleo. Desse modo, uma substituição de 11,5 a 13% de todo o diesel por biodiesel atenderia a essa meta. Como esse número é considerado infactível pelos membros da União Européia, foi estabelecida a implementação de percentuais de mistura de pelo menos 5,75 % de biodiesel ao diesel de petróleo até o final de 2010 (EBB, 2008).

A Alemanha, desde 2006 já tem superado esta meta proposta para 2010, sendo que somente em 2007 e 2008, mais de 7% de sua matriz energética foi suprida por biocombustíveis (EBB, 2009). Naquele país, a produção é feita, principalmente, a partir da colza. O biodiesel é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis compostas por mais de 1700 postos. A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu de biodiesel, com capacidade de 1 milhão de toneladas por ano. A maior usina de biodiesel do mundo fica em Hamburgo, com capacidade para 600 milhões de litros por ano. A Alemanha conta com centenas de postos que vendem o biodiesel puro (B100), com garantia assegurada dos fabricantes de veículos. O produto é comercializado a preços competitivos se comparado ao óleo diesel, já tendo em vista a isenção dos tributos na cadeia produtiva desse biocombustível. (PENTEADO *et al*, 2007).

O caminho para a adesão ao biodiesel naquele país foi aberto em 1998, com uma emenda ao "Energy Policy Act", lei de 1992 que obriga o uso de pelo menos 10% de combustível alternativo em uma parte dos novos veículos comprados para as frotas dos governos federal e estaduais. A porcentagem deve subir para 30% até 2010. A princípio, a lei excluía o biodiesel, mas com a emenda, que entrou em vigor em 2004, seu uso foi autorizado em veículos pesados numa mistura mínima de 20% (B20) (EBB, 2009; BIODIESELBR, 2009; PENTEADO *et al*, 2007).

Tabela 2: Principais produtores de biodiesel no mundo (EBB, 2009).

PAÍS	Produção (mil. Toneladas)	
	2008	**2007**
Áustria	213	267
Bélgica	277	166
Bulgária	11	9
Chipre	9	1
República checa	104	61
Dinamarca / Suécia	231	85
Estônia	0	0
Finlândia	85	39
França	1.815	872
Alemanha	2.819	2.890
Grécia	107	100
Hungria	105	7
Irlanda	24	3
Itália	595	363
Letônia	30	9
Lituânia	0	26
Luxemburgo	66	0
Malta	1	1

Holanda	101	85
Polônia	275	80
Portugal	268	175
Romênia	65	36
Eslováquia	146	46
Eslovênia	9	11
Espanha	207	168
Reino Unido	192	150
TOTAL	**7.755**	**5.713**

Fonte: European Biodiesel Board

Na França, a maior parte da produção teve início nos anos 90 sendo proveniente da colza e girassol com subsídios governamentais. Das treze refinarias de petróleo em funcionamento no país, sete delas misturam 5% de biodiesel ao óleo diesel e, a meta é alcançar o percentual de 7% até 2010 (EBB, 2007) .

2.2.3.2. Estados Unidos

Nos EUA, dada a independência dos Estados, existem, atualmente, mais de 53 leis em 22 Estados, (NBB, 2009). Minnesota estabeleceu a compulsoriedade da mistura de 2%. A liderança no varejo é de Illinois, devido a diversas políticas de fomento, enquanto que a Califórnia, já tem 20% de sua matriz energética composta por biodiesel e etanol e, a meta é chegar a 40% até 2020 e, 75% até 2050.

Apesar de vários Estados daquele país apresentarem planos ambiciosos de ampliação da capacidade produtiva de biocombustíveis, o programa americano de biodiesel é bem menor que o europeu e apresenta diferenças importantes. A principal matéria-prima utilizada é a soja, complementada com óleos de fritura usados. A produção de biodiesel nos EUA tem aumentado de forma bastante significativa. Somente de 2007 para o 2008 a produção americana passou de 1,8 para 2,8 bilhões de toneladas de biodiesel (Figura 9), um aumento de cerca de 36% (NBB, 2009).

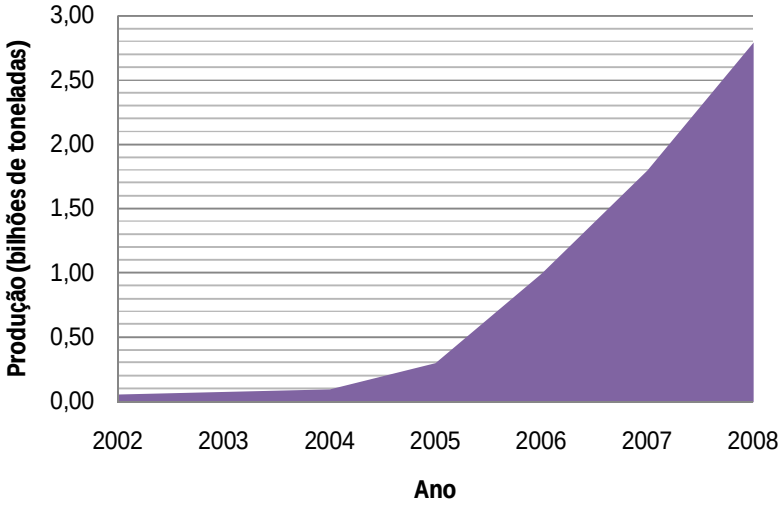


Figura 9: Produção americana de biodiesel entre 2002 e 2008 (NBB, 2009).

2.2.4. Contexto Nacional

2.2.4.1. Modelo legislativo-tributário e o Selo Combustível Social

Em 06 de dezembro de 2004, o Governo Brasileiro lançou oficialmente o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), sendo este o primeiro passo oficial à implementação deste biocombustível à matriz energética nacional.

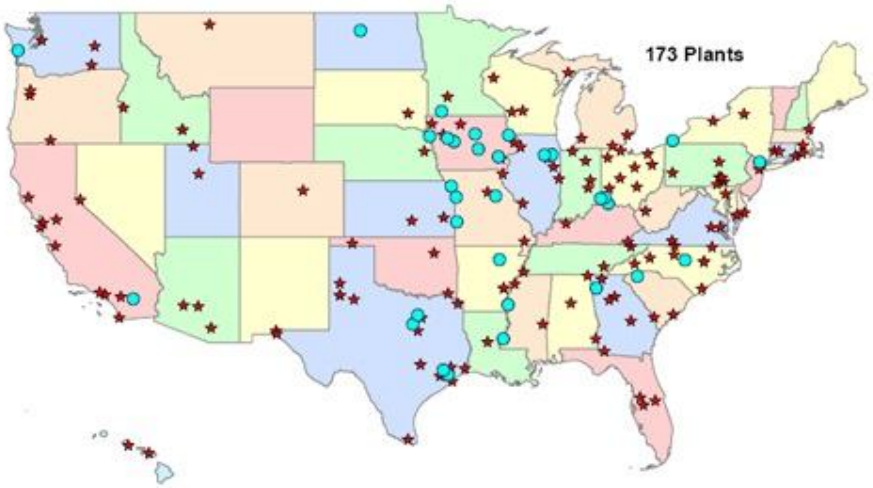


Figura 10: (a) Capacidade instalada para produção de biodiesel nos EUA em 2009; (b) plantas de biodiesel em contrução/ expansão nos eua em 2008.

A ação mais importante do PNPB foi a introdução dos biocombustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais no mercado nacional através da Lei n° 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Esta lei estabeleceu a adição facultativa de 2% ao diesel de petróleo até janeiro de 2008, quando esta mistura passou a ser obrigatória.

Em março de 2008, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estipulou o uso obrigatório do B3, ou seja, adição de 3% de biodiesel em mistura ao petrodiesel e, mais recentemente, em janeiro de 2010, foi estipulado o uso obrigatório do B5.

As regras tributárias para as contribuições federais no Brasil são estabelecidas pela Lei n° 11.116, de 18 de maio de 2005 e, pelo Decreto N° 6.606, de 21 de outubro de 2008 (SOUSA *et al.*, 2009). O modelo tributário brasileiro foi concebido fundamentalmente com o propósito de conceder redução total ou parcial dos tributos federais incidentes sobre os combustíveis (CIDE, PIS/PASEP e COFINS) para produtores de biodiesel que apóiem a agricultura familiar, de modo a promover a inclusão social e reduzir disparidades regionais mediante geração de empreso e renda nos segmentos mais carentes da agricultura brasileira. Este modelo parte da regra geral de uma tributação federal no biodiesel nunca superior à do petrodiesel.

Entretanto, os produtores de biodiesel que adquirem matérias-primas de agricultores familiares, qualquer que seja a região brasileira, podem ter redução de até 68% nos tributos federais. Se estas aquisições forem feitas de produtores familiares de dendê (palma) na região Norte ou de mamona no Nordeste e no Semi-Árido, a redução pode chegar a 100%. Se estas matérias-primas e regiões forem as mesmas, mas os agricultores não forem familiares, a redução máxima é de 31%. Para usufruir desses benefícios fiscais, os produtores de biodiesel precisam ser detentores do chamado selo combustível social.

De acordo com as Instruções Normativas MDA nº 01 e nº 02, de 2005, o selo combustível social corresponde a um certificado, concedido justamente aos produtores de biodiesel que adquirem matérias-primas de agricultores familiares, como descrito acima. Este certificado é concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) a produtores habilitados segundo as leis brasileiras para operar, na produção e comercialização deste biocombustível e que atendam aos seguintes requisitos:

a) Adquiram percentuais mínimos de matéria-prima de agricultores familiares, sendo de 10% nas regiões Norte e Centro-Oeste; de 30% nas regiões sul e sudeste e, de 50% no Nordeste e no Semi-Árido; e
b) Celebrem contratos com os agricultores familiares estabelecendo prazos e condições de entrega da matéria-prima e respectivos preços e lhes prestem assistência técnica.

Mais recentemente, estas regras sofreram algumas alterações através da Instrução Normativa nº 1, de 19 de fevereiro de 2009. O percentual mínimo obrigatório para compra de matéria-prima do agricultor familiar ficou em 10% até a safra de 2009/2010 e, 15% a partir da safra de 2010/2011 para as regiões Norte e Centro-Oeste. Já para as regiões Sul, Sudeste, Nordeste e o Semi-Árido (inclui norte de Minas Gerais), o percentual mínimo ficou em 30% (MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2009).

Estes percentuais mínimos são calculados sobre o custo total de aquisição da matéria-prima, que com esta alteração, passou a incluir também os gastos com assistência e capacitação técnica dos agricultores familiares, despesas com análise de solos e doação de insumos de produção, como sementes, mudas, adubos, corretivos de solo, horas-máquina e combustível. Nas Normativas nº 01 e nº 02 de 2005 estes itens não eram incluídos na somatória final, o que onerava o custo de produção industrial do biodiesel (MDA, 2009; BIODIESELBR, 2009).

Porém, o MDA impõe limites para estes gastos, de forma que a soma das despesas não pode ultrapassar 50% do valor de aquisição da matéria-prima para a região Centro-Sul e, está limitada em 100% para as regiões Nordeste, Norte e Semi-Árido. Além disso, para fazer uso deste benefício, as empresas devem ter um plano de assistência técnica e comprovar participação de técnicos e os contratos ou convênios com instituições sendo que, as negociações contratuais devem contar com a participação de pelo menos uma entidade representativa dos agricultores familiares (BIODIESELBR, 2009).

De forma sucinta, o atendimento a todos estes requisitos promovem redução total ou parcial de tributos federais e a participação nos leilões de biodiesel que antes era condicionada aos detentores deste certificado, mais recentemente dispõe de lotes específicos abertos a produtores que não o possuem.

2.2.4.2. Comercialização

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) realiza desde 2005, os chamados leilões de biodiesel. Nestes leilões, refinarias e distribuidoras compram o biodiesel para misturá-lo ao diesel de petróleo. Conforme a ANP, o objetivo inicial dos leilões foi gerar mercado e, desse modo, estimular a produção de biodiesel em quantidade suficiente para que as refinarias e distribuidoras pudessem compor a mistura (BX) determinada por lei (ANP, 2009).

Já foram realizados 19 leilões, sendo que o mais recente ocorreu em 03 de setembro de 2010 e, comercializou 615 milhões de litros de biodiesel, a um preço médio de R$ 1,74 por litro (Tabela 3).

Os primeiros leilões tiveram como principal objetivo, por parte da ANP, verificar o interesse dos produtores para com o mercado e começar a observar a dinâmica do mesmo a fim de planejar e estruturar melhor o setor para o período de maturação do mercado. O deságio médio dos 5 primeiros leilões foi de 4,35%, sendo arrematados 885 milhões de litros de biodiesel (Tabela 3). As empresas Brasil Ecodiesel, Granol e Biocapital foram os principais arrematadores destes 5 primeiros leilões.

Tabela 3: Histórico dos leilões de biodiesel no brasil (ANP, 2009; BIODIESELBR, 2009).

	Data	Preço de referência	Deságio	Volume arrematado (milhões de litros)	
1º Leilão	23/11/2005	R$ 1,92	0,79%	70	B2
2º Leilão	30/03/2006	R$ 1,91	2,53%	170	
3º Leilão	11/07/2006	R$ 1,90	7,93%	50	
4º Leilão	12/07/2006	R$ 1,90	8,29%	550	
5º Leilão	13/02/2007	R$ 1,90	2,22%	45	
6º Leilão	13/11/2007	R$ 2,40	22,20%	304	
7º Leilão	14/11/2007	R$ 2,40	22,40%	76	
8º Leilão	10/04/2008	R$ 2,80	4,00%	264	B3
9º Leilão	11/04/2008	R$ 2,80	4,24%	66	
10º Leilão	14/08/2008	R$ 2,62	0,59%	264	
11º Leilão	15/08/2008	R$ 2,62	0,39%	60	
12º Leilão	24/11/2008	R$ 2,40	0,55%	330	
13º Leilão	27/02/2009	R$ 2,36	8,72%	315	
14º Leilão	29/05/2009	R$ 2,36	2,16%	460	
15º Leilão	27/08/2009	R$ 2,30	1,49%	460	B4
16º Leilão	17/11/2009	R$ 2,28	0,92%	575	
17º Leilão	02/03/2010	R$ 2,24	2,75%	452	B5
18º Leilão	31/05/2010	R$ 2,11	9,24%	600	
19º Leilão	03/09/2010	R$ 1,74	24,86%	615	

Nos dois primeiros leilões, o prazo de entrega dos produtores se estendeu ao longo de um ano. Este longo prazo de entrega mostrou-se bastante problemático para os produtores no sentido de que os preços obtidos por eles neste leilão, não eram condizentes com os custos de produção, à medida que houve um aumento da cotação dos óleos vegetais no mercado internacional durante este período, conforme Figura 11.

No âmbito geral, as entregas do biodiesel ofertado nestes leilões apresentaram alto grau de inadimplência. Diversos foram os motivos para o não cumprimento dos contratos, dentre os quais se destacaram; problemas de logística entre empresas e distribuidoras e fortes oscilações nos preços das oleaginosas, alterando os custos de oportunidade das empresas.

Os 6º e 7º leiloes, que ocorreram em Novembro de 2007, tiveram significativa mudança em relação aos anteriores. Os prazos de entrega do volume ofertado de biodiesel passaram a ser de apenas 6 meses, diferentemente dos prazos anteriores que eram anuais.

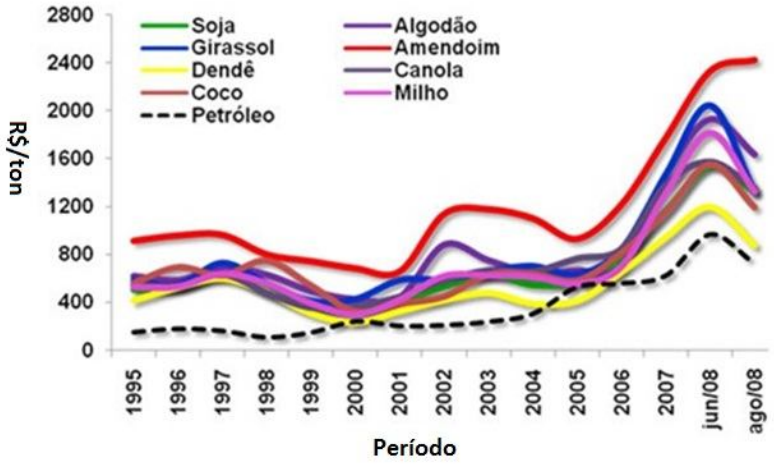


Figura 11: Cotação dos óleos vegetais no mercado internacional durante o período de 1995 a 08/2008 (ABIOVE, 2009).

Pela Tabela 3 pode-se observar também que no 6º e 7º leilões o preço de referência estipulado pela ANP foi de R$ 2,40. Este salto no preço teto decorreu do aumento abrupto ocorrido a todas oleaginosas durante o segundo semestre de 2007. Sobretudo, ao aumento do óleo de soja, principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil. O deságio médio destes 2 leilões foi de 22,3%, o maior já observado ao longo deste histórico de 15 leilões já realizados. Este deságio chegou a afetar o equilíbrio financeiro de muitas empresas, com especial destaque à Brasil Ecodiesel que teve um histórico de arremate de grandes lotes neste período (AMIR, 2008).

Do 8º ao 14º leilão o principal intuito foi o de garantir o fornecimento de biodiesel para o B3. Nestes leilões foram negociados 1.759 milhões de litros de biodiesel, com preços que variaram de R$ 2,36 a R$ 2,80 e deságios de 8,00% a 0,39%. Já o 15º leilão, o mais recente, visa o suprimento da nova demanda estipulada em 1º de julho de 2009, q determina o uso obrigatório do B4 (Tabela 3; ANP, 2009).

Cabe destacar que o maior preço médio observado para o litro do biodiesel foi de R$ 2,80 no 9° leilão, de forma que a partir do 10° leilão os preços começaram a cair, sendo que a desvalorização mais acentuada pôde ser observada do 18° para o 19° leilões, onde o preço caiu de R$ 2,11 para R$ 1,74. Este fato pode ser mais bem compreendido comparando-se

dados de capacidade instalada de produção *versus* demanda atual de biodiesel, conforme exposto na seção a seguir.

2.2.4.3. Capacidade de produção

Considerando que o consumo de diesel no Brasil em 2007 foi de 41,55 bilhões de litros (ANP, 2009), a demanda atual de biodiesel está estimada em cerca de 1,6 bilhões de litros. Somente em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US$ 976 milhões, gerando divisas para o país (ANP, 2009).

Com 109 usinas de biodiesel, dentre as quais 50 produzindo, 25 paradas, 17 em construção e 17 em planejamento (BIODIESELBR, 2010), em 2009, o Brasil apresentou uma produção de 1,6 bilhões de litros e, uma capacidade instalada de 3,7 bilhões de litros. Com esta produção, o Brasil atualmente ocupa a posição de 4º maior produtor mundial de biodiesel, ficando atrás somente da Alemanha, França, Estados Unidos.

Segundo análise dos últimos 8 leilões realizado pela BiodieselBr (Fig 12), com exceção do 13º leilão, onde a região sul do Brasil arrematou 35% do biodiesel a ser comercializado no período, a região centro-oeste do Brasil foi quem arrematou os maiores percentuais de biodiesel na média geral.

Com relação ao desempenho dos Estados na produção brasileira de biodiesel, entre 2007 e 2008, verifica-se que o Mato Grosso obteve um expressivo crescimento (1.759,76%), o que pode ser atribuído a autorização de funcionamento de 5 usinas no período. Em 2008, a participação do Rio Grande do Sul também tornou-se mais efetiva com a liberação pela ANP para funcionamento de uma usina com capacidade autorizada para produção de 237.600 m^3/ano.

De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), o país não deve privilegiar rotas tecnológicas, matérias-primas e escalas de produção agrícola e agroindustriais. No entanto, a soja ainda é a oleaginosa preponderante (Fig. 13) (ANP, 2009). De acordo com a ANP, em dezembro de 2008 as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram: óleo de soja, sebo, óleo de algodão e outros materiais graxos.

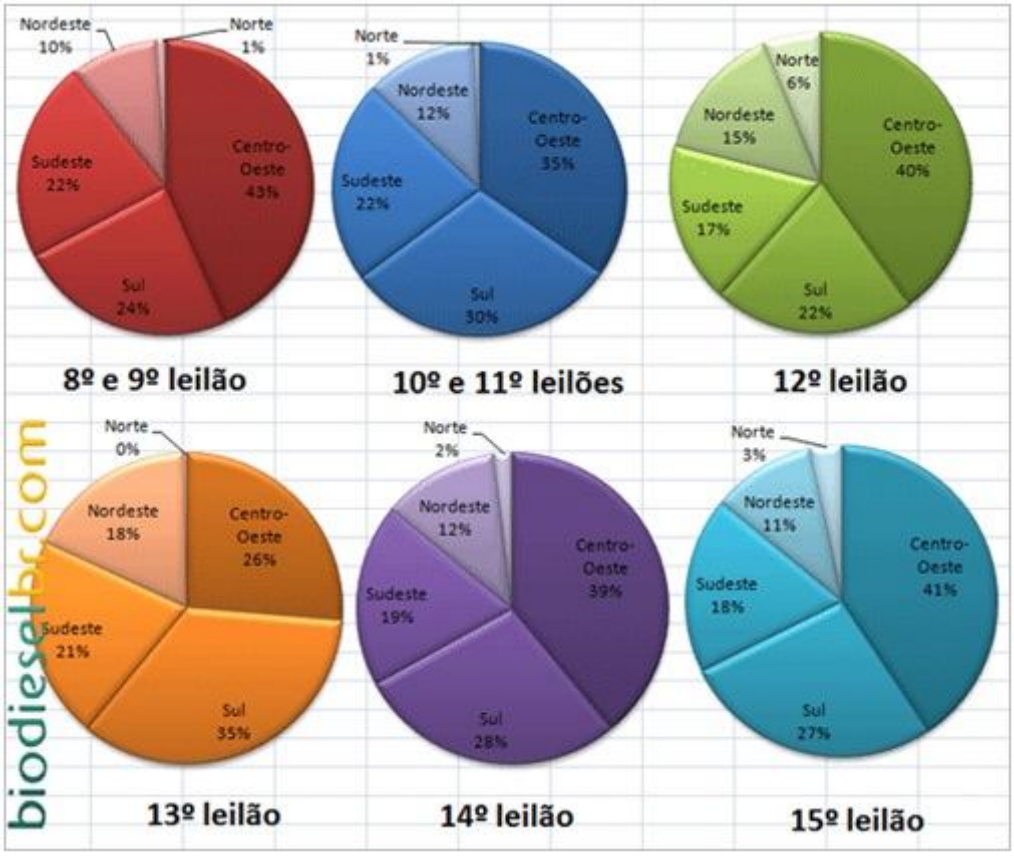


Figura 12: Análise dos primeiros 15 leilões de biodiesel (BIODIESELBR, 2009).

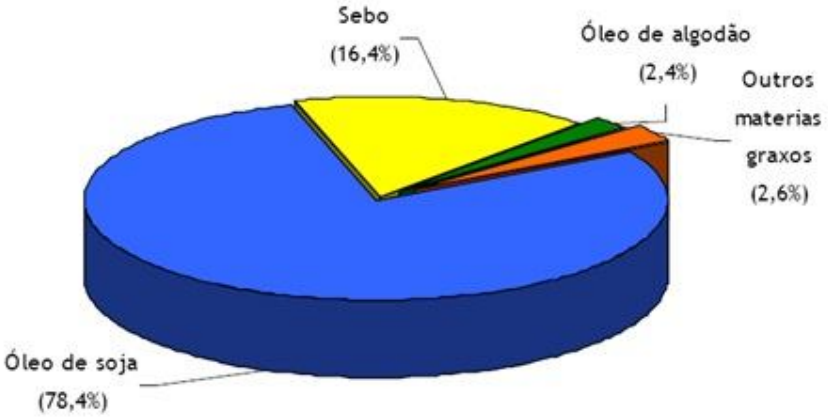


Figura 13: Matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel no brasil (ANP, 2009).

Normalmente por questões de redução de custos de logística é praxe as unidades produtivas localizarem-se próximas à produção de matérias-primas. Embora o biodiesel possa ser produzido a partir de qualquer ácido graxo, os óleos vegetais são considerados a principal

matéria-prima para produção de biodiesel. No entanto, nem todo Estado produtor de oleaginosas destaca-se na produção de óleos vegetais (Fig. 14) ou mesmo biodiesel. Em meados dos anos 90 muitas empresas produtoras de óleos vegetais deslocaram-se da Região Sul do Brasil para a Região Centro-Oeste, buscando não só a proximidade dos grãos como também incentivos fiscais oferecidos na ocasião.

Pela Fig 14, observa-se que os Estados do Paraná (sul) e Mato Grosso (centro-oeste) são os que apresentam as maiores capacidades de processamento de óleos vegetais, que, quando comparado aos dados apresentados na Figura 12, observa-se que estes Estados pertencem justamente às 2 regiões do país que também apresentam as maiores participações nos últimos leilões de biodiesel.

Neste sentido, as usinas de biodiesel podem ser verticalizadas junto às usinas de álcool etílico a exemplo da Barralcool, ou de óleos vegetais, como a ADM, Cargill, Granol, Caramuru e etc. Destaca-se também que a grande maioria das usinas de biodiesel são produtoras de parte de suas matérias-primas.

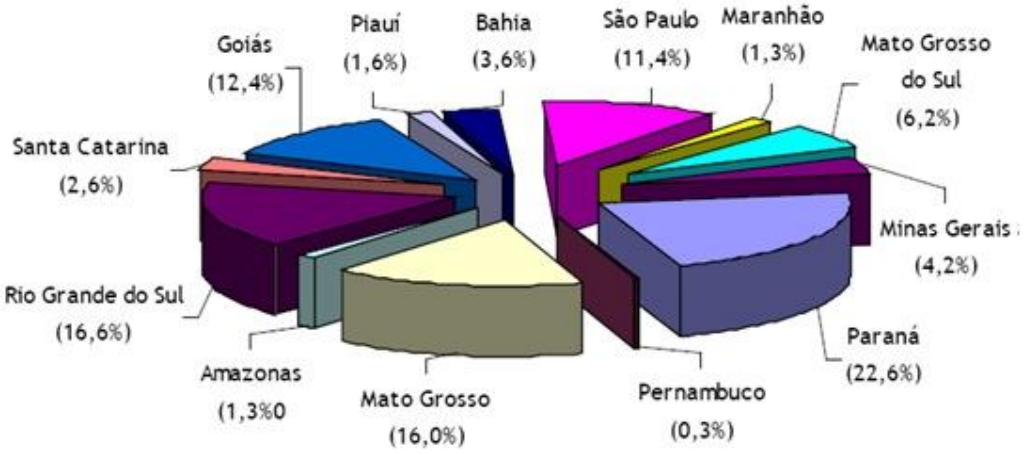


Figura 14: Capacidade de processamento de óleos vegetais por unidade da federação em 2008 (ABIOVE, 2009).

2.2.5. Especificações

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para o biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo

estabelecidos em outros países. Atualmente, os padrões de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751 e, o estabelecido na União Européia artavés da norma EM 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation – CEN*) Figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (FERREIRA e LOBO, 2009).

No Brasil, as especificações do B-100 a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (ANP, 2009) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidade presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214 (Tabela 4). A mistura óleo diesel/ biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006.

Entre os parâmetros instituídos nas normas (Tabela 4), encontram-se os que são provenientes da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria oleoquimica. Parâmetros como viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas, embora tenham origem na normatização do diesel mineral, fornecem resultados bastante esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel.

Tabela 4: Especificações do biodiesel no Brasil, Europa e Estados Unidos.

CARACTERÍSTICA	**UNIDADE**	**Brasil**	**EU**	**EUA**
		ANP 07/2008	EM 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Limpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica*	Kg/m3	859-900 a 20 ^{o}C	860-900 a 15 ^{o}C	---
Viscosidade cinemática a 40 ^{o}C	mm2/s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx.*	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín.*	oC	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx.*	oC	---	---	360
Resíduo de carbono	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.*	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx.*	mg/kg	50	10	15

Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx*	-	1	1	3
Numero de cetano*	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.*	oC	19	Por região	---
Ponto de fluidez	oC	---	Por região	---
Ponto de nuvem	oC	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + magnésio	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	% massa	24	25	---
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	---
Diglicerídeos	% massa	Anontar	0,2 (máx.)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I2/ 100g	Anotar	120 (máx.)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	6	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 máx.	---

**Parâmetros típicos da normalização do diesel mineral*

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico proveniente do óleo de mamona.

Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel (DOMINGOS, 2006) contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular.

De forma sucinta, parte dos métodos de análise físico-químicas do biodiesel são métodos clássicos bem estabelecidos para análise do petrodiesel. Os demais são métodos analíticos há muito tempo empregados na determinação da qualidade de óleos e gorduras. Pesquisas têm sido continuamente realizadas, na busca por métodos analíticos confiáveis, cada vez mais rápidos e, na medida do possível, de custo cada vez menor.

Métodos espectrocópicos aliados à análise multivariada têm sido propostos para análise do biodiesel. Embora ainda não seja possível aplicá-los na análise de contaminantes, presentes em nível de traço, têm sido apresentados como ferramentas úteis na determinação de outras propriedades e no estudo e monitoramento da reação de transesterificação (FERREIRA E LOBO, 2009).

2.2.6. Aspectos gerais relacionados ao uso do biodiesel

2.2.6.1. Aspectos sociais

Além das políticas públicas de inclusão social adotadas pelo governo federal, conforme exposto na seção 2.2.4.1, é evidente que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional está circundada de toda uma cadeia produtiva, que envolve várias outras cadeias, como a de produção agrícola, industrial, setor de transportes dentre inúmeros outros seguimentos.

Estudos desenvolvidos pelos Ministérios do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R$ 4.900,00 por emprego (MDA, 2009).

Considerando somente o agronegócio da soja, cultura altamente mecanizada que atualmente ainda corresponde ao maior provedor de matéria prima para produção de biodiesel, estima-se são gerados cerca de 4,7 milhões de empregos diretos em diversos seguimentos a ele associado, tais como de insumos, produção, transporte, processamento e distribuição, e nas cadeias produtivas de suínos e aves (SEAGRI, 2009).

Dessa forma, a inserção do biodiesel à matriz energética nacional e o subseqüente acréscimo nos percentuais de mistura ao petrodiesel só tendem a intensificar ainda mais todas as cadeias produtivas associadas à produção deste biocombustível.

2.2.6.2. Aspectos tecnológicos

O uso comercial do biodiesel promove o aprimoramento de tecnologias, fortalecendo a indústria nacional. A principal vantagem do ponto de vista tecnológico da utilização do biodiesel é que não há necessidade de adaptação dos motores de ciclo diesel com injeção direta de combustível, sendo que a utilização deste combustível (especificado dentro das normas de qualidade para o biodiesel) puro ou misturado com o diesel mineral, melhora o desempenho dos motores onde é empregado. O biodiesel, além de possuir maior ponto de fulgor, que confere maior segurança quanto ao transporte e manuseio, tem grande lubricidade aumentando a vida útil dos motores (TAPANES, 2008).

2.2.6.3. Aspectos ambientais

Como abordado na seção 2.1.3 do presente trabalho, o consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente, motivando a busca por fontes de energia renováveis e menos poluidoras. É fato que, o uso de biodiesel em motores do ciclo diesel, quando comparado com a queima do petrodiesel, reduz de forma significativa a emissão de poluentes.

Diversos estudos têm demonstrado as vantagens ambientais do uso do biodiesel, dentre as quais destacam-se a redução das emissões de CO, MP e dióxidos de enxofre (SO_x), além da redução das emissões de gás carbônico (CO_2), por se tratar de uma fonte renovável de energia. Em países tais como Alemanha, Áustria, França, Suécia, Itália e Estados Unidos, estudos sobre a produção e uso do biodiesel mostram que os motores de um modo geral atendem mais facilmente aos limites de emissões quando operam com biodiesel, e que na maioria dos casos ocorre uma redução da emissão de poluentes (SCHARMER, 2001).

Krahl (1996), utilizando B100 em seus testes, mostraram que o biodiesel proporciona uma nítida redução das emissões de hidrocarbonetos (Tabela 5). Büenger *et al.* (1998), Carraro *et al.* (1997) e Krahl *et al*. (1996) demonstram que no caso particular dos HPA`s (Hidrocarbonetos poli-aromáticos) suspeitos de serem carcinogênicos ou mutagênicos, essa redução foi de 25% em relação ao óleo Diesel.

Tabela 5: Alteração das emissões comparadas com o petrodiesel.

	Scharmer (1995)	**Krahl (1996)**
CO	10 – 30% menor	10 – 30% menor (D) (I)
HC	20 – 40% menor	30% menor (D), 10 – 20% (I)
MP	0 – 40% menor	0 – 40% menor
NO_x	0 – 15% maior	10% maior

Nota: (D) Injeção Direta; (I) Injeção Indireta

Em 2002, foi apresentado estudo conduzido pela EPA (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002), onde o perfil de emissões de diferentes amostras contendo diferentes percentuais de misturas de biodiesel e petrodiesel foram avaliados (Figura 15).

Pela Figura 15 observa-se que as amostras contendo quaisquer percentuais de biodiesel apresentaram reduções proporcionalmente significativas nas emissões de PM (materiais particulados), CO e HC, enquanto que por outro lado, tal qual observado por Scharmer (1997) e Krahl (1996), houve um aumento nas emissões de NO_x.

Além do modelo do motor e tipo de calibração de combustão, é conhecido que outros fatores podem afetar o perfil de emissões provenientes da queima de biodiesel e suas misturas ao petrodiesel. No caso do NO_x especificamente, em estudo realizado em 2001 por McCormick *et al*, observou-se que o índice de iodo apresenta correlação direta com as emissões de NO_x, de forma que quando maior o grau de saturação, menores as emissões deste gás (KNOTHE *et al.*, 2005; Fig 16).

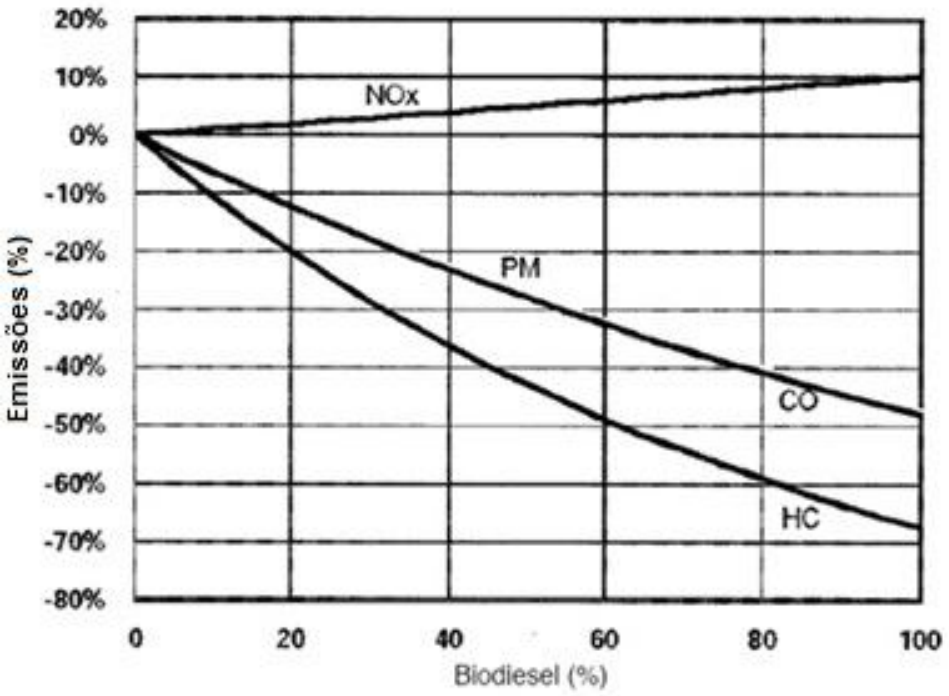


Figura 15: Avaliação das emissões provenientes da queima de biodiesel (EPA, 2009).

Huch e Leal (2005) e Santos (2007) classificaram as soluções tecnológicas para redução das emissões em motores ciclo Diesel. Entre as tecnologias para redução das emissões de NO_x destaca-se o uso de aditivos melhoradores do número de cetano, alteração do tempo de injeção, aplicação de sistemas de recirculação dos gases da exaustão, emprego de catalisadores para conversão do NO_x contido nos gases do escapamento e, no caso específico do biodiesel, determinação das fontes e propriedades que contribuem para reduzir a formação do NO_x na câmara de combustão. Dentre essas tecnologias, descritas por Santos (2007), duas delas vêm ganhando importância junto aos fabricantes de motores: aplicação de sistemas de recirculação de gases da exaustão e utilização do processo de redução catalítica seletiva.

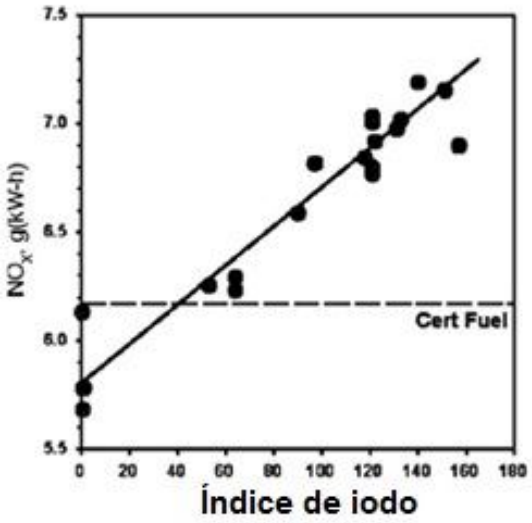


Figura 16: Correlação entre o índice de iodo e emissões de nox na combustão do biodiesel (KNOTHE *et al*, 2005).

2.2.6.4. Aspectos econômicos

O uso do biodiesel no mundo e no Brasil é determinado por diversos fatores. Na Europa o principal motivo para a utilização do biodiesel está ligado às questões ambientais; nos Estados Unidos às questões estratégicas de garantia de suprimento de combustíveis em preço e quantidade adequados e, no Brasil, estando mais fortemente ligado nos últimos tempos à questão social (OSAKI e BATALHA, 2008).

De acordo com cálculos da Agência Nacional do Petróleo (ANP), com o B5, que entrou em vigor em janeiro de 2010, a adição deste percentual de biodiesel ao diesel de petróleo vai representar uma economia de divisas da ordem de US$ 1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel (ANP, 2010).

Além dos reconhecidos benefícios à balança comercial nacional, do ponto de vista econômico, cada aumento no percentual de mistura de biodiesel ao petrodiesel representa um novo impulso às cadeias produtivas das matérias-primas, processamento de oleaginosas, biodiesel e todas as cadeias a elas ligadas, permitindo um maior aproveitamento da diversidade regional em termos de matérias primas propensas à produção deste biocombustível.

2.2.7. Matérias primas

De forma geral, pode-se afirmar que quaisquer óleos e gorduras vegetais ou animais podem ser utilizados para produção de biodiesel (ésteres alquílicos). O Brasil, devido à sua grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de oleaginosas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel (Figura 17). Destacam-se entre estas, a soja, dendê, girassol, algodão, amendoim, mamona e o pinhão-manso. Gorduras animais e óleos residuais, apesar de não aparecerem na Figura que segue, também apresentam disponibilidade comercial em várias regiões do país.

Figura 17: Diversidade de matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil

Apesar desta grande diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel, atualmente, cerca de 80% da produção do biodiesel brasileiro tem a soja como matéria-prima - o grosso da produção restante é proveniente de sebo bovino e algodão (FOLHA DE S. PAULO, 2009). Esta realidade pode ser bem ilustrada através da Tabela 6, de onde se pode observar que apesar de haverem outras oleaginosas que apresentam potencial para produção de biodiesel, suas produtividades ainda são relativamente baixas.

Tabela 6: Características das principais oleaginosas potenciais para produção de biodiesel no Brasil (MAPA, 2009).

Espécie	% de óleo	Produção 2008/2009 (mil de toneladas)
Algodão	18-20	3.189
Amendoim	45-50	292
Palma (Cacho)	20-30	570
Girassol	42-45	157
Mamona	45-50	133
Soja	18-20	57.630
Sebo bovino*	-	1.560

Fontes: MAPA, 2009; *JARDINE *et al*, 2009)

2.2.8. Ácidos graxos e propriedades das matérias-primas

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbonos, de onde se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, proporcionando características ácidas. São conhecidos ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbonos variando entre 2 e 30, porém os mais comuns nos vegetais são aqueles que variam entre 16 e 18 átomos de carbono, enquanto que nas gorduras animais variam de 4 a 8 átomos de carbono. A presença ou não de insaturações (duplas ligações na cadeia hidrocarbônica) classifica-os como: saturados, apenas ligações simples, e insaturados aqueles que possuem uma (monoinsaturados) ou mais de uma (poliinsaturados) insaturações na molécula (GRAZIOLA *et al*, 2002).

Os ácidos graxos são, geralmente, representados por símbolos numéricos (por exemplo, C18:2 n6); onde o número justaposto ao C indica o número de átomos de carbono; o segundo número, após os dois pontos, o número de duplas ligações e o número após o “n” expressa a posição da última dupla ligação a partir do grupamento metil terminal. Os ácidos graxos com 2-4 átomos de carbono são considerados ácidos graxos de cadeia curta ou voláteis; entre C6-C12, os de cadeia média, que formam os triacilgliceróis de cadeia média e entre C14-C24, constituem cadeia longa. Os ácidos graxos poliinsaturados podem ser classificados em n-6 e n-3. Na Tabela 7 podemos verificar a estrutura química, a fórmula e o nome de alguns tipos de ácidos graxos mais comuns.

Tabela 7: Características de alguns ácidos graxos comuns.

Ácido graxo	Nome sistemático	Estrutura*
Láurico	Dodecanóico	12:0
Mirístico	Tetradecanóico	14:0
Palmítico	Hexadecanóico	16:0
Esteárico	Octadecanóico	18:0
Arachidico	Eicosanóico	20:0
Behenico	Docosanóico	22:0
Lignocerico	Tetracosanóico	24:0
Oleico	*cis*-9-Octadecanóico	18:1
Linoleico	*cis*-9,*cis*-12-Octadecanóico	18:2
Linolênico	*cis*-9,*cis*-12-,*cis*-15-Octadecanóico	18:3
Erúcico	*cis*-13-Docosenóico	22:1

*xx:y indica xx carbonos no ácido graxo com y ligações duplas

Fonte: Srivastava & Prassad, 2000.

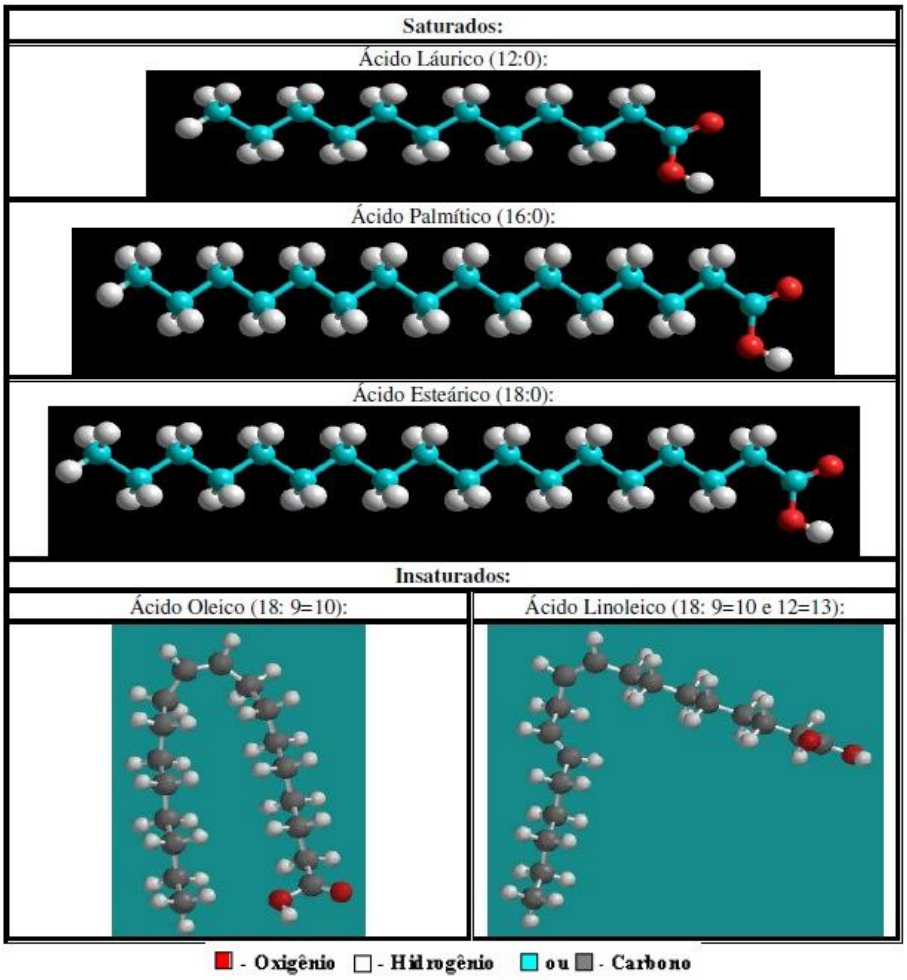


Figura 18: Moléculas de ácidos graxos saturados e insaturados (LEÃO, 2009).

Assim, as propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contenham são largamente determinadas pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica dos mesmos. A cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela insolubilidade dos ácidos graxos na água. Logo, quanto maior a cadeia do ácido graxo e menor o número de duplas ligações, menor a solubilidade em água. De outro modo, o ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de insaturações de ácidos graxos que compõem o óleo ou gordura. Fatores como a isomeria ou polimorfismo das estruturas destes compostos são responsáveis por tais observações (GUNSTONE, 2004).

Como parte integrante dos óleos e gorduras, podemos observar a distribuição e abundância (normalizadas a 100%) dos ácidos graxos em alguns óleos comerciais existentes no mercado, mostradas na Figura 18.

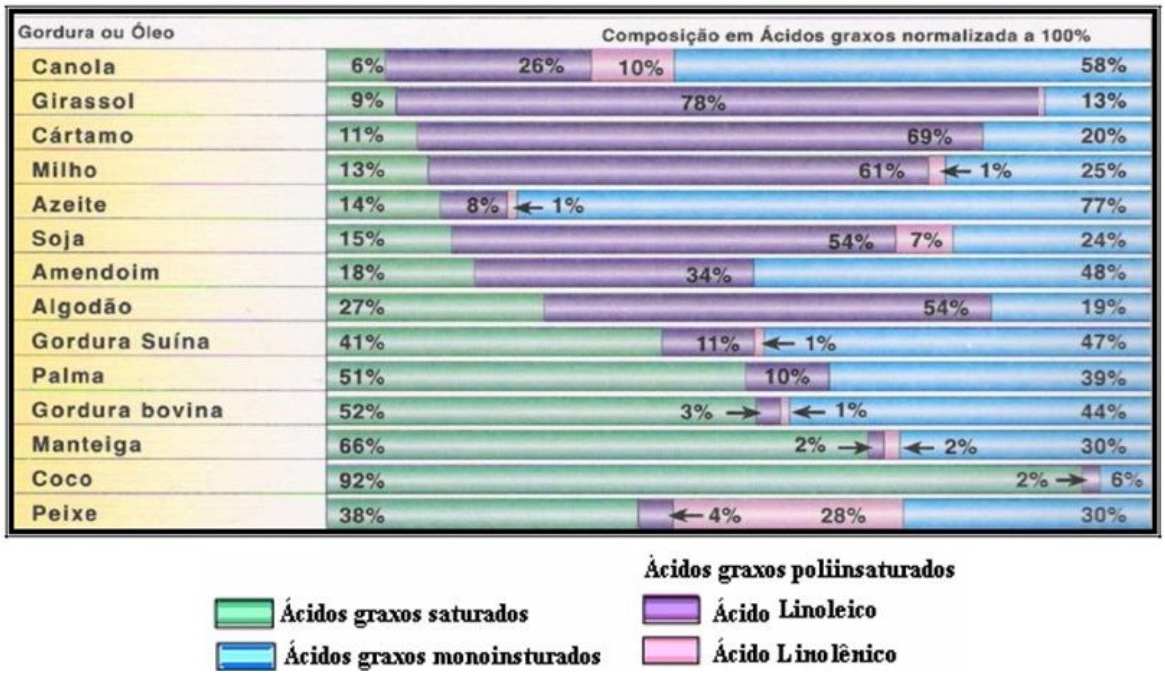


Figura 19: Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras utilizados no consumo humano e industrial (SILVA, 2005).

A composição química de ácidos graxos do triglicerídeo é bastante importante visto que influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão e a

estabilidade térmica, permitindo assim prever, o comportamento de cada óleo ou gordura e de seus derivados.

Um alto grau de insaturação do óleo confere instabilidade à estocagem do biocombustível, manifestando-se na forma de escurecimento do líquido e favorecendo a formação de depósitos (Faria, 2004).

Na Tabela 8 pode ser verificado uma composição mais ampla dos ácidos graxos integrantes de mais 15 óleos e gorduras, que demonstra que os mais abundantes são os ácidos láurico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico.

Tabela 8: Composição de ácidos graxos de 15 óleos e gorduras (MA & HANNA, 1999)

Tipo de Matéria-prima	Composição de ácidos graxos									
	Caprílico 8:0	Cáprico 10:0	Láurico 12:0	Mirístico 14:0	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oleico 18:1	Linoleico 18:2	Linolênico 18:3	Erúcico 22:1
Amendoim	0,0	0,0	0,0	0,0	10,4	8,9	47,1	32,9	0,5	0,2
Canola	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	2,8	21,9	13,1	8,6	50,9
Oliva	0,0	0,0	0,0	0,0	11,0	3,6	75,3	9,5	0,6	0,0
Coco	8,3	6,0	46,7	18,3	9,2	2,9	6,9	1,7	0,0	0,0
Milho	0,0	0,0	0,0	0,0	9,9	3,1	29,1	56,8	1,1	0,0
Palma	0,1	0,1	0,9	1,3	43,9	4,9	39,0	9,5	0,3	0,0
Açafrão	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6	3,3	14,4	75,5	0,1	0,0
Girassol	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	5,9	16,0	71,4	0,6	0,0
Soja	0,0	0,0	0,0	0,0	10,3	4,7	22,5	54,1	8,3	0,0
Sunola*	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,4	88,2	4,3	0,1	0,0
Algodão	0,0	0,0	0,0	0,8	22,9	3,1	18,5	54,2	0,5	0,0
Sebo bovino	0,0	0,1	0,1	3,3	25,2	19,2	48,9	2,7	0,5	0,0
Nata	5,5	3,0	3,6	11,6	33,4	3,4	27,8	3,1	0,6	0,0
Toucinho de porco	0,0	0,1	0,1	1,4	25,5	5,8	47,1	8,9	1,1	0,0

2.3. Produção de biodiesel via catálise homogênea

O biodiesel (ésteres alquílicos) pode ser produzido através das reações de transesterificação ou de esterificação via catálise homogênea. É conhecido que a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica mais amplamente utilizada para produção de biodiesel no mundo. Grandes empresas fornecedoras de plantas e tecnologia ao redor do mundo, como a Lürgi,

DeSmet, Crown Irons, Westphalia, dentre outras, fazem uso destas tecnologias com pequenas variações, particulares à engenharia de cada empresa.

2.3.1. Transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino

Na reação de transesterificação (Figura 20), triglicerídeos que podem ser provenientes de diferentes tipos de óleos vegetais ou gorduras animais, reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, em presença de um catalisador, produzindo ésteres e glicerina.

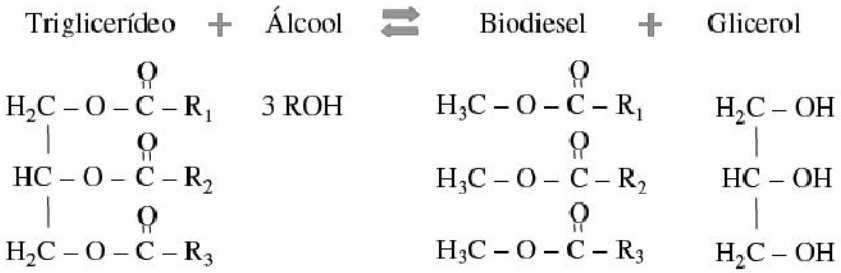


Figura 20: Reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino (SCHUCHARDT *ET AL*, 1998).

Esta reação ocorre fundamentalmente em 3 etapas de 3 reações reversíveis (Figura 21). Na primeira etapa, obtem-se um diglicerídeo a partir do triglicerídeo. Na segunda, obtem-se um monoglicerídeo a partir do diglicerídeo formado na primeira etapa e, por fim, o monoglicerídeo dá origem a mais um éster e glicerina.

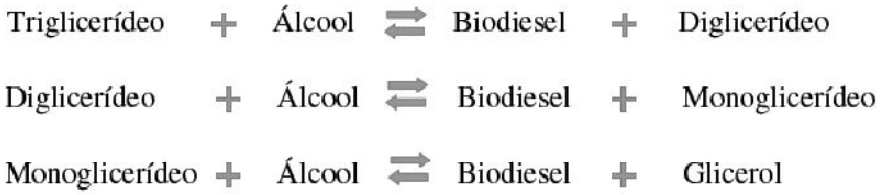


Figura 21: Etapas da reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino (MEHER *et al*, 2006)

2.3.1.1. Mecanismo de reação

Existem duas propostas de mecanismos para esta reação (SCHUCHARDT *et al*., 1998, Figura 22; MEHER *et al*., 2006, Figura 23). Em ambos os casos a reação tem início com o ataque do íon alcóxido, formado pela reação da base com um álcool, ao carbono da carbonila da molécula do triglicerídeo originando um intermediário tetraédrico.

No mecanismo proposto por Schuchardt *et al* (1998), as etapas subseqüentes envolvem um rearranjo intramolecular que forma um éster alquílico e o correspondente ânion diglicerídico (Etapa 3, Figura 20). A partir daí, estes últimos desprotonaram o catalisador, regenerando-o a uma espécie ativa novamente, que pode reagir com uma nova molécula de álcool e, dando início a um novo ciclo catalítico (Etapa 4, Figura 20). Di e monoglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura composta predominantemente de ésteres alquílicos e glicerol.

Comparando-se os mecanismos apresentados através das Figuras 22 e 23, pode-se observar que a proposta de Meher *et al.* (2006) começa a se distinguir da proposta anterior a partir da terceira etapa, onde o intermediário gerado na etapa 2 (Figuras 22 e 23, reage com um álcool gerando um íon alcóxido (etapa 3, Figura 23). Através deste mecanismo, este intermediário pode sofrer um rearranjo produzindo um éster alquílico e o correspondente diacilglicerídeo (Etapa 4, Figura 23). Tal como no mecanismo exposto anteriormente (Figura 22), di e monoglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo produzindo ésteres alquílicos e glicerol.

Em trabalho publicado por Tapanes (2008), foram obtidos resultados que evidenciaram correspondência com o mecanismo proposto por Schuchardt (1998), uma vez que, através de estudos de modelagem molecular, observou-se que o mecanismo mais provável para a reação de transesterificação deve envolver 3 etapas de reação e uma pré etapa onde se formaria o ânio alcóxido.

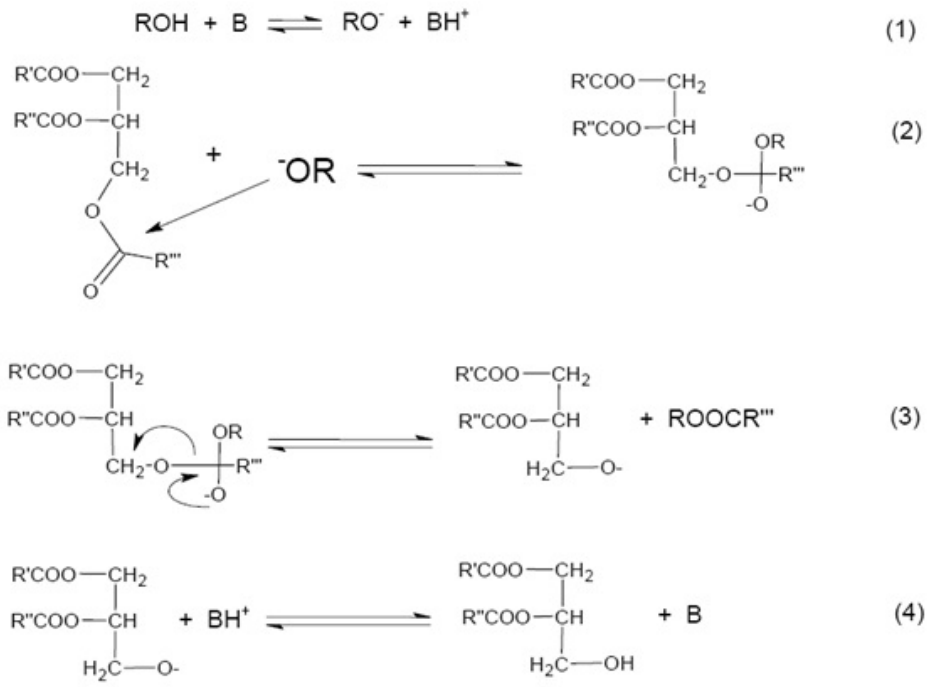


Figura 22: Mecanismo para reação de transesterificação por SCHUCHARDT *e colaboradores* (1998).

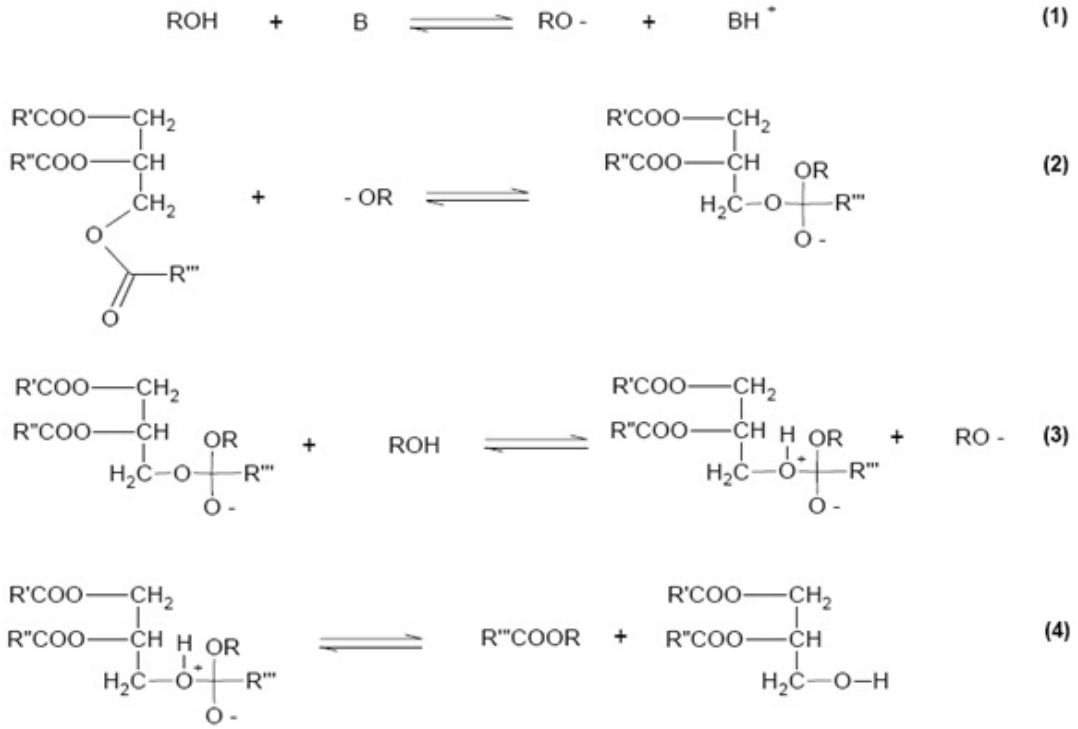


Figura 23: Mecanismo para reação de transesterificação proposto por MEHER *e colaboradores* (2006).

2.3.1.2. Variáveis que afetam a reação de transesterificação

Fundamentalmente, existem 7 varáveis que podem afetar a reação de transesterificação, que são: (a) Acidez e umidade das matérias-primas; (b) tipo e concentração do catalisador; (c) razão molar álcool:óleo e (d) o tipo de álcool; (e) tempo de reação e (f) temperatura e, (g) intensidade de agitação da mistura reacional (LEUNG e GUO, 2006; DEMIRBAS, 2009).

a) Acidez e umidade das matérias-primas;

Um dos maiores problemas relacionados à transesterificação em meio alcalino é a inevitável produção de sabões, tanto pela neutralização de ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triglicerídeos (Figura 24). Sendo assim, os teores de acidez e umidade devem ser substancialmente reduzidos para que haja viabilidade técnica para produção de biodiesel através desta rota reacional, uma vez que quanto maiores os percentuais de acidez e umidade, menores os rendimentos. Alguns trabalhos (FREEDMAN *et al*, 1984; MA *et al*, 1998), ainda hoje considerados referência no assunto, recomendam que os teores de acidez não devem ser maiores que 0,5% e, que os teores de umidade devem sempre ser os menores possíveis.

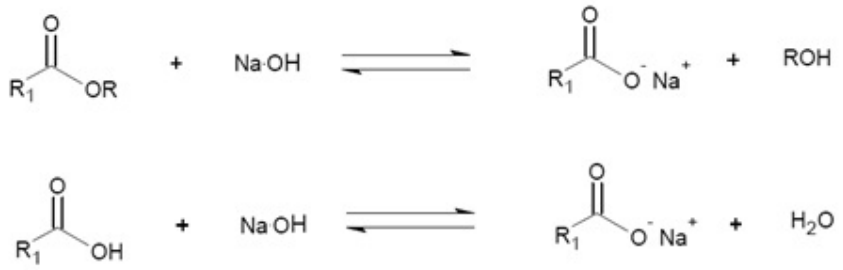


Figura 24: Reações secundárias que ocorrem durante a transesterificação em meio alcalino.

b) Tipo e concentração do catalisador;

Para esta reação podem ser utilizados hidróxidos, metóxidos, hidretos ou amidos de sódio ou de potássio (MA e HANNA, 1999), no entanto, os catalisadores mais amplamente utilizados em todo o mundo são os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio.

Segundo Freedman, Pryde e Mounts (1984), pelo fato do NaOH gerar uma pequena quantidade de água quando misturado com metanol, o metóxido de sódio é mais eficiente que o hidróxido de sódio em termos de rendimentos reacionais. O contrário foi observado por Ma e Hanna (1999).

Meher, Sagar e Naik (2006) e Freedman, Pryde e Mounts (1984), empregando razões molares de 6:1 e concentrações de catalisador de 1% e 0,5% de NaOH e NaOMe respectivamente, observaram as mesmas conversões após 60 minutos de reação. Outros autores (MARINKOVIC e TOMASEVIC, 2003) observaram que a metanólise de óleo de soja com 1% de hidróxido de potássio, apresentaram os melhores rendimentos reacionais quando comparados aos testes utilizando-se NaOH como catalisador.

c) Razão molar álcool: óleo e o tipo de álcool;

Uma das variáveis de maior impacto sobre o rendimento reacional é a razão molar do álcool em relação ao triglicerídeo. Estequiometricamente, são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, produzindo três mols de ésteres e um mol de glicerina. No entanto, para que o equilíbrio reacional seja deslocado favoravelmente ao sentido de formação dos ésteres e glicerina, o uso de álcool em excesso é necessário. Conversões máximas são observadas com o emprego de razões molares mínimas de 6:1 (MEHER *et al.*, 2006; MARINKOVIC e TOMASEVIC, 2003). Por outro lado, razões molares álcool: óleo muito elevadas, interferem na separação entre as fases éster e glicerínica, aumentando a solubilidade entre as fases. Quando a glicerina se mantém em solução, o equilíbrio da reação pode ser deslocado no sentido contrário ao de formação de ésteres (ENCINER *et al.*, 2002; NAIK *et al.*, 2006).

Quando etanol é utilizado em lugar do metanol, algumas diferenças são observadas. Uma das principais é a possibilidade de formação de emulsões estáveis durante a etanólise. Tanto o metanol quando o etanol são imiscíveis em triglicerídeos a temperatura ambiente, e a reação deve ser conduzida sob intensa agitação a fim de melhorar a transferência de massas. Durante o curso da reação, comumente pode-se formar emulsões em ambos os casos. No caso da metanólise, estas emulsões quebram-se rapidamente possibilitando uma boa separação entre as fases éster e glicerina. Já na etanólise, estas emulsões tendem a ser mais estáveis complicando a separação entre as fases (BOOCOCK, 2003).

d) Tempo e temperatura de reação;

Tanto o tempo quanto a temperatura utilizadas neste tipo de reação apresentam influências sobre a velocidade e rendimento da reação. Freedman, Pryde e Mounts (1984) transesterificaram óleos de amendoim, algodão, girassol e soja utilizando razões molares de 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador e temperaturas de 60°C. Nestas condições, foram observados rendimentos na faixa de 80% após 1 minuto de reação para os óleos de soja e girassol. Após 1 hora de reação, a conversão foi praticamente a mesma para todos os óleos (93 – 98%). Ma e Hanna (1999), estudaram o efeito do tempo de reação na transesterificação de sebo bovino. Entre 1 a 5 minutos, a reação ocorreu muito rapidamente e, com 15 minutos foi atingido o ponto máximo de conversão.

A reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino pode ocorrer sob diferentes temperaturas, dependendo do óleo utilizado. Para a transesterificação de óleos refinados com metanol (6:1) e 1 % de NaOH, foram realizados testes sob diferentes temperaturas. Após 1 hora, a quantidade de ésteres formados foi idêntica para as temperaturas de 60 e 45°C e, diferente apenas quando a reação foi conduzida a 32°C.

e) Intensidade de agitação da mistura reacional;

A miscibilidade de óleos e gorduras em metanol ou etanol está diretamente associada a fatores termodinâmicos como temperatura, pressão e concentração (GUNSTONE, 2004). Nas condições de reação tipicamente utilizadas para a transeserificação como mencionado acima, os triacilglicerídeos são pouco solúveis nestes alcoóis, fato que é mais acentuado para o metanol do que para o etanol. Dessa forma, a agitação é um parâmetro muito importante para a reação (KULKARNI *et al*, 2007).

Ma e Hanna (1999), também estudaram o efeito da agitação sobre a reação de transesterificação de sebo bovino. Resumidamente, observaram que sem agitação a reação simplesmente não ocorre, e que quanto maior o número de rotações por minuto, mais rápida a reação transcorreu (MEHER *et al*., 2006). Fatores como formato e tipo de pás, igualmente importantes em termos práticos não foram avaliados.

2.3.1.3. Produção em escala industrial

Como mencionado anteriormente, pode-se afirmar com segurança que 90% das plantas industriais para produção de biodiesel tanto no Brasil quanto no mundo fazem uso da transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino como rota reacional. Apesar de outras alternativas tecnológicas estarem se despontando como possíveis alternativas muito em breve, esta ainda é a rota que predomina no mercado.

Em escala industrial, genericamente, o biodiesel pode ser produzido de acordo com o esquema apresentado na Figura 25.

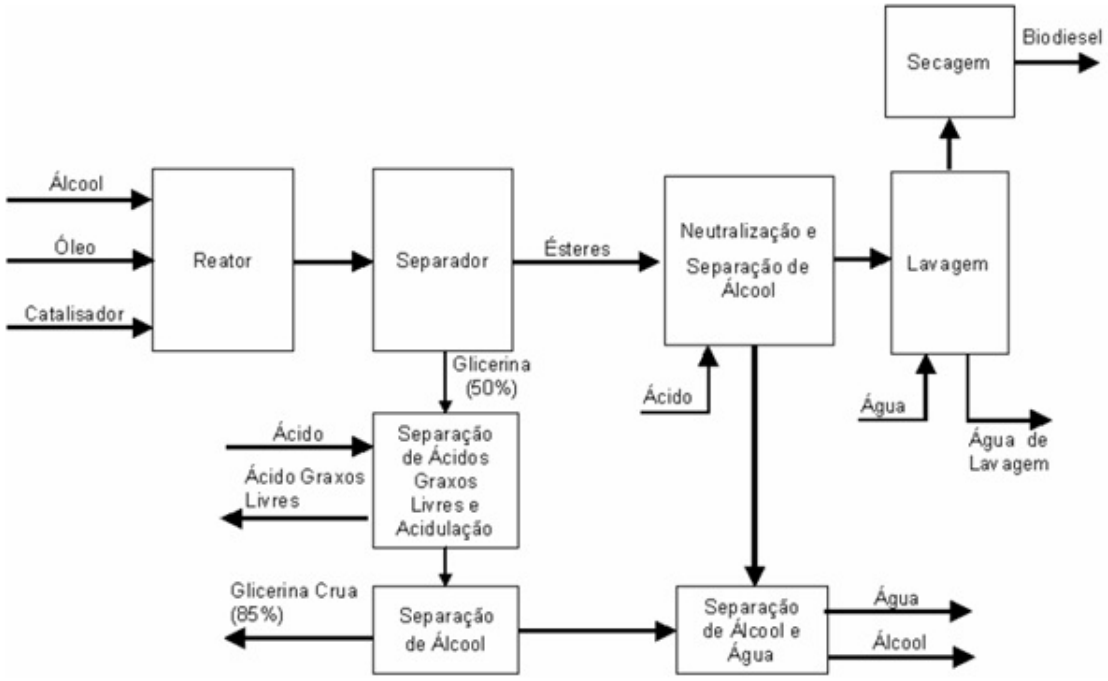


Figura 25: Resumo esquemático do processo industrial de produção de biodiesel (KNOTHE *et al*, 2005).

Por este esquema, pode-se observar que álcool, óleo e catalisador abastecem um reator que pode ser do tipo *CSTR* ou *PLUG FLOW*, de forma contínua ou por batelada, onde efetivamente ocorre a álcoolise sob condições de temperatura e agitação controladas. Concluída a reação, ou alcançado o tempo de residência, as fases glicerina e éster são separadas via decantação natural ou através do emprego de centrífugas.

Seguindo pelo fluxo da glicerina, esta comumente é tratada empregando-se ácidos minerais e, após processos de destilação e decantação pode-se chegar a uma glicerina mais concentrada, comumente conhecida como glicerina loira, que tem 85% de concentração.

Pelo fluxo dos ésteres, após separação da glicerina, destilação do excesso de álcool, esta fase é comumente submetida a lavagem com soluções aquosas de ácidos como cítrico ou fosfórico, que além de promover a neutralização de resíduos de catalisador, remove principalmente impurezas tais como resíduos de glicerol e sabões. Por fim, após secagem, o biodiesel está pronto a ser submetido às análises conforme Resolução nº 07 de 2008 da ANP (ANP, 2009).

Adicionalmente, estes processos em geral, apresentam a particularidade de conterem uma pequena sessão destinada à esterificação de pequenas quantidades de ácidos graxos. Estes ácidos graxos são provenientes do processo de purificação de glicerina e, em alguns casos, do refino físico de óleos ácidos. Tudo isso representa um grande diferencial técnico e econômico para estas plantas, possibilitando maximizar os rendimentos finais pelo aproveitamento máximo das matérias graxas inseridas na unidade.

2.3.2. Produção de biodiesel via catálise homogênea em meio ácido (Esterificação)

Nesta reação, um mol de ácido graxo reage com um mol de álcool, gerando um mol de éster e um mol de água (Fig 26). Os ácidos mais utilizados nesta rota reacional são o sulfúrico, fosfórico, clorídrico e sulfônico, sendo os ácidos sulfúrico e sulfônico respectivamente, os mais utilizados. Embora a transesterificação via catálise ácida ocorra muito mais lentamente que via catálise alcalina (MA e HANNA, 1999) é uma das rotas reacionais mais recomendadas para processamento de matérias-primas que apresentem teores de acidez e umidade relativamente elevados, tais como óleos residuais (NEDUZCHEZHAIN *et al*, 2009; CIVELEKOGLU, 1988; WANG *et al*, 2006; ZHENG *et al*, 2006; FREEDMAN *et al*, 1984).

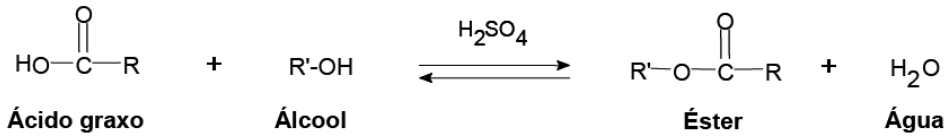


Figura 26: Reação de esterificação via catálise homogênea em meio ácido.

Segundo dados da literatura, condições reacionais tidas como ideais correspondem ao emprego de razões molares álcool:óleo de 30:1, concentrações de catalisador variando entre 0,5 a 1,0% e, temperaturas de 55 a 80°C (MARCHETTI, 2007). Freedman e Pryde (1986) obtiveram rendimento de 99% utilizando 1% de ácido sulfúrico com uma razão molar de 30:1 a 65°C em 50 horas de reação (NODA, 2001).

A reação de esterificação também pode ser utilizada como etapa de pré-tratamento de matérias-primas de elevada acidez, reduzindo o teor de ácidos graxos livres no meio, de forma a viabilizar uma subseqüente etapa de transesterificação (MA e HANNA, 1999; DOMINGOS, 2006).

2.4. Produção de biodiesel via catálise heterogênea

Trabalhos voltados ao aprimoramento do processo para a produção de biodiesel podem ser encontrados há décadas (SCHUCHARDT e LOPES, 1983; WEILIANG *et al*, 2005). O processo considerado ideal deveria não desativar nem consumir o catalisador, que ao mesmo tempo deveria ser fator determinante para eliminar a necessidade de numerosas etapas de purificação dos produtos finais. Além da catálise heterogênea, várias outras abordagens têm sido investigadas com este intuito, incluindo a destilação reativa (KISS e ROTHENBERG, 2006; KISS *et al*, 2006; KISS *et al* 2008) centrifugação de fluxo contínuo (PETERSON *et al*, 2002), catalisadores homogêneos sobrepostos sobre um leito de partículas porosas não catalíticas (HAAS, 2002), e reatores de fluxos oscilatórios (HARVEY, 2003). Uso de microondas para aquecimento de reações com catalisadores heterogêneos à base de bário, alumina, sílica, aluminato de zinco, zircônia também foram relatados com resultados promissores (PORTNOFF *et al*, 2005; BOURNAY *et al*, 2005). Um método que utiliza álcool

em seu estado supercrítico, que elimina a necessidade de catalisador também foi estudado. Este processo exige apenas um curto tempo de residência para alcançar alta conversão (KUSDIANA e SAKA, 2004).

À margem de todas estas alternativas, o emprego de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerado como alternativa mais promissora e por isso, é a mais amplamente estudada (HELWANI *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2010). Neste contexto, conforme apresentado na Tabela 9, diversos estudos têm demonstrado que catalisadores heterogêneos apresentam melhor desempenho que catalisadores homogêneos para produção de biodiesel. Como vantagens, conforme exposto na Tabela 10, pode-se destacar que de forma geral, estes catalisadores quando comparados a catalisadores homogêneos, são mais facilmente separados ao término das reações o que proporciona a obtenção de produtos de elevado grau de pureza. Adicionalmente, existe a possibilidade de regeneração e reuso destes sólidos para catálise de novas reações, o que representa importante impacto nos custos de produção.

Nas seções que seguem, é feita uma abordagem mais detalhada de algumas das referências apresentadas na Tabela 9, que representam os recentes avanços relacionados à obtenção de ésteres a partir de ácidos graxos ou triacilglicerídeos

Tabela 9: Compilação de trabalhos que representam avanços cientificos relacionados à produção de biodiesel (LAM *et al*, 2010; ZHANG *et al*, 2010; HELWANI *et al*, 2009).

Catalisador	**Condições de reação**				**Rendimento(R)/ Conversão (X)**	**Referência**
	Temp. °C	***Álcool utilizado***	***% de Catalisador***	***Tempo de reação (h)***		
Catalisadores homogêneos básicos						
NaOH	60	Metanol (7:1)	1,1	0,33	R = 88.8%	LEUNG e GUO, 2006; DEMIRBAS, 2009.
KOH	87	Metanol (9:1)	6	2	R = 87%	
Catalisadores homogêneos ácidos						
H_2SO_4	95	Metanol (20:1)	4	20	X = 90%	WANG *et al*, 2006.
H_2SO_4	70	Metanol (245:1)	41,8	4	R = 99%	ZHENG *et al*, 2006
H_2SO_4	65	Metanol (30:1)	1	69	X = 99%	FREEDMAN *et al*, 1984
2 etapas reacionais: Catálise ácida seguida de catálise básica						
Sulfato Férrico seguido de KOH	95/65	10:1/6:1 (MeOH)	2/1	2/1	X=97%	WANG *et al*, 2006
Sulfato Férrico	100/100	9:1/7,5:1	2/0,5	2/1	R = 96%	PATIL *et al*,

seguido de KOH		(MeOH)				2010
Sulfato Férrico seguido de CaO	100/60	7:1/7:1 (MeOH)	0,4/Não especificado	3/3	R = 81,3%	WAN OMAR *et al*, 2009
Catálise heterogênea básica						
CaO	Refluxo	Metanol (12:1)	0,85	1	R=66%	KOUZU *et al*, 2008
K_3PO_4	60	Metanol (6:1)	4	2	R=97,3%	GUAN *et al*, 2009
Catálise heterogênea ácida						
WO_3/ZrO_2	75	Metanol:Ác. Oleico (19,4:1)	Não especificado claramente	20	X-85%	PARK *et al*, 2009
SO_4^{2-}/ZrO_2	200	Metanol (6:1)	3	1	R = 90,3%	JITPUTTI *et al*, 2006
SO_4^{2-}/ZrO_2	200	Metanol (6:1)	3	1	R = 86,3%	JITPUTTI *et al*, 2006
ZnO	200	Metanol (6:1)	3	1	R = 77,5%	JITPUTTI *et al*, 2006
ZnO/Al	200	Metanol (24:1)	1,4	1,5	X = 84,25%	JIANG *et al*, 2010
$ZnSt_2$	200	Metanol (18:1)	3	10	X = 98%	JACOBSON *et al*, 2008
Zeolita Y (Y756)	460	Metanol (6:1)	Não especificado claramente	0,37	R=26,6%	BRITO *et al*, 2007
Catalisador a base de amido	80	Metanol (30:1)	10	8	R=92%	LOU *et al*, 2008
$H_3PW_{12}0_{40}.6H_2O$	65	Metanol (70:1)	3,7	14	R=87%	CAO *et al*, 2008
$Zr_{0,7}H_{0,2}PW_{12}0_{40}$	65	Metanol (20:1)	2,1	8	R=98,9	ZHANG *et al*, 2009
Zs/Si	200	Metanol 18:1	3	5	R=98%	JACOBSON *et al*, 2008
SO^{-2}_4/TIO_2-SiO_2	200	Metanol (9:1)	3	4	R=90%	PENG *et al*, 2008
$Fe_2(SO_4)_3$	60	Metanol (15:1)	2	1	X = 59,2%	GAN *et al*, 2010
Catálise enzimática						
Pseudomonas cepacia (PS30)	38,4	Etanol (6,6:1)	13,7	2,47	R=96%	WU *et al*, 1999
*Candida Antarctica (*NOVOZYM 435)	30	Metanol (3:1)	4	50	X=90,4%	WATANABLE, 2001
Penicillium expansum	35	Metanol 1:1	Não especificado claramente	7	R=92,8%	LI *et al*, 2009

Tabela 10: Classificação de catalisadores (HELWANI *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2010).

Tipo de Catalisador	**Vantagens**	**Desvantagens**
Catalisadores homogêneos	• Velocidades de reação altas – 4000 vezes maiores que as reações de	• Muito sensíveis à presença de ácidos graxos livres, de forma que óleos e

básicos	transesterificação catalisadas por bases; • Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético • Catalisadores como NaOH e KOH são relativamente baratos e podem ser facilmente encontrados	gorduras devem apresentar acidez máxima de 2%; • Promovem a formação de sabões pela reação com estes ácidos graxos livres; • A formação de grandes quantidades de sabões diminuem o rendimento da reação causando problemas na etapa de purificação, gerando grandes quantidades de água residual;
Catalisadores heterogêneos básicos	• Proporcionam velocidades de reação relativamente maiores que catalisadores ácidos; • Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético • O catalilsador pode ser facilmente separado da mistura reacional ao término da reação; • Grande possibilidade de reuso e regeneração do catalisador;	• Possibilidade de envenenamento do catalisador quando exposto ao ar; • Apresenta sensibilidade à presença de ácidos graxos livres devido à sua basicidade; • A lixiviação de sítios ativos do catalisador podem resultar na contaminação do produto;
Catalisadores homogêneos ácidos	• Sua ação independente do teor de ácidos graxos livres presentes no meio reacional; • Preferencialmente utilizado para catálise de óleos residuais ácidos; • As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultâneamente; • Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético;	• Velocidades de reação muito lentas; • Catalisadores tipicamente corrosivos; • Há grande dificuldade de separação do catalisador ao término da reação;
Catalisadores heterogêneos ácidos	• Sua ação independente do teor de ácidos graxos livres presentes no meio reacional; • Preferencialmente utilizado para catálise de óleos residuais ácidos; • As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultâneamente; • O catalisador pode ser facilmente separado ao término da reação; • Grande possibilidade de reuso e regeneração do catalisador; • Apresentam menor grau de corrosão que catalisadores homogêneos ácidos;	• Os processos de síntese geralmente apresentam elevados custos; • Geralmente exigem o emprego de elevadas temperaturas e razões molares álcool:óleo, bem como longos tempos de reação; • A lixiviação de sítios ativos do catalisador podem resultar na contaminação do produto;
Catalisadores enzimáticos	• As reações de transesterificação podem ser conduzidas a temperaturas tão baixas quanto às praticadas nas reações via catálise homogênea em meio alcalino; • O catalisador pode ser facilmente removido ao término da reação;	• Velocidades de reação muito lentas; • Elevados custos; • Metanol pode desativar as enzimas;

2.4.1. Catalisadores heterogêneos básicos

Dentre os produtos utilizados como sólidos básicos para produção de biodiesel, os óxidos de metais alcalinos especialmente óxido de cálcio têm atraído muita atenção por apresentarem basicidades relativamente elevadas, baixa solubilidade em metanol e possibilidade de serem sintetizados a partir de matérias-primas de baixo custo como calcário e hidróxido de cálcio (ZABETI *et al*., 2009). KOUZU e *colaboradores*. (2008) relataram que CaO obtido a partir de calcinação do calcário em pó, em $CaCO_3$ a 900°C por 1,5 h em fluxo de gás hélio se mostrou um eficiente catalisador para transesterificação de óleo de soja refinado. O rendimento da reação neste caso foi de 93% após 1 h de reação à temperatura de refluxo de metanol mediante emprego de uma razão molar metanol:óleo de 12:1. A Figura 27 mostra o mecanismo da reação de transesterificação empregando-se o CaO como catalisador heterogêneo. No entanto, o produto final da reação apresentou teor de 3.065 ppm de cálcio (KOUZU *et al*, 2008), valor muito superior aos estabelecidos pelos padrões nacionais e internacionais que definem a as especificações de qualidade do biodiesel. (ANP 7, teor máximo de Ca é 5ppm).

Conforme exposto na Tabela 9, em trabalho publicado recentemente (GUAN *et al*, 2009), observou-se que o tri-fosfato de potássio apresenta alta atividade catalítica para a reação de transesterificação, quando comparado ao CaO. Com o emprego de razão molar álcool:óleo de 6:1, temperaturas de 60°C, concentração de 4% de catalisador e 2 horas de reação, foram obtidos rendimentos de cerca de 97,3% empregando-se óleo de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel. Após a regeneração do catalisador, com solução aquosa de KOH, a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos ainda possibilitou a obtenção de rendimentos de cerca de 88%. Testes realizados mediante adição de um co-solvente mudou o estado de reação de três fases para duas fases, no entanto, reduziu drasticamente a conversão do óleo em ésteres, ao contrário dos resultados obtidos com catalisadores homogêneos. Segundo o autor (GUAN *et al*, 2009), isso aconteceu porque as partículas de catalisador foram facilmente solvatadas por gotas de glicerina derivada do líquido homogêneo na presença do cosolvente, interferindo negativamente na atividade catalítica.

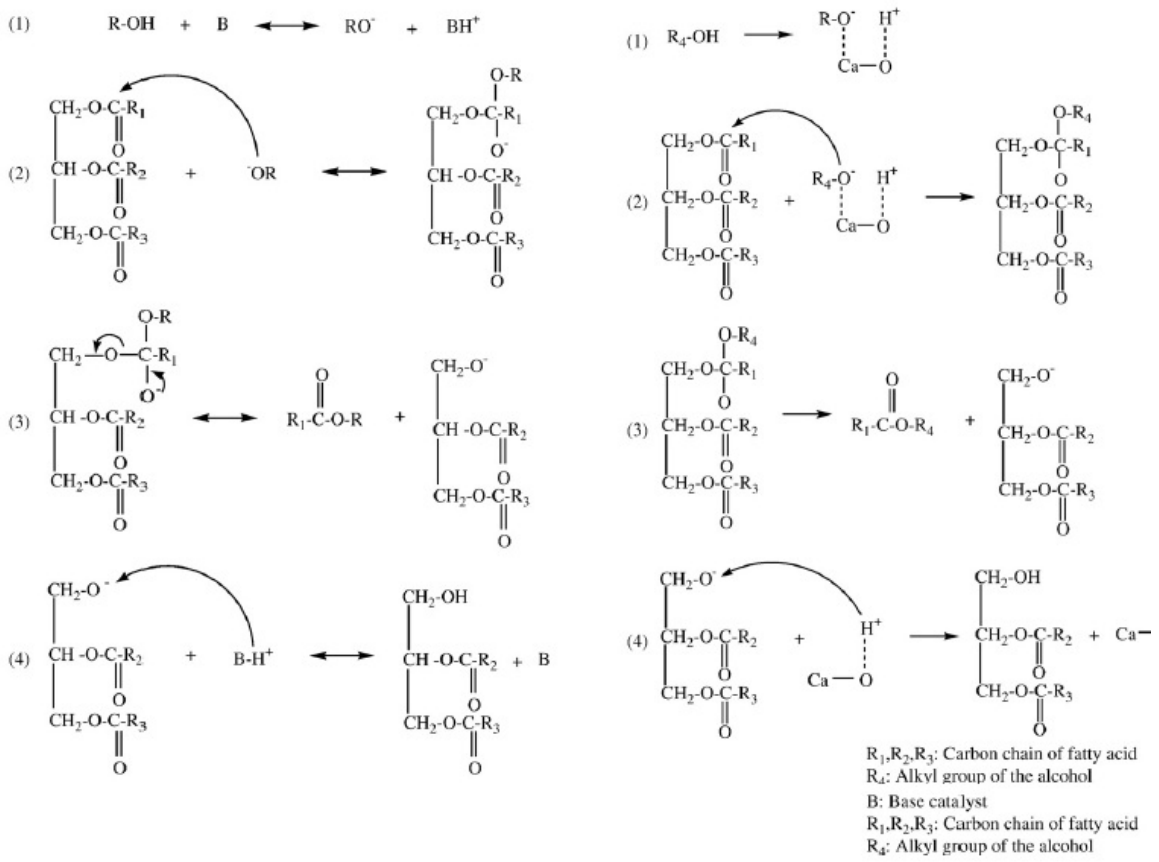


Figura 27: Mecanismo de reação de transesterificação empregando-se CaO como catalisador (KOUZU *et al*, 2008).

2.4.2. Catalisadores heterogêneos ácidos

Atualmente, há na literatura um grande número de trabalhos voltados ao emprego de catalisadores heterogêneos ácidos em pesquisas voltadas à produção de biodiesel (BALAT e BALAT, 2010). Conforme Tabela 9, as principais vantagens relacionadas ao emprego de catalisadores sólidos ácidos para produção de biodiesel correspondem ao fato de serem (1) insensíveis ao teor de ácidos graxos livres presentes no óleo (KULKARNI e DALAI, 2006), (2) a possibilidade de promoverem reações de esterificação e de transesterificação simultaneamente (KULKARNI e DALAI, 2006), (3) a possibilidade de simplificação ou eliminação de etapas de purificação dos produtos finais (JITPUTTI *et al*, 2006), devido à (4) facilidade de separação do catalisador ao término da reação, resultando em um menor nível de contaminação do produto; (5) possibilidade de regeneração e reuso do catalisador e, (6) menor corrosividade quando comparado a catalisadores homogêneos ácidos (SUAREZ *et al*, 2007).

Apesar de todas estas vantagens, limitações quanto à velocidade de reação, lixiviação de sítios ativos e custos relacionados à síntese desta classe de catalisadores constituem grandes limitações à aplicação destes sólidos em escala industrial e, portanto, um desafio aos centros de pesquisa (LAM *et al*, 2010). Nas subseções que seguem é apresentada uma visão geral dos principais avanços relacionados ao emprego de catalisadores sólidos ácidos para produção de biodiesel.

2.4.2.1. Óxido de zircônio (ZrO_2)

Há vários estudos relacionados ao emprego de óxido de zircônio como catalisador sólido ácido para transesterificação de diferentes tipos de matérias-primas por apresentar uma forte acidez superficial (LAM *et al*, 2010; HELWANI *et al*, 2009). Esta propriedade pode ainda ser reforçada através do revestimento da superfície deste óxido metálico com ânions sulfato e tungstato. Isso pode ser feito por impregnação do ZrO_2 com soluções ácidas como, ácido sulfúrico, convertendo este óxido de zircônio em zircônia sulfatada SO_4^{2-}/ZrO_2 (MIAO e GAO, 1997). Jitputti e *colaboradores* (2006), relataram que SO_4^{2-}/ZrO_2 apresenta resultados promissores na transesterificação de óleo de palma bruto e óleo de coco, com rendimentos em ésteres metílicos chegando a 90,3 e 86,3%, (Tabela 9). No entanto, quando o óxido de zircônio não sulfatado foi utilizado como catalisador ao invés do SO_4^{2-}/ZrO_2, rendimentos de apenas 64,5% (óleo de palmiste) e 49,3% (óleo de coco) em ésteres metílicos foram obtidos, respectivamente, o que indica que esta modificação na superfície deste catalisador é fundamental para obtenção de elevadas conversões reacionais.

Aplicação de ZrO_2 na esterificação de óleo de fritura também foram relatados por Park *et al*. (2008). Em seu estudo, o ZrO_2 foi impregnado com WO_3 ao invés de H_2SO_4. Verificou-se que o WO_3/ZrO_2 apresenta maior estabilidade que SO_4^{2-}/ZrO_2 e, portanto, evita a lixiviação de sítios ácidos no meio reacional (PARK *et al*, 2009; PARK *et al*, 2010). A partir deste estudo, verificou-se que 85% dos ácidos graxos livres foram convertidos em ésteres metílicos após 20 horas de tempo de reação a uma temperatura de 75 °C.

2.4.2.2. Óxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos óxidos de metais de transição que têm atraído a atenção para a produção de biodiesel devido às suas propriedades ácidas. Além disso, a introdução do

grupo sulfúrico sobre a superfície do TiO_2 aumenta a acidez deste catalisador. No entanto, há poucos dados na literatura que descrevam a aplicação deste sólido para transesterificação de óleos vegetais (ALMEIDA *et al*, 2008). Recentemente, Chen, *et al*. (2007) avaliaram a atividade catalítica de SO_4^{2-}/TiO_2 e SO_4^{2-}/ZrO^2 na transesterificação de óleo de algodão com elevado teor de ácidos graxos livres, observando rendimentos de 90 e 85% , respectivamente, mediante emprego de elevadas temperaturas (230°C), um ponto negativo, do ponto de vista de aplicabilidade industrial conforme destaca o autor do trabalho. Quando temperaturas menores foram testadas (120 °C) com tempos de reação de 1 hora, o rendimento observado caiu para 40% (ALMEIDA *et al*, 2008).

Peng e *colaboradores*, através de trabalho publicado em 2008 (Tabela 9), propôs que a reatividade do SO_4^{-2}/TiO_2 pode ser aumentada introduzindo-se o SiO_2 para produzir o SO_4^{-2}/TiO_2-SiO_2. Ao adicionar o óxido de silício ao SO_4^{-2}/TiO_2, a área superficial do catalisador aumentou de 90 para 258 m^2/g. Neste trabalho (PENG *et al*, 2008) após a síntese, o SO_4^{-2}/TiO_2-SiO_2 foi testado para catálise da reação de transesterificação de óleo refinado de algodão misturado a 50% de ácido oléico. A conversão deste produto em ésteres metílicos foi superior a 90% , empregando-se temperaturas de 200°C, razões molares metanol:óleo de 9:1, 3% (m/m) de catalisador e 3 horas de tempo de reação. No entanto, a temperatura da reação é ainda considerado muito alta se comparada às temperaturas empregadas na catálise homogênea que situa-se em torno de 60 a 120°C. Além disso, como o próprio autor destaca, uma investigação mais aprofundada especialmente nas características de lixiviação do catalisador deve ser realizada para justificar as suas potencialidades para a produção de biodiesel industrial.

2.4.2.3. Zeólitas

As Zeólitas podem ser sintetizadas com uma extensa variedade de propriedades ácidas e físicas (textura). A estratégia de síntese também pode ser feita de forma a superar limitações difusionais a fim de que seja possível alcançar condições ideais para produção de biodiesel (BALAJI e CHANDA, , 1998). Estes sólidos também podem ser manipulados a fim de apresentarem caráter hidrofóbico sem comprometer os sítios catalíticos funcionalizados. Isto pode ser feito através da incorporação de espécies orgânicas como heteropoliácidos no interior das estruturas porosas (SHANKS e MBARAKA, 2006).

Apesar da flexibilidade relativa à etapa de síntese, a atividade catalítica das zeólitas na catálise da reação de transesterificação é relativamente baixa. Isso ocorre principalmente devido à limitações difusionais na estrutura micro porosa, decorrentes de reagentes volumosos como triacilglicerídeos. Portanto, acredita-se que a reação de transesterificação ocorre apenas na superfície externa do cristal da zeólita. Para superar essa limitação, o tamanho dos poros na estrutura da zeólita deve ser ajustado pela variação da razão Si/Al. Geralmente, a maior razão Si/Al resulta em zeólitas com tamanho de poros maiores (OKUHARA, 2002), mas porém, com menor acidez (CHUNG *et al*., 2008). Assim, apesar das zeólitas com maior tamanho de poros poder superar os problemas de difusão, as taxas de reação são diminuídas.

Brito *et al.* (2007) relataram a aplicação de diferentes zeólita Y como catalisadores na reação de transesterificação de óleo de fritura (Tabela 9). Vários tipos de Zeólita Y com diferentes concentrações de Al_2O_3 e Na_2O foram testados na reação, no entanto, os catalisadores baixa eficiência catalítica. O maior rendimento de biodiesel obtido foi de apenas 26,6% embora a reação tenha sido realizada à temperatura de 460 ° C. Relatos semelhantes sobre a baixa atividade de catalisador zeólita quando usado em transesterificação também foram relatados em publicações recentes (SHU et al. 2007, KISS *et al*. 2006, OKUHARA, 2002).

2.4.2.4. Outros catalisadores ácidos

Outros tipos de catalisadores heterogêneos ácidos estão sendo estudados para produção de biodiesel tanto por esterificação quanto por transesterificação tais como, óxidos de tungstênio, resinas como a Amberlyst115, Lewaitt GF 101, sacarídeos sulfonados, resinas Nafion 1 e, ácidos organosulfonatos funcionalizados em sílica mesoporosa (ARATA *et al*, 2004; LOTERO *et al*, 2005; FURUTA *et al*, 2008; MEUNIER, 2007). Embora catalisadores ácidos heterogêneos venham sendo aplicados com sucesso na esterificação de ácidos carboxílicos, em estudo realizado por Bruce *et al* (2008), foi observado que este catalisador apresenta baixa atividade quando testado na transesterificação de óleos (ÖZBAY *et al*., 2008; PÄÄKKÖNEN E KRAUSE, 2003; *et al*, 1999;. VICENTE *et al*, 1998).

2.5. Catalisadores estudados

2.5.1. Esterificação:

2.5.1.1. Ácido Nióbico

Segundo dados do DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, publicados em 2010, o Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. As reservas medidas de nióbio (Nb_2O_5) aprovadas pelo DNPM e contabilizadas em 2008 totalizaram 842.460.000 toneladas, correspondendo a cerca de 96% da produção mundial (IBRAM, 2010). As principais empresas produtoras no Brasil são a CIA Mineira do Pirocloro de Araxá (CBMM) 60,7%, Anglo American Brasil (Mineração Catalão) 21%, Mineração Taboca 12,8% e outros 5,5% (IBRAM, 2010).

Os depósitos de nióbio e suas minas produtoras podem ser visualizadas no mapa da Figura 28, que indica que além do Brasil e do Canadá, foram verificados depósitos principalmente no Quênia, Uganda, Nigéria, Noruega e Groelândia. O mapa temático de nióbio e tântalo no Brasil também é mostrado na Figura 28.

Em relação ao Brasil, o Estado de Minas Gerais responde por 74,85% das reservas de pirocloro, distribuídas entre os municípios de Araxá (maior reserva mundial de nióbio) e Tapira, com destaque também para o município amazonense de São Gabriel da Cachoeira, Catalão e Ouvidor, ambos em Goiás. A produção de columbita-tantalita primária nos municípios de Presidente Figueiredo (AM), Araçuai (MG) e Nazareno (MG) e columbitatantalita secundária em Itambé (BA), Arquimedes (RO) e Jamari (RO) também são destacadas. Dentre as principais empresas produtoras no ano de 2005, descata-se com 60,72% a Companhia Mineradora do Pirocloro de Araxá.

O nióbio apresenta significativa importância para a balança comercial brasileira do setor mínero-metalúrgico, representando 43% do faturamento externo de toda a indústria nacional de ferroligas, cujas exportações foram de 54.252 t para diversos países em 2008 (Figura 29), representando um saldo acima de US$ 107 milhões em 2008 (Portal DNPM, anuário 2008). Com exceção da área de supercondutores, o nióbio se apresenta forte candidato à substituição nas demais áreas, pelo desenvolvimento de novos produtos, através de pesquisas e projetos em centros tecnológicos para promoção e ampliação de suas aplicações, relevantes para a indústria brasileira.

A maior parte da produção de óxido de nióbio é destinada à indústria de superligas (ferronióbio de alta pureza, níquelnióbio e nióbio metálico), para fabricação de turbinas pelas indústrias aeronáutica e aeroespacial (FOGGIATTO & LIMA, 2003). Também são fabricadas ligas grau vácuo (ferronióbio e níquelnióbio), nióbio metálico de alta pureza (99,9% Nb) em

supercondutores para melhorar a qualidade do aço (dando resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade) e conferir características inoxidáveis (diminui a deterioração por corrosão). O pentóxido de nióbio, como também é conhecido, ainda pode ser aplicado em catalisadores, materiais cerâmicos, vidros e, devido ao seu alto índice de refração, na produção de lentes especiais como as destinadas a microscópios, binóculos, máquinas fotográficas, filmadoras e telescópios. Além da qualidade propiciada, permite também reduzir a massa e a dimensão desses equipamentos. A área superficial para o ácido nióbico em pó é aproximadamente $110m^2/g$ (Portal CBMM, 2007), 30 gramas desse catalisador possuem mais área superficial do que um campo de futebol.

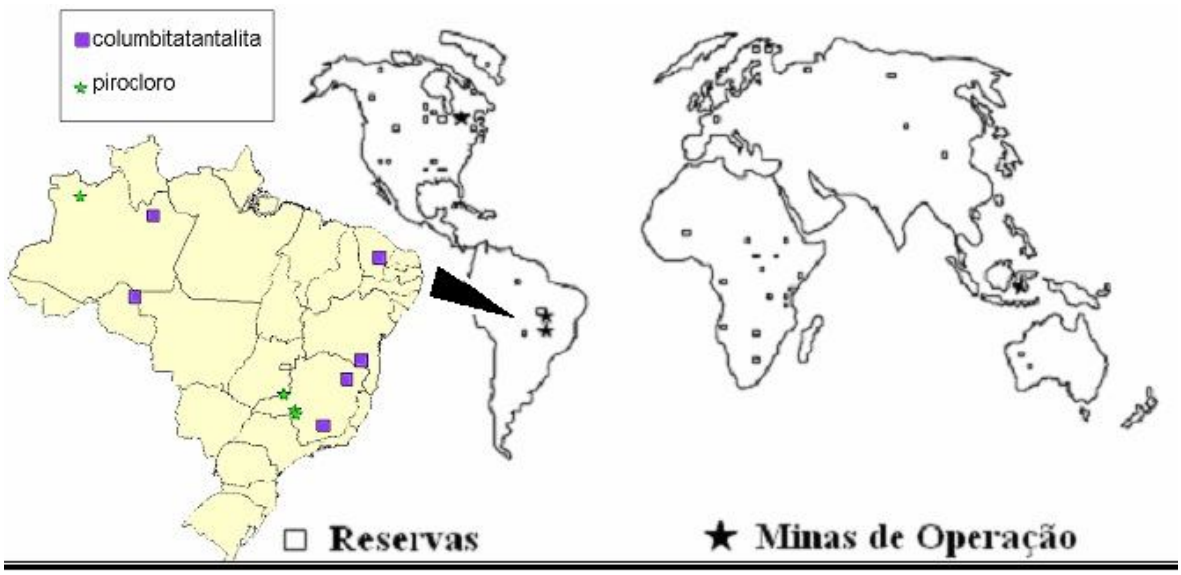


Figura 28: Reservas identificadas e minas exploradoras de nióbio no mundo (direita) e mapa temático brasileiro de nióbio e tântalo (esquerda) (FOGGIATTO & LIMA, 2003)

No ramo da catálise, compostos de nióbio têm sido utilizados para diversas reações de interesse industrial. O nióbio reage com muitos elementos da Tabela periódica para formar uma vasta faixa de compostos e complexos, os quais são ativos para numerosas aplicações catalíticas. Exemplos disso incluem $NbCl_5$, NbF5, NbH, NbS_2, NbN, NbC, NbOx, e organometálicos com Nb. O óxido de nióbio $Nb_2O_5.nH_2O$ é considerado um novo tipo de sólido ácido forte, exibindo alta atividade catalítica e seletividade para algumas reações como

esterificação e condensação, por exemplo, a esterificação de álcool etílico com ácido acético ocorre sobre ácido nióbico com 100% de seletividade (TITHER, 2001).

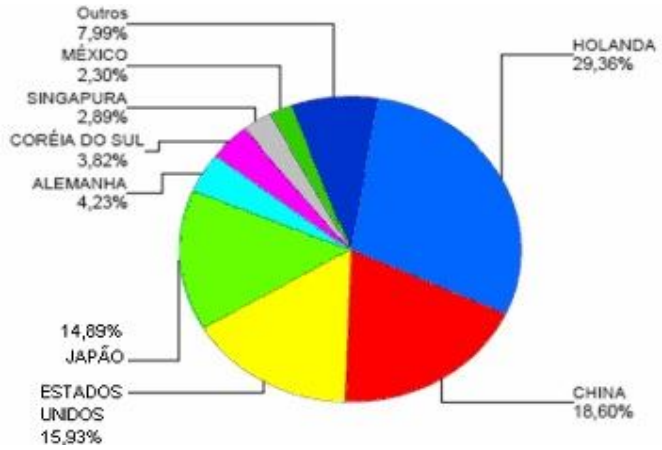


Figura 29: Países de destino das 54.252 t de nióbio exportado pelo Brasil em 2005 (Portal DNPM, 2006).

As amplas aplicações do Nb_2O_5 como catalisadores, o possibilita ser usado como suporte, como fase suportada em sílica, magnésio, titânio, zircônio, zeólitas e alumina ou associado a outros metais (V, Pt, Mo e W) melhorando a sua seletividade em diversas reações (Braga, 2003). Sítios de Lewis são encontrados em todos os óxidos de nióbio suportados, enquanto sítios de Brönsted somente em suportes de alumina e de sílica (de La Cruz, 2004).

Ushikubo *et al*, (1993) mostraram que para o ácido nióbico tratado entre 100ºC e 300ºC, existe um grande número de sítios ácidos com constante de acidez de Hamett de H0= –5,6, correspondendo ao do ácido sulfúrico a 70%. Isso enfatiza seu destaque no uso como sólidos ácidos calcinado à temperaturas moderadas. Mas se o tratamento térmico atingir 500°C, sua superfície torna-se praticamente neutra, devido à eliminação de grupos OH ou à perda da capacidade de absorção de água. A acidez natural da nióbia sem tratamento impede a adsorção de CO2. A complexidade estrutural do Nb2O5 deve-se ao polimorfismo que está relacionado com o método de preparação e com a temperatura de calcinação (CARVALHO *et al*, 2005).

Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição de poros destes catalisadores são importantes na interpretação da atividade catalítica. A

liberação das águas intercamadas por tratamento térmico pode causar queda na cristalinidade do ácido nióbico, ocasionando um ligeiro aumento da área específica, aumentando a atividade catalítica, o que justifica a utilização de pré-tratamento por calcinação (DE LA CRUZ, 2004).

A remoção dos catalisadores homogêneos e seu reaproveitamento é dificultada devida a miscibilidade com os produtos, o que adiciona gastos à esse tipo de catálise. Nos últimos anos a tendência é a substituição de catalisadores homogêneos tradicionais por sólidos ácidos e o desenvolvimento de processos catalíticos alternativos que trariam um grande impacto para a melhoria dos processos em termos econômicos e ambientais (DE LA CRUZ, 2004), pois eles reduzem os gastos do processo devido à possibilidade de regeneração do catalisador para posterior reutilização, reduzindo os problemas de corrosão e formação de sal, minimizando a produção de efluentes com a remoção apenas física do processo. Porém, esses catalisadores devem exibir atividades e seletividades comparáveis às obtidas via catálise homogênea a fim de garantir sua viabilidade econômica (WILSON *et al*, 2000).

Recentes estudos (TANABE 1987, 1990, 2003; NOWAK & ZIOLEK, 1999) listam várias aplicações de interesse industrial, nos quais catalisadores contendo nióbio demonstram melhor desempenho do que sistemas catalíticos tradicionais. Nesse contexto, o nióbio apresenta-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos não só devido à sua acentuada acidez, como também pelo fato de ser matéria-prima nacional. Por conseguinte, a aplicação do ácido nióbico é de grande importância econômica e estratégica para o Brasil.

Em trabalhos realizados anteriormente no Laboratório de Tecnologias Verdes da UFRJ (LEÃO, 2009), os ácidos palmítico, láurico e esteárico foram submetidos à reação de esterificação mediante emprego de ácido nióbico em pó (HY-340) como catalisador e álcool etílico como álcool reagente. Como resultados, foram observadas conversões de até 84%, empregando-se razão molar etanol/ácido graxo de 3:1, temperatura de 200 ºC e 20% de catalisador.

2.5.2. Transesterificação

2.5.2.1. Óxido de zinco

Segundo dados do mais recente Anuário da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2009), a BRAZINCO e a BRAZÓXICO são os maiores produtores deste sólido

no Brasil, cujas produções somadas correspondem a um total de mais de 30 mil toneladas por ano. Ainda segundo a Abiquim, este sólido apresenta diversas aplicações, dentre as quais se pode destacar: alimentação animal, fabricação de borrachas, cerâmicas, galvanoplastia, tintas, vernizes e etc.

O óxido de zinco é um sólido de baixo valor de mercado, estável, re-utilizável, que não oferece riscos ao meio ambiente e amplamente disponível comercialmente em todo o mundo, sendo, por estes motivos, muito utilizado como catalisador em diversos tipos de reação (ALBA-RUBIO *et al*, 2010).

Diversos estudos têm avaliado o emprego do óxido de zinco como catalisador heterogêneo tanto para reações de transesterificação, quanto de esterificação para produção de biodiesel (JIANG *et al*, 2010; ALBA-RUBIO *et al*, 2010 ZHOU *et al*., 2003; ZHAO *et al*, 2004; CHEN *et al*., 2005; LAI *et al*., 2005; QI *et al*., 2006; ZENG *et al*., 2007;. GALEN *et al*, 2004), sendo utilizada na maioria destes estudos em forma de pó. Um aspecto de grande importância relacionado a este catalisador é que ele apresenta alta tolerância a ácidos graxos livres e água (JIANG *et al*, 2010).

Yang e Xie (2007) utilizaram ZnO suportado em $S_x(NO_3)_2$ e obtiveram conversões de cerca de 94% de óleo de soja refinado. Jiang e *colaboradores* (2010), estudaram um complexo à base de Zn/Al em razão de 3,74:1, para produção de biodiesel. Como resultados, obtiveram conversões da ordem de 84,25% empregando-se razões molares metanol/óleo de 24:1, : 200 °C , 1,4% de catalisador e 90 minutos de tempo de reação. A tolerância à presença de água foi comprovada quando nestas mesmas condições de reação, uma amostra de óleo contendo 6% de ácidos graxos livres e 10% e água foi testada, obtendo-se conversões superiores a 80%.

Jiputti *e colaboradores* (2006), testaram o ZnO como catalisador na transesterificação do óleo de palma bruto (1,05 % de acidez livre) com metanol sob razão molar álcool:óleo 6:1, concentração do catalisador 3,0 % em relação a massa de óleo utilizada, temperatura de 200 °C, razão molar metanol/óleo de 6:1, 3% (m/m) de catalisador e 1 hora de reação, que possibilitou a obtenção de um rendimento de cerca de 77,5% em ésteres metílicos. Neste mesmo trabalho, o óxido de zinco foi re-utilizado 4 vezes, com perdas de atividade muito pequenas.

2.5.2.2. Estearato de zinco

O maior produtor deste sólido no Brasil é a Companhia Estearina Paranaense, ou Sin-Estearina, que segundo dados da própria empresa, apresenta capacidade de produção de cerca de 550 tons/ ano. Este sólido tem aplicações na industria de tintas e vernizes (impedindo geleificação dos produtos) plásticos (atua como lubrificante), borracha (atua como desmoldante e ativa a vulcanização) e cosmética (componente de pós faciais devido a suas propriedades aderentes e pelo elevado grau de pureza).

A única referência encontrada na literatura acerca do emprego do estearato de zinco para produção de biodiesel foi um trabalho realizado por Jacobson e *colaboradores* em 2008. Neste trabalho, vários catalisadores sólidos ácidos, incluindo o $ZnSt_2$, foram testados com esta finalidade, a partir do qual foram observadas conversões de até 98% de óleos residuais ácidos, mediante emprego de temperaturas de 200°C, razões molares de 18:1 (metanol), tempos de reação de 10 horas e 3% de catalisador (Tabela 9).

2.5.2.3. Sufato Férrico

Segundo o mais recente anuário da ABIQUIM (2009), o maior fabricante brasileiro deste sólido é a NHEEL QUÍMICA LTDA, com uma produção anual de cerca de 120 mil toneladas. Este sólido é predominantemente aplicado na indústria de papel e celulose e para tratamento de água (ABIQUIM, 2009).

Conforme resultados de trabalhos expostos na Tabela 9, pode-se observar que até momento, este sólido ácido havia sido estudado apenas como catalisador para reações de esterificação de óleos contendo teores relativamente elevados de ácidos graxos livres (GAN *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2010; LAMMERS *et al*, 2009; OUVANG *et al*, 1999; YU *et al*., 2001; MOHAMED *et al*, 2010; WANG *et al*, 2006; ZHENG *et al*, 2010; ZHENG *et al*, 2006; FREEDMAM *et al* (1984).

Destes trabalhos, Wang *et al* (2006), Zheng *et al* (2010) , Zheng *et al* (2006) , Freedmam *et al* (1984) e Zhang *et al* (2010), propuseram a aplicação do sulfato férrico como catalisador para reações de esterificação para pré-tratamento de óleos com elevados teores de ácidos graxos livres, seguido de reação de transesterificação via catálise homogênea em meio básico, obtendo em sua maioria conversões superiores a 90% no estágio de pré-tratamento (esterificação).

Em trabalho publicado por Gan e *colaboradores* (2010), foi realizado um estudo comparativo do efeito catalítico do sulfato férrico com o ácido sulfúrico, com um terceiro experimento realizado em paralelo sem a presença de catalisador (Figura 30), de onde observou-se que o sulfato férrico apresenta melhor desempenho que o ácido sulfúrico na catálise desta reação.

A possibilidade de reuso deste catalisador também foi avaliada neste trabalho (GAN *et al*, 2010). Para esta avaliação, o sulfato férrico foi re-utilizado por diversas vezes empregando-se em cada uma delas, uma condição de reação que envolveu tempos de 3 horas, 3,5% (m/m) de catalisador, razões molares ácido graxo/metanol de 18:1 e temperaturas de 95°C, de onde observou-se que a atividade deste catalisador apresentou maior declínio apenas no primeiro re-uso, sendo que nos demais, este declínio foi muito menor.

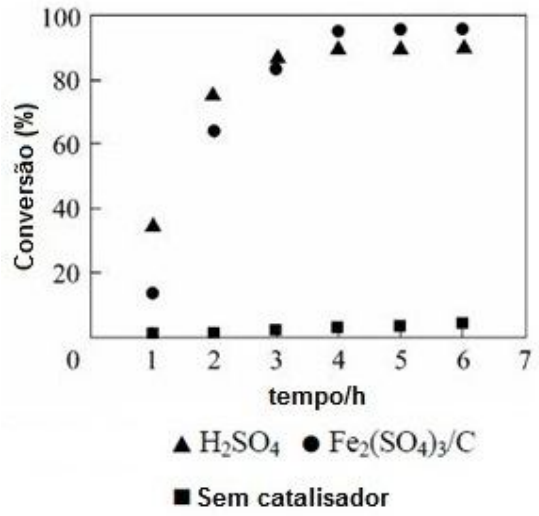


Figura 30: Atividade catalítica do sulfato férrico e ácido sulfúrico (95°C, 5,5% (m/m) de catalisador e razão molar metanol/ácido graxo de 15:1) (GAN *et al*, 2010).

2.5.2.4. Amberlyst A26OH e Etilatos de Magnésio Clorado e não Clorado

O nome Amberlyst, corresponde a uma classe de resinas poliméricas de troca iônica produzidas pela Rhom and Haas, compostas por copolimeros de divinilbenzeno com diferentes propriedades superficiais e porosidades. Estas resinas tem sido otimizadas para diferentes tipos de aplicações há cerca de 40 anos (RHOM *and* HAAS, 2010).

A resina Amberlyst A26OH, especificamente, é uma base forte, aniônica, contendo grupos de amônio quaternário. Segundo dados do fabricante, sua estrutura macroreticular promove elevada resistência mecânica e área superficial de 30 m^2/g (RHOM *and* HAAS, 2010). Este produto é comumente utilizado na catálise de reações como as de condensação aldólica, nas quais é necessário o emprego de bases fortes. Também há relatos na literatura quanto ao uso deste produto para remoção de mercaptanas e ácidos de hidrocarbonetos e outros solventes não-polares, como remoção de ácido oléico de hidrocarbonetos clorados e para acidificar soluções de fenol-acetona. Sua estrutura química confere boa atividade catalítica para estas finalidades em meios aquosos e não aquosos, sem limites de pH (SIGMA ALDRICH, 2010; RHOM AND HAAS COMPANY, 2001; MARCHIONNA e GIROLAMO, 2001).

Não há relatos na literatura relativos ao emprego desta resina para produção de biodiesel, no entanto, outras resinas da RHOM *and* HAAS, como as Amberlysts 15, A27, e BD20, de caráter ácido em sua maioria, já foram estudadas como catalisadores para produção de biodiesel (YONEMOTO *et al*, 2007; LEE *et al*, 2009; MAHAJANI e THOTLA, 2009). Cabe destacar que nestes trabalhos, estas resinas foram avaliadas fundamentalmente como catalisadores para reações de esterificação e não transesterificação.

Não foram encontradas referências quanto ao emprego de etilatos de magnésio clorado e não clorado como catalisadores para produção de biodiesel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a realização dos experimentos foram empregados os seguintes materiais:

- Reator Autoclave PARR 4842;
- Balanças analítica e semi-analítica;
- Mufla;
- Estufa;
- Utensílios diversos como béqueres, erlenmeyers, buretas, espátulas, balões volumétricos, funis de separação, etc.
- Cromatógrafo gasoso (Shimadzu);
- Analisador de área superficial TriStar 3000 (Micromeritics);
- Papel de filtro qualitativo de 3 micras, 12,5 cm de diâmetro e 0,5% de cinzas (Nalgon);

E os compostos químicos:

- Óleo de soja refinado (Bunge Alimentos);
- Álcool metílico 99,9% (Tédia Brasil);
- Álcool etílico 99,9% (Tédia Brasil);
- Sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$ (Kemira-Nheel);
- Estearato de zinco - octanoato de zinco (Companhia Estearina Paranaense);
- Óxido de zinco (ZnO) (Base Química);
- Resina Amberlyst A26OH (Rhom and Haas);
- Etilato de magnésio (Evonik);
- Etilato de magnésio clorado (Evonik);
- Ácido Palmítico (MP Biomedicals);
- Ácido Oleico (Vetec);
- Ácido Láurico (Vetec);
- Ácido Esteárico (Vetec);
- Ácido Linoleico (MP Biomedicals);
- Borra ácida de palma aproximadamente 90% de acidez (Agropalma);

- Óxido de Nióbio (Nb_2O_5) foi utilizado como catalisador sólido ácido, fornecido pela CBMM em sua forma hidratada (HY-340) e calcinada a 200 ºC por 1 hora antes de ser utilizado em forma de pó (S_{BET}= 80m^2/g);
- Solução alcóolica de fenolftaleína (10%);
- Solução 0,25N de NaOH;
- Padrões cromatográficos;

3.2. Reações de esterificação

As reações de esterificação foram realizadas em reator descontínuo (Parr Instruments Inc. – Modelo 4842), do tipo autoclave, feito em aço inox, de volume útil de 300 mL, 500 rpm e que suporta uma pressão máxima de trabalho de 5.000 psi (345 bar). Este reator possui um tubo para retirada de amostras, bem como, sistema de agitação e manta externa para aquecimento, conforme esquema apresentado na Figura 31.

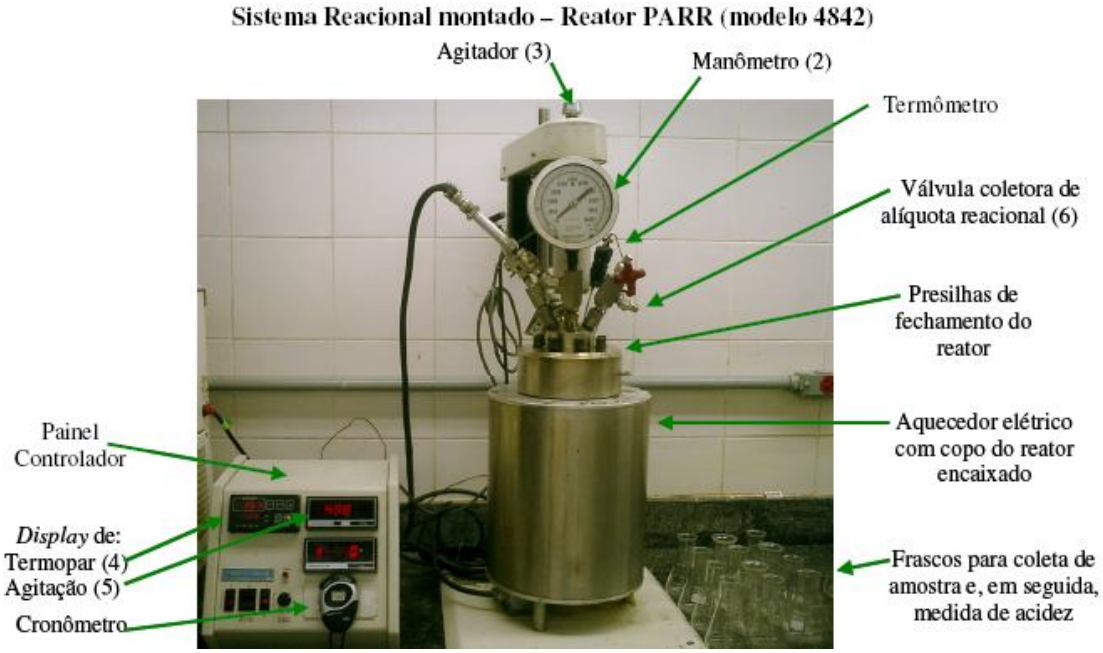


Figura 31: Reator parr, modelo 4842 utilizado nos ensaios reacionais.

Cada ácido graxo (100g) foi esterificado variando-se a razão molar metanol em presença de HY-340 (ácido nióbico), de acordo com o planejamento de experimentos exposto na Tabela 11. Todos os reagentes foram previamente misturados à temperatura ambiente antes do início de cada reação com quantidades predeterminadas do catalisador. O tempo zero de reação também foi tomado quando a mistura atingiu a temperatura de reação para cada experimento. Foram retiradas amostras de cerca de 2 mL cada, nos tempos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos. A conversão de cada reação foi medida através da análise de teor de ácidos graxos livres (%), segundo metodologia oficial AOCS Ca-5a 40.

Um planejamento fatorial envolvendo 3 variáveis independentes, temperatura de reação (T), razão molar acido graxo:metanol (RM) e, concentração de catalisador (C), em 2 níveis (2^3) foi realizado randomicamente. A Tabela 11 mostra os valores dos níveis e a nomenclatura utilizada. A fim de se avaliar a reprodutibilidade destes experimentos, foi realizada triplicata do ponto central.

Tabela 11: Planejamento fatorial utilizado para esterificação de ácidos graxos com metanol anidro, catalisado por ácido nióbico

Experimento	**Razão Molar (RM)**	**Conc. Catalisador. (%) (C)**	**Temperatura; °C (T)**	**RM**	**C**	**T**
1	1.2	0.0	150.0	-1	-1	-1
2	3.0	0.0	150.0	+1	-1	-1
3	1.2	20.0	150.0	-1	+1	-1
4	3.0	20.0	150.0	+1	+1	-1
5	1.2	0.0	200.0	-1	-1	+1
6	3.0	0.0	200.0	+1	-1	+1
7	1.2	20.0	200.0	-1	+1	+1
8	3.0	20.0	200.0	+1	+1	+1
9	2.1	10.0	175.0	0	0	0
10	2.1	10.0	175.0	0	0	0
11	2.1	10.0	175.0	0	0	0

Seguindo metodologia proposta em trabalhos realizados anteriormente em nosso laboratório (TAPANES, 2008; LEÃO, 2009) um modelo linear foi proposto levando-se em conta cada tempo de reação, de acordo com a Equação 1:

$$X_A = a + b.R + c.C + d.T + e.RM.C + f.RM.T + g.CT + h.RM.CT \quad (1)$$

onde X_A é a conversão da reação, *RM* é a razão molar ácido graxo: metanol, *C* é a concentração do catalisador (%m/m), *T* a temperatura de reação em °C, e ***a, b, c, d, e, f, g*** e ***h*** os parâmetros a serem estimados utilizando-se o software Statistica 6.0. A influência de cada uma das variáveis independentes na conversão da reação foi verificada, assim como as interações entre elas.

Um modelo global (TAPANES, 2008; LEÃO, 2009) também foi ajustado a todos os tempos de reação, de acordo com a equação abaixo:

$$X_A = i + j.RM + l.T + m.M + n.V + o.\ln t \quad (2)$$

onde *M* é a massa do catalisador (g), *V* o volume total dos reagentes (ml) e, ***i, j, l, m, n*** e ***o***, os parâmetros a serem estimados, também utilizando o software Statistica 6.0.

3.2.1. Modelagem cinética

Para estudos de modelagem cinética, foram propostas duas abordagens distintas. Na primeira, foram testados diferentes modelos considerando superfície de reação, adsorção ou dessorção como etapas limitantes da velocidade de reação, se a reação é reversível ou irreversível, se há ou não produtos no início da reação e quais reagentes (metanol, ácidos graxos ou ambos) são adsorvidos (TAPANES, 2008).

Na segunda abordagem, um modelo cinético reversível foi testado com intuito de possibilitar extrapolação das condições, das variáveis independentes e elucidar as taxas de reação para a esterificação de cada um dos ácidos graxos estudados (CÂMARA e ARANDA, 2010).

Para a primeira abordagem, resultados de 55 experimentos (5 ácidos graxos, 11 experimentos com cada) foram utilizados para testar diversos modelos cinéticos propostos. Alguns aspectos foram considerados para modelagem cinética. Primeiramente, 14 modelos heterogêneos foram propostos conforme Tabela 12. Os modelos HE1-HE3 seguem o modelo de Langmuir-

Hinshelwood (ambos os reagentes são adsorvidos), enquanto os modelos HE4-HE14 seguem o modelo de Eley-Rideal (apenas um dos reagentes é adsorvido, enquanto o outro se mantém na fase liquida).

Tabela 12: Modelos propostos para cinética heterogênea.

Modelo	**Etapa determinante da velocidade**	**A reação é reversível na superfície do catalisador?**	**Há produtos no início da reação?**	**Quais reagentes são adsorvidos?**	**Expressão da velocidade de reação**
HE1	Reação	Não	Sim	Ambos	$r = kC_{AS}C_{BS}$
HE2	Reação	Não	Não	Ambos	$r = kC_{AS}C_{BS}$
HE3	Reação	Sim	Sim	Ambos	$r = kC_{AS}C_{BS} - k'C_{CS}C_{DS}$
HE4	Reação	Não	Não	Acido	$r = kC_{AS}$
HE5	Reação	Sim	Sim	Acido	$r = kC_{AS} - k'C_{CS}$
HE6	Reação	Não	Sim	Acido	$r = kC_{AS}C_{B}$
HE7	Reação	Não	Não	Acido	$r = kC_{AS}C_{B}$
HE8	Reação	Sim	Sim	Acido	$r = kC_{AS}C_{B} - k'C_{CS}C_{D}$
HE9	Adsorção	Não	Sim	Acido	$r = kC_{AS}$
HE10	Adsorção	Não	Não	Acido	$r = kC_{AS}$
HE11	Dessorção	Não	Sim	Acido	$r = -kC_{CS}$
HE12	Reação	Sim	Não	Acido	$r = kC_{AS}C_{B} - k'C_{CS}C_{D}$
HE13	Reação	Sim	Não	Acido	$r = kC_{AS}C_{B} - k'C_{C}C_{D}$
HE14	Reação	Sim	Sim	Metanol	$r = kC_{A}C_{BS} - k'C_{C}C_{DS}$

O modelo HE2, que considera a superfície de reação como etapa limitante da velocidade de reação, uma reação irreversível, onde não há produtos no início da reação e, que ambos os reagentes são adsorvidos, será deduzido a seguir. Considere a seguinte reação:

$$A + B \Leftrightarrow C + D$$

onde A é o ácido graxo, B é o metanol, C é o éster metílico, e D, é a água. As seguintes etapas foram consideradas (S é o sítio ativo):

(a) Adsorção:

Adsorção do ácido graxo (r_{ADA})

$$A + S \underset{k-A}{\overset{kA}{\rightleftarrows}} A.S$$

Adsorção do metanol (r_{ADB})

$$B + S \underset{k-B}{\overset{kB}{\rightleftarrows}} B.S$$

(b) Reações superficiais (r_S):

$$A.S + B.S \underset{k-S}{\overset{kS}{\rightleftarrows}} C.S + D.S$$

(c) Desorção:

(c1) Desorção do Ester (r_{DC}):

$$C.S \underset{k-C}{\overset{kC}{\rightleftarrows}} C + S$$

(c2) Desorção da água (r_{DD}):

$$D.S \underset{k-D}{\overset{kD}{\rightleftarrows}} D + S$$

As constantes de equilíbrio podem ser definidas como:

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}; K_B = \frac{k_B}{k_{-B}}; K_C = \frac{k_{-C}}{k_C}; K_D = \frac{k_{-D}}{k_D}; K_S = \frac{k_S}{k_{-S}}; K_E = \frac{K_A K_B K_S}{K_C K_D}$$

A concentração total de sítios do catalisador (C_t) é igual a

$$C_t = C_V + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} \quad (3)$$

onde C_V é a concentração de sítios vazios e C_{AS}, C_{BS}, e C_{DS} a concentração dos sítios ocupados dos reagentes e produtos.

Usando a definição de velocidade de adsorção e dessorção (r_{ADA}, r_{ADB}, r_{DC} e r_{DD}) e considerando que a superfície de reação é a etapa limitante da velocidade de reação, a superfície de reação (r_S) pode ser expressa como:

$$(-r_A) = r_S = \frac{kK_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_E)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \tag{4}$$

onde $k = k_S.C_t$. Expressando as concentrações como função da conversão da reação X_A e usando as seguintes definições:

$$k_1 = kK_A K_B C_{A0} C_{B0} \tag{5}$$

$$k_2 = -kK_A K_B (C_{A0}{}^2 + C_{A0} C_{B0}) \tag{6}$$

$$k_3 = kK_A K_B C_{A0}{}^2 \tag{7}$$

$$k_4 = 1 + (K_A C_{A0} + K_B C_{B0})^2 \tag{8}$$

$$k_5 = C_{A0}(-K_A - K_B + K_C + K_D) \tag{9}$$

A velocidade de reação pode ser expressa como

$$(-r_A) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A{}^2}{(k_4 + k_5 X_A)^2} \tag{10}$$

Considerando as seguintes definições:

$$K_1 = kK_A K_B C_{B0} \tag{11}$$

$$K_2 = kK_A K_B (C_{A0} + C_{B0}) \tag{12}$$

$$K_3 = kK_A K_B C_{A0} \tag{13}$$

$$K_4 = k_4^2 \tag{14}$$

$$K_5 = 2k_4 k_5 \tag{15}$$

$$K_6 = k_5^2 \tag{16}$$

$$(-r_A) = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \tag{17}$$

A seguinte equação diferencial pode ser obtida:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{K_1 + K_2 X_A + K_3 X_A^{\ 2}}{K_4 + K_5 X_A + K_6 X_A^{\ 2}} \tag{18}$$

A mesma dedução foi realizada para outros 13 modelos (Apêndice A). Utilizando-se o software Maple 9.0, esta equação diferencial pode ser resolvida e os parâmetros calculados e analisados quanto a seus coeficientes de correlação, análises de *Loss Function* e probabilidade normal de resíduos, usando dados de conversão *versus* tempo através de regressão não-linear com o software Statistica 6.0.

Como mencionado no início desta seção, foi realizada uma segunda abordagem para modelagem cinética, no qual um modelo cinético reversível foi utilizado conforme Equação 19, sendo k_1 a constante de formação do produto e k_2 a constante da reação reversível. A correlação dos dados experimentais para os cálculos de k_1 e k_2 foi realizada utilizando-se um Simulador para Determinação de Parâmetros Cinéticos, que utiliza rotina inversa R2W-*Random Restricted Window* e considera ordem reação como sendo igual a 1 para cada componente (CÂMARA e ARANDA, 2010). Os parâmetros inseridos neste simulador são: volume do reator, massa do ácido graxo utilizado, peso molecular do ácido graxo utilizado, massa do álcool utilizado, peso molecular do álcool utilizado e os resultados experimentais de conversão para cada tempo de reação.

$$\frac{dC_{bio}}{dt} = K_1 C_{Ácidograxo} C_{Metanol} - K_2 C_{Biodiesel} C_{Agua} \tag{19}$$

Através da rotina R2W são feitas estimativas aleatórias no domínio dos parâmetros. Neste método, inicialmente é feita uma estimativa aleatória dos parâmetros e, após a determinação da melhor solução há uma nova busca, porém, mais restrita, próxima à melhor solução encontrada na primeira etapa. A melhor solução é obtida pela função dos resíduos quadrados (Equação 20), que por sua vez, é obtida pela comparação das conversões observadas experimental (X_{exp}) e teoricamente (X_{teo}).

$$Q = \sum_{i=1}^{n} (X_{teo} - X_{\exp})^{\ 2}$$

(20)

Com os valores de k_1 e k_2, foram calculadas as constantes de equilíbrio (Eq. 21), que permitiram obter as conversões teóricas através da Equação 22.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \tag{21}$$

$$K_{eq} = \frac{C_{biodiesel} C_{água}}{C_{ácidograxo} C_{metanol}} \tag{22}$$

Na Eq. 22, a constante de equilíbrio é relacionada com a concentração das espécies considerando a estequiometria da reação. A concentração dos compostos pode ser convertida em conversão que é determinada com o valor da constante de equilíbrio (CÂMARA e ARANDA, 2010).

3.2.2. Modelagem molecular

O método semi-empírico é baseado nos princípios da mecânica quântica, o que permite a realização de cálculos mais complexos, pois considera o movimento dos elétrons de valência. A distinção entre este método e o método *ab initio* é uma abordagem para a resolução da equação de Schroedinger. Desta solução, de acordo com o operador aplicado, é possível calcular várias propriedades, tais como energia, densidade de carga, momento de dipolo, etc. Os métodos semi-empíricos referem-se aos elétrons de valência em movimento e aos demais, "congelados". Isto confere bons resultados à aplicação deste método em sistemas com moléculas grandes, reduzindo tempo e custo operacional, como com o uso de ácidos graxos. As simplificações referentes a este método podem envolver o uso de informações experimentais e a exclusão de algumas integrais.

Há diferentes métodos semi-empíricos. O primeiro a ser desenvolvido foi o de Hückel, que se destinou apenas ao cálculo de moléculas planas contendo elétrons Π (SOUZA, 2002). Outros métodos semi-empíricos são atualmente utilizados como AM1, PM3 e MNDO, cuja variação é em relação à parametrização. Além disso, essa referência permite uma compreensão melhor sobre a formação das ligações químicas, pois estes elétrons de valência participam efetivamente das reações através dos orbitais de fronteiras (HOMO orbital molecular ocupado

de mais alta energia e LUMO-orbital molecular inocupado de mais baixa energia), de modo que os orbitais das moléculas se combinem apenas com orbitais de simetria e energia semelhantes.

De acordo com estas considerações, a reatividade de ácidos graxos do tipo C_{18} obtida experimentalmente, foi comparada com valores teóricos de energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), e a energia total destes ácidos graxos. O método semi-empírico AM1 foi aplicado utilizando-se o software SPARTAN.

3.3. Reações de transesterificação

Assim como as reações de esterificação, as reações de transesterificação foram realizadas em reator de bancada, fabricado pela Parr Instruments, Modelo 4842.

Quando dados de área superficial dos sólidos utilizados neste trabalho não foram cedidos pelo fabricante/ fornecedor do produto, estes foram medidos em nosso laboratório em Analisador de Área Superficial Tristar, submetendo-se as amostras inicialmente a um tratamento térmico para remoção de umidade a temperaturas de cerca de 300 °C, sendo a partir daí submetidas a um vácuo de 60 mmtor por 1 hora para subseqüente análise mediante inserção de nitrogênio.

Para a realização dos experimentos, os catalisadores foram transferidos para o reator em batelada, contendo a mistura de óleo com álcool. O cálculo das quantidades de álcool e catalisador teve como base a massa de óleo de soja refinado, que foi fixada em 100g para todos os experimentos. Após o fechamento do flange da autoclave o sistema foi aquecido até a temperatura de reação, previamente determinada antes de cada experimento. As quantidades de álcool foram definidas em função da massa molar de óleo e, a quantidade de catalisador foi determinada como um percentual da massa de óleo utilizada. Em todos os casos, os tempos de reação foram de 1 hora sob agitação de 500 RPM.

Ao final de cada teste, os produtos foram transferidos para funis de separação para resfriamento e possível separação de fases. A camada superior, contendo a mistura de ésteres, foi removida e submetida à filtração a vácuo com papel de filtro qualitativo de 3 micras.

Após a filtragem, o produto foi submetido a análises de teor de glicerina total, conforme Resolução nº 07/2008 da ANP. Esta análise consiste na somatória do glicerol existente nas moléculas de mono, di e triacilglicerídeos residuais e também do glicerol livre.

Para a realização destas análises foi utilizado cromatógrafo Shimadzu, equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar DB – 5HT da J & W (122-5711) de 15m x 0,25mm x 0,1 µm e sistema de injeção *On Column*. O software para tratamento dos dados foi o CG SOLUTION.

A conversão foi calculada em função do teor de glicerol total, conforme Equação 23, proposta por SAMPAIO e CAMACHO em 2005:

$$\mathbf{X}(\%) = \frac{\boldsymbol{GT}\ (\text{ó}\boldsymbol{leo\ de\ soja}) - \boldsymbol{GT}\ (\boldsymbol{amostra})}{\mathbf{GT}\ (\text{ó}\mathbf{leo\ de\ soja})} \times \mathbf{100}$$

EQUAÇÃO 23: Cálculo de conversão

Onde:

X (%) = Conversão mássica;

GT (óleo de soja) = Percentual médio de glicerol total contido no óleo de soja (10,6%) e,

GT (Amostra) = Percentual de glicerol total contido na amostra

3.3.1. Realização dos experimentos

Os catalisadores avaliados neste trabalho, ZnO, $ZnSt_2$ e $Fe_2(SO_4)_3$, etilatos de magnésio clorado e não clorado e, resina Amberlyst A26OH, foram submetidos a testes preliminares para avaliação de seus respectivos potenciais para catálise da reação de transesterificação de triglicerídeos. A partir daí, a viabilidade de realização de novos testes pôde ser avaliada.

3.3.1.1. Testes preliminares com ZnO, $ZnSt_2$ e $Fe_2(SO_4)_3$

Os testes preliminares realizados para o ZnO, $ZnSt_2$ e $Fe_2(SO_4)_3$ foram agrupados nesta seção pois, a mesma lógica inicial de testes fora aplicada a todos.

Estes testes preliminares foram realizados conforme condições de reações expostas na Tabela 13.

Os parâmetros escolhidos para esta análise preliminar levam em consideração além de limites previamente estabelecidos na seção de objetivos do presente trabalho, tais como, a busca por condições de reação mais brandas possíveis que permitam a obtenção de conversões satisfatórias, o emprego de condições de reação mais próximas possíveis das condições atualmente empregadas para catálise homogênea, que correspondem a razões molares da ordem de 8 a 13:1, concentrações de catalisador que variam de 1 a 3% e, temperaturas em torno de 60 °C (KNOTHE *et al*, 2005). Por outro lado, tendo como base trabalhos anteriormente realizados em nosso laboratório envolvendo catalisadores heterogêneos (TAPANES, 2008; LEÃO, 2009; GONÇALVES, 2008), uma ampla faixa de variação de temperatura e concentração de catalisador foi proposta para esta etapa do trabalho.

Para isso, conforme exposto na Tabela 13, foram propostas inicialmente 3 condições de reação com ampla faixa de variação para RM, C e T, dentro de limites considerados práticos para possíveis aplicações industriais futuras.

Tabela 13: Condições reacionais empregadas nos testes preliminares.

Razão molar álcool:óleo (RM)	**Temperatura (T, ^oC)**	**Percentual de catalisador (C, m/m)**
8:1	180	3
13:1	230	5
13:1	110	10

Os resultados obtidos a partir destes testes nortearam as condições de reação dos testes seguintes, conforme exposto nas seções que seguem.

3.3.1.2. Planejamento de experimentos

Após serem selecionados os limites de variação, os experimentos foram realizados através de planejamentos fatoriais randomizados do tipo 2^3, variando-se a razão molar (RM) de 8 a 13:1, concentração de catalisador (C) de 2 a 10% e, temperaturas de 150 a 230°C, totalizando 8

experimentos para cada tempo de reação (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min) e mais 3 pontos centrais por planejamento (Tabela 14). Todos os reagentes foram previamente misturados à temperatura ambiente antes do início de cada reação com quantidades predeterminadas do catalisador.

Tabela 14: Planejamento fatorial do tipo 2^3 para experimentos de transesterificação.

Exp.	Ordem	Catalisador (C, %)	Temperatura (T, ºC)	Razão Molar (RM)	C	T	RM
1	10	2	150	8	-1	-1	-1
2	8	10	150	8	+1	-1	-1
3	4	2	230	8	-1	+1	-1
4	6	10	230	8	+1	+1	-1
5	11	2	150	13	-1	-1	+1
6	2	10	150	13	+1	-1	+1
7	5	2	230	13	-1	+1	+1
8	3	10	230	13	+1	+1	+1
9	7	6	190	10,5:1	0	0	0
10	1	6	190	10,5:1	0	0	0
11	9	6	190	10,5:1	0	0	0

Uma particularidade do equipamento utilizado (Reator PARR), é que se leva cerca de 30 minutos para que a temperatura de reação seja alcançada. Dessa forma, em todos os experimentos, o tempo zero foi marcado somente quando as misturas reacionais atingiram suas respectivas temperaturas de *set point*.

Após iniciada a marcação do tempo de reação, alíquotas de cerca de 1,5 a 2,0 mL foram recolhidas nos tempos 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos para cada reação, com intuito de verificar a porcentagem da conversão no tempo “t” de coleta da alíquota (Xt) calculada através da Equação 23.

Além dos experimentos expostos na Tabela 14, também foram realizados experimentos envolvendo 2 etapas de reação e de reuso para os catalisadores que apresentaram melhor desempenho.

Um modelo linear foi proposto levando-se em conta as conversões observadas no tempo de 60 minutos para cada reação, de acordo com a equação 1 (descrição seção 3.2), onde as únicas diferenças são que RM corresponde à razão molar óleo de soja: álcool e não, ácido

graxo:álcool, e que a conversão (X%) neste caso é medida a partir do teor de glicerol total e não acidez livre.

Um modelo global (Equação 2) também foi ajustado aos resultados do experimentos obtidos conforme Tabela 14.

Experimentos adicionais empregando-se etanol anidro (99,8%) e hidratado (95,0%) também foram realizados para comparação do efeito deste tipo de álcool nas melhores condições de reação encontradas utilizando-se o metanol como álcool reagente.

3.3.2. Testes preliminares com os etilatos de magnésio clorado e não clorado

Para avaliação preliminar dos etilatos de magnésio clorado e não clorado, os percentuais de catalisador, razões molares álcool: óleo e tempos de reação, foram fixados em 2% (m/m), 10:1 e 60 minutos, respectivamente. As temperaturas utilizadas nestes testes preliminares foram de 100, 120 e 140 ºC. Os produtos finais após serem submetidos à purificação por filtração à vácuo foram analisados quanto aos seus respectivos teores de glicerol total (NBR 15344) e teores de sabões (AOCS Cc 17-95).

3.3.3. Testes preliminares com a resina Amberlyst A26OH

A resina Amberlyst A26OH é uma resina fortemente básica, de área superficial de $30m^2/g$, fabricada pela Rhom and Haas. Conforme exposto na Tabela 15, este sólido foi inicialmente submetido a experimentos de transesterificação onde, nos experimentos de 1 a 4 (Tabela 15), a concentração de catalisador foi fixada em 2%, enquanto que nos experimentos de 5 a 8, a concentração foi mantida fixa em 5%, em ambos os casos variando-se a temperatura de 90 a 150°C.

Tabela 15: Experimentos realizados com amberlyst A26OH.

Exp.	Catalisador (% m/m)	Temperatura (^oC)
1	2	90
2	2	100
3	2	120
4	2	140
5	5	90
6	5	100

7	5	120
8	5	140

3.3.4. Modelagem Cinética

Os resultados dos experimentos realizados com o sulfato férrico e estearato de zinco foram submetidos à modelagem cinética conforme metodologia proposta por Câmara e Aranda (2010), exposta na seção 3.2.1., onde como diferença, os termos que representam o ácido graxo e a água são substituídos pelos termos que consideram o óleo de soja e o glicerol, respectivamente, conforme Equações 24 e 25.

$$\frac{dC_{bio}}{dt} = K_1 C_{Óleodesoja} C_{Metanol} - K_2 C_{Biodiesel} C_{glicerol} \tag{24}$$

$$K_{eq} = \frac{C_{biodiesel} C_{glicerol}}{C_{óleodesoja} C_{metanol}} = \frac{K_2}{K_1} \tag{25}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Esterificação de ácidos graxos empregando-se ácido nióbico como catalisador

4.1.1. Reação de esterificação e modelagem empírica

A seleção das variáveis foi feita tendo como base trabalhos (LEÃO, 2009; ARANDA *et al*, 2009; GONÇALVES, 2008) anteriormente realizados no Laboratório de Tecnologias Verdes (Greentech/EQ/UFRJ), com intuitos principais de além de avaliar a atividade deste sólido na catálise da esterificação de ácidos graxos mediante emprego de metanol como álcool reagente, de permitir a comparação dos dados obtidos neste trabalho com dados obtidos em trabalhos realizados anteriormente empregando-se etanol em lugar de metanol (LEÃO, 2009).

Destes trabalhos, também se obteve a informação de que este catalisador em forma de pó e pré-calcinado a temperaturas de 200ºC apresenta atividade até 68% maior quando razões molares de 1,2:1 e temperaturas de 170ºC são combinadas com tempos de reação de 60 minutos.

Os resultados dos testes realizados conforme planejamento fatorial exposto na seção 3.2 são apresentados através das Tabelas 16, 17, 18, 19 e 20 onde X5, por exemplo, corresponde à conversão "X" no tempo 5 minutos, e assim respectivamente.

Tabela 16: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido linoleico.

Acidez do acido linoleico: 101,67%											
Exp.	**RM**	**Cat**	**Tem**	**X5**	**X10**	**X15**	**X20**	**X25**	**X30**	**X45**	**X60**
1	1,2	0	150	15,84	22,77	29,79	34,44	41,65	45,84	49,03	54,42
2	3	0	150	25,95	38,59	44,36	49,56	54,68	55,8	60,77	65,82
3	1,2	20	150	22,08	42,2	55,78	64,54	67,85	69,52	70,54	70,94
4	3	20	150	39,67	43,64	46,06	48,03	50,27	55,69	62,46	75,93
5	1,2	0	200	46,42	52,93	55,38	57,59	59,8	60,46	64,76	69,91
6	3	0	200	61,44	67,05	71,23	73,53	73,94	76,86	79,86	84,03
7	1,2	20	200	21,24	45,56	53,45	56,56	68,38	76,44	77,73	79,3
8	3	20	200	76,98	80,93	85,14	88,45	90,69	93,33	95,15	95,91
9	2,1	10	175	37,50	48,98	63,77	70,61	75,11	81,30	83,76	87,39
10	2,1	10	175	38,01	49,51	64,12	70,55	76,01	81,81	84,12	88,03
11	2,1	10	175	39,05	48,55	63,59	70,12	75,73	81,55	81,55	87,45

Tabela 17: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido oleico.

Acidez do acido oleico: 100,08%											
Exp.	**RM**	**Cat**	**Tem**	**X5**	**X10**	**X15**	**X20**	**X25**	**X30**	**X45**	**X60**
1	1,2	0	150	14,57	22	27,66	32,72	37,55	42,92	45,83	52,22
2	3	0	150	13,26	22,53	30,27	35,36	37,68	44	48,22	53,06
3	1,2	20	150	17,72	37,2	45,94	52,18	58,57	61,69	66,44	68
4	3	20	150	15,94	29,27	44,34	52,96	59,78	62,29	69,51	74,6
5	1,2	0	200	41,31	53,96	60,81	62,7	65,42	67,32	70,68	73,98
6	3	0	200	44,77	54,96	64,05	68,17	73,81	77,15	80,98	85,16
7	1,2	20	200	54,84	69,86	76,8	77,79	78,87	79	80,49	79
8	3	20	200	55,86	64,95	76,98	82,86	85,6	85,68	87,48	90,18
9	2,1	10	175	37,80	56,92	63,44	71,12	71,44	80,98	84,56	87,59
10	2,1	10	175	36,51	57,01	63,58	71,22	71,55	81,19	85,12	89,13
11	2,1	10	175	36,95	56,88	64,02	71,04	72,10	80,74	84,67	88,45

Tabela 18: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido láurico.

Acidez do acido láurico: 142,17%											
Exp.	**RM**	**Cat**	**Tem**	**X5**	**X10**	**X15**	**X20**	**X25**	**X30**	**X45**	**X60**
1	1,2	0	150	12,2	18,7	24,83	30,18	33,74	38,3	42,6	48,72
2	3	0	150	19,31	30,55	39,15	43,18	48,46	49,62	51,81	55,28
3	1,2	20	150	18,37	30,73	43,74	49,3	56,33	58	60,58	65,28
4	3	20	150	20,52	37,08	46,77	53,22	58,33	60,51	65	70
5	1,2	0	200	43,42	55,7	60,09	62,66	65,81	67,25	69,98	73,24
6	3	0	200	47,18	61,58	67,53	74,1	74	75,84	79,22	81,72
7	1,2	20	200	54,78	71,5	73,96	74,93	75,63	76,95	76,37	78,57
8	3	20	200	56,73	76,1	83,66	82,27	89,28	90,18	90,8	92,26
9	2,1	10	175	36,10	54,21	61,75	68,37	73,87	78,13	82,89	86,03
10	2,1	10	175	36,51	53,87	61,93	68,91	72,91	78,47	83,01	86,23
11	2,1	10	175	36,18	53,94	62,01	68,51	73,45	78,50	82,92	86,70

Tabela 19: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido palmítico.

Acidez do acido pamitico: 105,75%											
Exp.	**RM**	**Cat**	**Tem**	**X5**	**X10**	**X15**	**X20**	**X25**	**X30**	**X45**	**X60**
1	1,2	0	150	12,54	17,18	21,06	24,54	32,7	35,32	43,41	47,71
2	3	0	150	16,95	33,57	38,81	39,44	41	43,82	48,79	53,55

3	1,2	20	150	8,82	25,65	33,37	41,54	42,46	51,74	59,28	60,44
4	3	20	150	12,23	26,79	36,84	47,9	52,51	56,18	61,3	66,95
5	1,2	0	200	32,11	49,48	57,27	62,93	65,3	67,07	70,98	72,04
6	3	0	200	32,43	51,96	63,36	68,62	72,37	75,4	79,46	82,02
7	1,2	20	200	45,2	58,47	69,9	70,68	74,11	73	74,72	74,94
8	3	20	200	46,45	65,86	75,99	83,89	85,12	86,82	87,55	88,01
9	2,1	10	175	21,23	36,47	44,97	54,43	65,48	72,12	73,19	80,07
10	2,1	10	175	22,03	38,12	45,66	53,89	66,12	72,21	73,18	80,55
11	2,1	10	175	21,45	37,12	45,43	53,97	65,18	72,10	73,47	80,42

Tabela 20: Conversões obtidas para o planejamento da reação com ácido esteárico.

Acidez do acido esteárico: 100,23%											
Exp.	**RM**	**Cat**	**Tem**	**X5**	**X10**	**X15**	**X20**	**X25**	**X30**	**X45**	**X60**
1	1,2	0	150	11,8	16,73	21,84	22,25	28,86	30,89	36,64	45,33
2	3	0	150	21,91	22,53	25,4	26,75	34,08	35,39	42,78	49,13
3	1,2	20	150	17,23	22,46	24,72	27,89	33,9	35,64	41,77	46,74
4	3	20	150	18,74	23,77	27,01	31,77	37,34	40,34	53,8	55,2
5	1,2	0	200	25,54	43,52	52,75	57,86	69,92	63,86	66,48	69,42
6	3	0	200	29,28	47,17	58,12	67,62	71,06	72,22	79,17	80,31
7	1,2	20	200	24,66	36,52	43,92	45,04	54,63	67,02	69,22	75,01
8	3	20	200	34,72	44,12	47,46	48,93	58,34	70,76	77,17	85,93
9	2,1	10	175	15,79	25,02	42,94	53,75	64,91	69,17	78,46	79,84
10	2,1	10	175	16,17	25,88	42,19	54,12	64,10	68,45	77,18	80,03
11	2,1	10	175	16,18	25,67	43,11	54,31	64,18	68,91	78,27	79,77

Como não houve réplicas para os experimentos do planejamento, os pontos centrais foram utilizados para construir uma estimativa do erro (Ɛ), assumindo-se que este é valido para todos os outros pontos do modelo (Figuras 32 a 36).

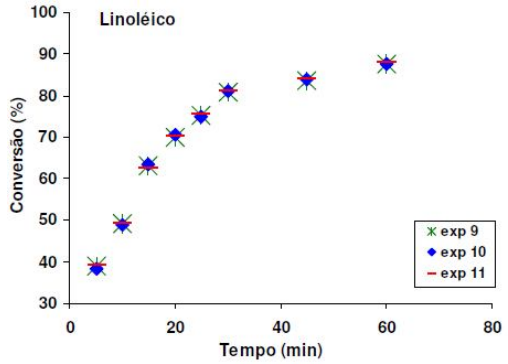


Figura 32: Conversão do ácido linoléico nos pontos centrais.

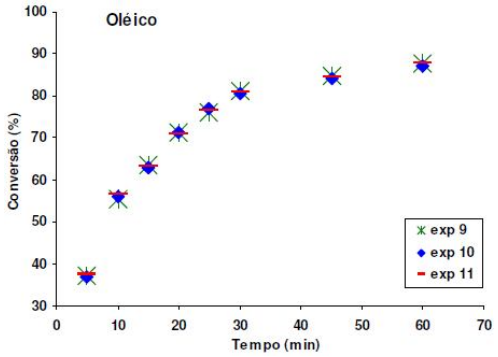


Figura 33: Conversão do ácido oléico nos pontos centrais.

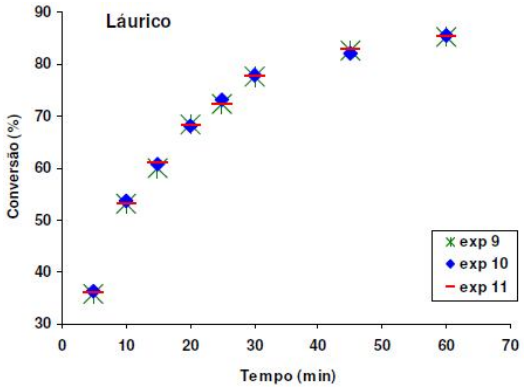


Figura 34: Conversão do ácido láurico nos pontos centrais.

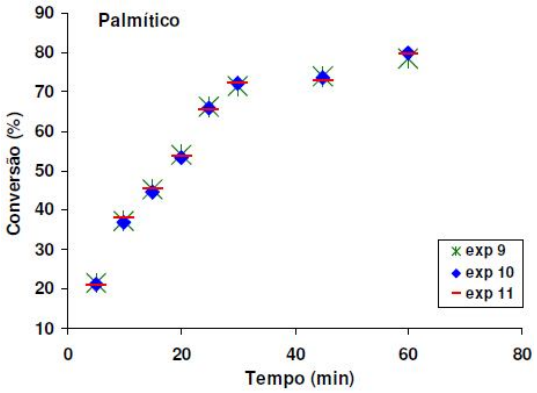


Figura 35: Conversão do ácido palmítico nos pontos centrais.

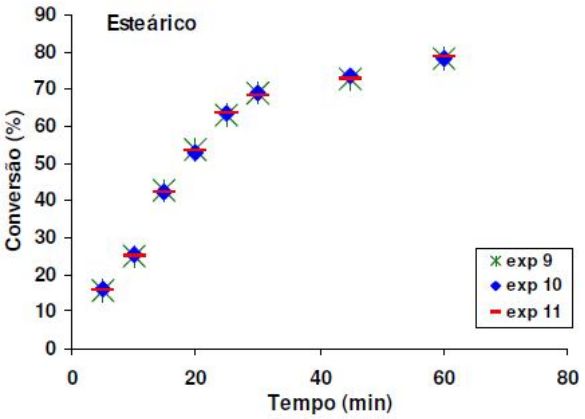


Figura 36: Conversão do ácido esteárico nos pontos centrais.

As curvas cinéticas da reação de esterificação utilizando-se o ácido nióbico e metanol anidro como álcool reagente estão expostos na Figura 37. Os resultados de conversão para cada tempo de reação são uma média de resultados de 2 experimentos. As análises para investigação da área superficial BET do catalisador (ácido nióbico) indicaram uma área de $80m^2/g$ antes da calcinação e, $140m^2/g$ após a calcinação, comprovando que a calcinação promove um considerável aumento da área superficial. Análises realizadas no catalisador após a reação, mostraram um decréscimo na área superficial de $90m^2/g$. A acidez foi de 48,6µmol/g, abaixo do valor apresentado pela resina ácida Nafion1 SAC-13, utilizada em trabalho desenvolvido por López *et al* (2007) (144µmol/g).

Através da análise da Figura 37 pode-se observar que a reatividade dos ácidos graxos segue a seguinte ordem: linoléico > oléico ≈ láurico > palmítico > esteárico. Estes resultados indicam que o aumento da reatividade é diretamente proporcional ao aumento das duplas ligações e a redução do tamanho da cadeia carbônica. Esta tendência é similar àquela observada por Warabi e *colaboradores* (2004) que estudaram esta reação em condições supercríticas na ausência de catalisador. No entanto, esta diferença se mostrou mais pronunciada no presente trabalho. O mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácidos envolve a protonação do ácido graxo pelo catalisador, seguida de ataque nucleofílico do álcool (formando um intermediário tetraédrico), migração dos prótons e quebra do intermediário (Lotero *et al*, 2005). Uma maior polaridade da molécula do ácido graxo pode facilitar um ataque nucleofílico, aumentando assim a velocidade de reação. Insaturações e diminuição do tamanho da cadeia carbônica conduzem a um aumento da polaridade da molécula do ácido graxo e, dessa forma, um aumento da reatividade.

Conversões observadas para os pontos centrais do planejamento fatorial estão expostas através da Figura 38. Os experimentos 9, 10 e 11 apresentam padrão de conversão similar, confirmando a reprodutibilidade dos experimentos. Através da análise da Figura 38, pode-se observar a mesma tendência de reatividade observada através da Figura 37.

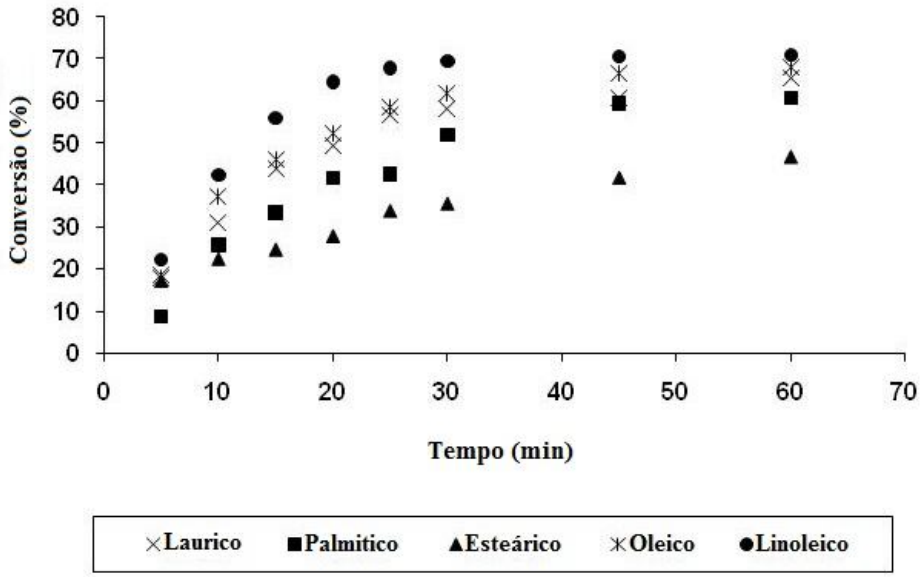


Figura 37: Esterificação de ácidos graxos com metanol catalisados por ácido nióbico – experimento 3. T = 150 ºC; RM = 2,1; 10% m/m de catalisador.

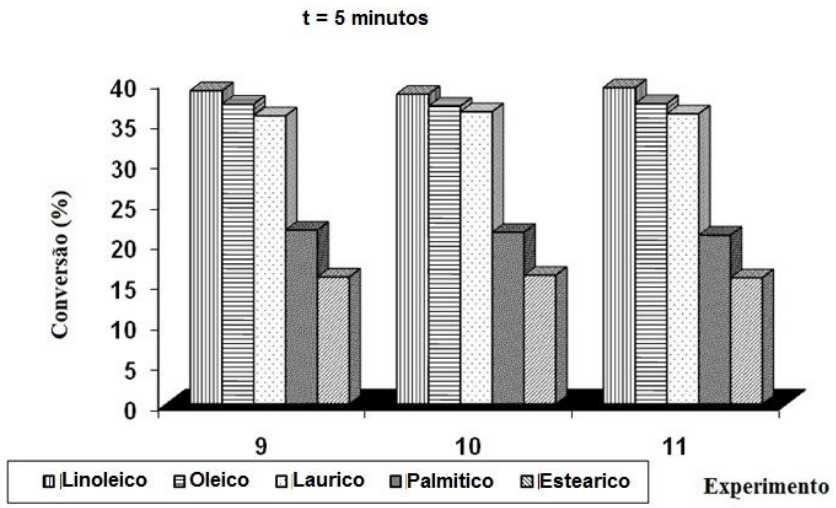


Figura 38: Esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador – experimentos 9, 10 e 11. T = 175ºC; RM = 2,1; 10% m/m de catalisador.

Na Tabela 21, estão expostos os valores dos parâmetros normalizados para 5 ácidos graxos, obtidos por regressão linear, conforme Equação 1. Os valores de conversão previstos e observados, ambos para o tempo de reação 60 minutos são apresentados através da Figura 39 e 40. Um elevado grau de correlação pode ser observado ($R^2 > 0,999$).

Tabela 21: Parâmetros empiricos normalizados para a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol anidro e ácido nióbico – Tempo de reação 60 minutos. Modelo:

$Y = a + b.R + c.C + d.T + e.RM.C + f.RT + g.CT + h.RCT$

Ácido graxo	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	**R^2 (%)**	**Erro padrão**	**Desvio Padrão**
Linoleico	74.53	5.89	5.98	7.75	-0.49	1.79	-0.67	1.11	99.99	0.0937	0.0702
Oleico	72.02	3.72	5.92	10.06	0.72	1.86	-3.41	-0.72	99.98	0.1233	0.122
Láurico	70.63	4.18	5.89	10.81	0.42	1.36	-1.92	0.88	99.99	0.0782	0.049
Palmítico	68.21	4.42	4.38	11.04	0.47	1.34	-2.16	0.30	99.94	0.2466	0.486
Stearico	63.38	4.26	2.34	14.28	0.59	1.20	0.46	-0.58	99.99	0.0784	0.049

Como tendência geral, nota-se que maiores conversões são observadas mediante emprego de maiores temperaturas, razões molares álcool: ácido graxo e, concentrações de catalisador. Dentre estes parâmetros, a temperatura se mostrou a variável de maior efeito, seguido da razão molar metanol:óleo (experimentos realizados com os ácidos palmítico e esteárico). Quanto à concentração de catalisador, como os níveis estudados foram zero e 20%, somente se pode analisar o efeito da presença ou ausência deste sólido. Interações de segunda e terceira ordens podem ser desconsideradas nesta avaliação.

Na Tabela 22 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos pela regressão linear da Equação 2, considerando um modelo global. Os tempos de reação e presença de catalisador foram as variáveis mais significativas. Na seqüência, temperatura e razão molar, apresentaram valores significativos para a maioria dos ácidos graxos, enquanto que os parâmetros referentes ao volume de reagente em ambos os casos, foram excluídos pelo software certamente por levar à obtenção de uma elevada falta de ajuste.

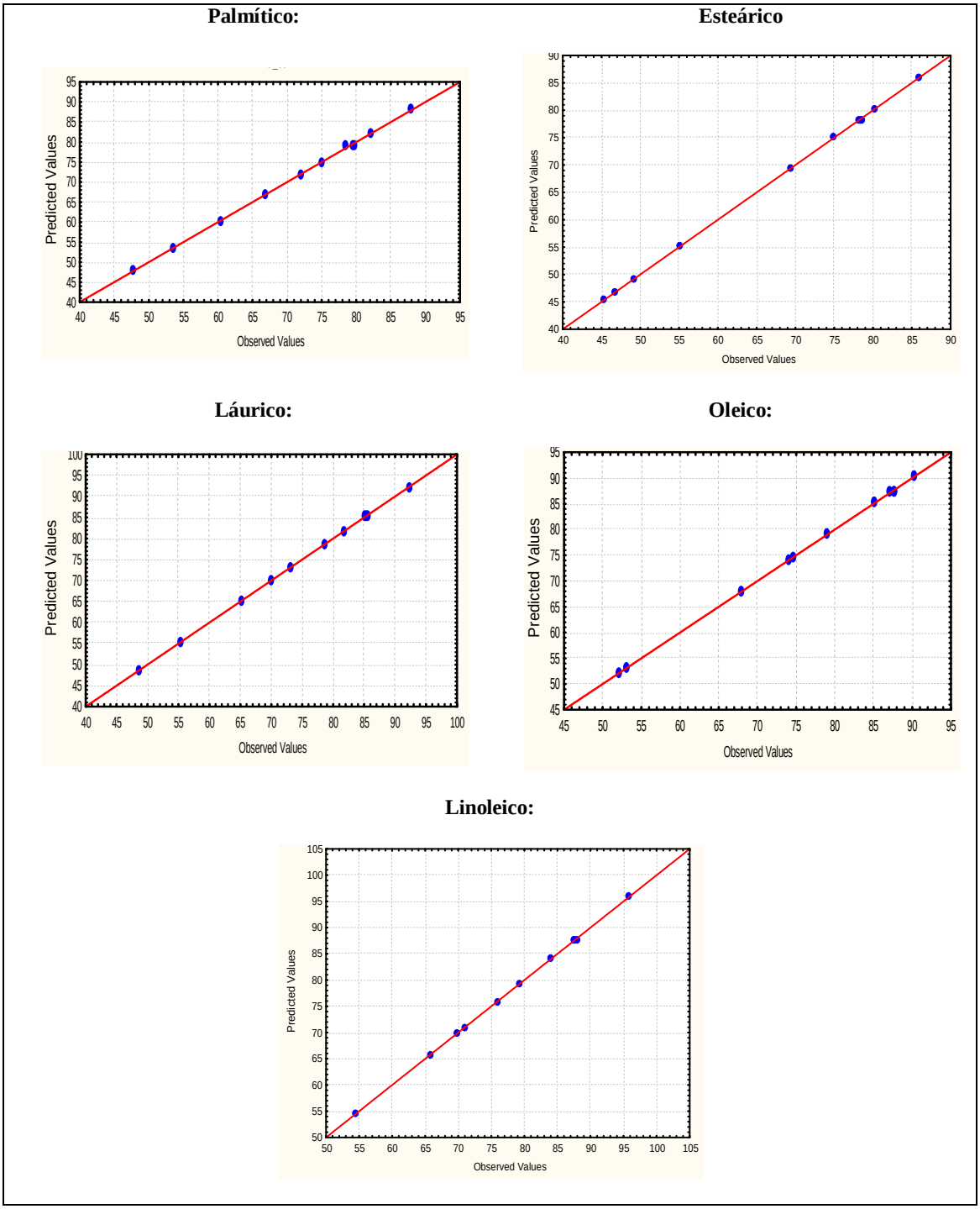


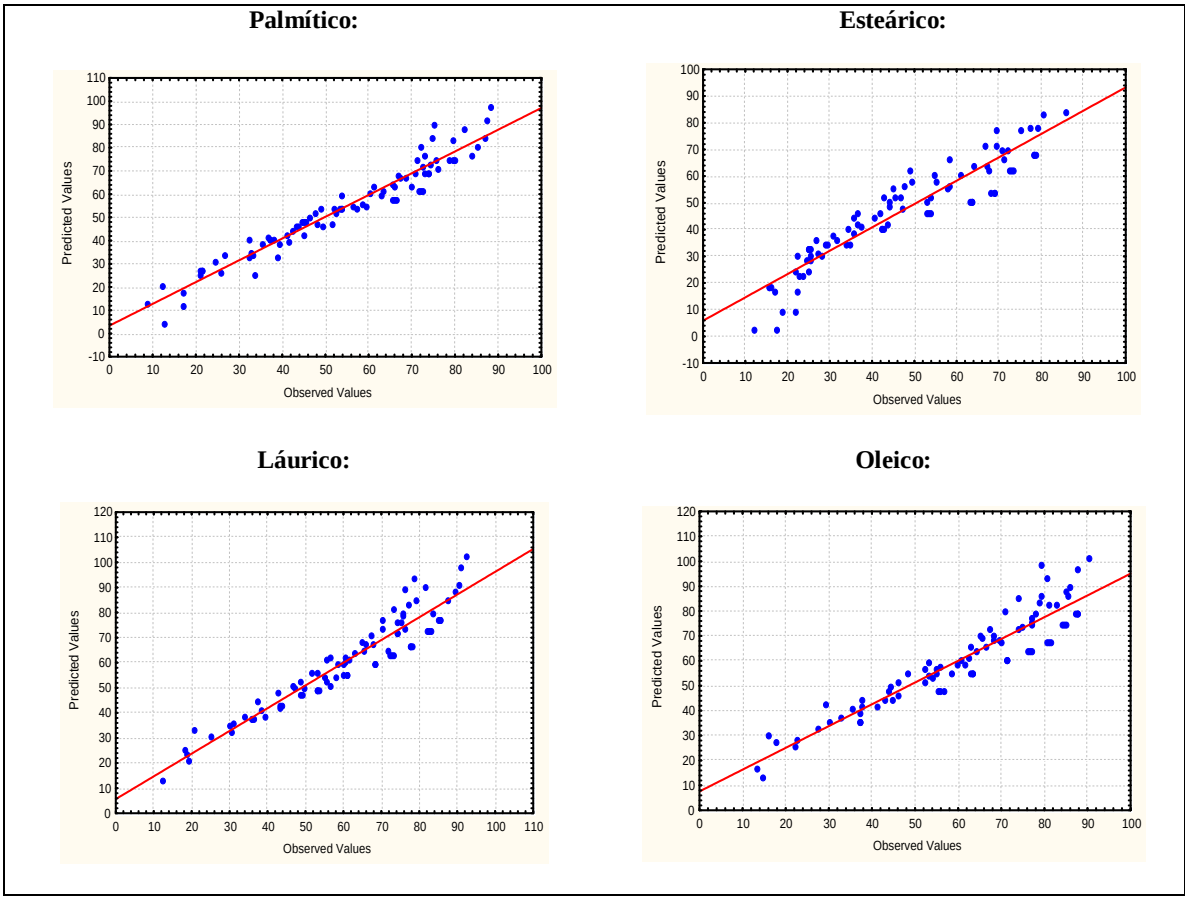
Figura 39: Valores de conversão previstos e observados para esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador – Tempo de reação de 60 minutos

Tabela 22: Parâmetros empíricos normalizados para a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol anidro e ácido nióbico como catalisador – Modelo Global

Coeficientes	Linoleico	Oleico	Láurico	Palmítico	Esteárico
i[a]	-	-	-	-	-
j	0,29 ± 0,05	0,06[b] ± 0,04	0,18 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,13 ±0,04
l	0,23 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,27 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,0028[b] ± 0,04
m	0,47 ± 0,05	0,59 ± 0,04	0,27 ± 0,03	0,61 ± 0,03	0,55 ± 0,04
n[c]	-	-	-	-	-
o	0,66 ± 0,05	0,66 ± 0,04	0,63 ± 0,03	0,71 ± 0,03	0,75 ± 0,04
R^2 (%)	79,94	87,44	90,62	93,74	87,41

[a] *Não fornecido pelo modelo utilizando parametros normalizados*
[b] *Não significativo, valor de p<0,05*
[c] *Descartado pelo modelo*

Os valores de conversão observados e previstos para o modelo global estão expostos através da Figura 40, enquanto que a Figura 41 mostra as probabilidades normais de resíduos. Pode-se observar uma boa correlação (R^2>0,80).



Linoleico:

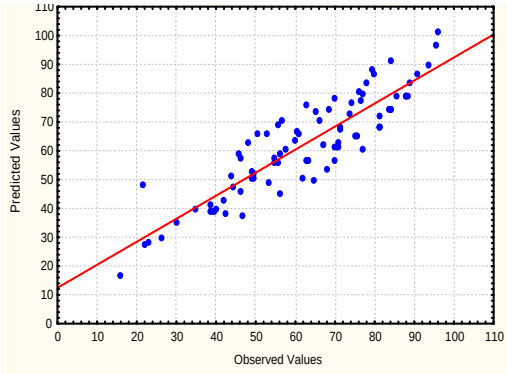
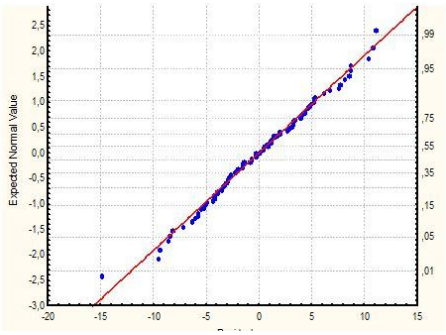
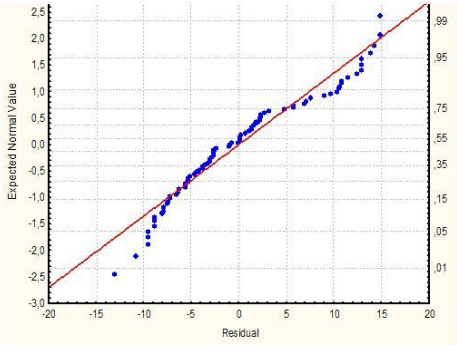


Figura 40: Valores observados e previstos para esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador – modelo global.

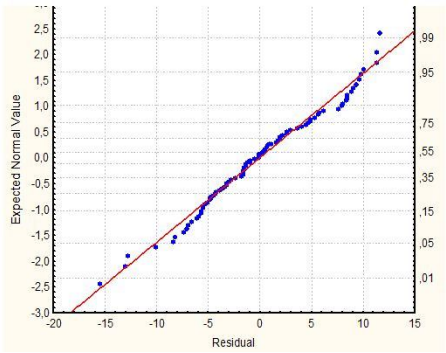
Palmítico:



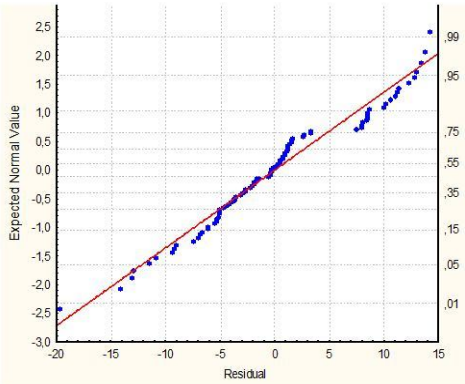
Esteárico:



Láurico:



Oleico



Linoleico

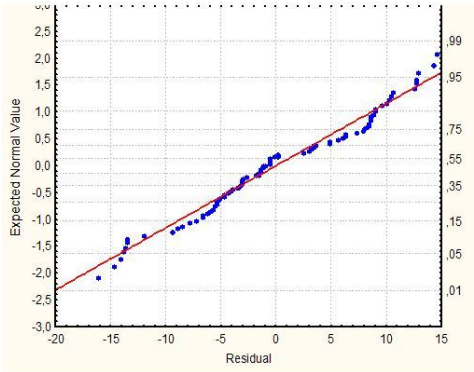


Figura 41: Resíduos de probabilidade normal para esterificação de ácidos graxos com metanol e ácido nióbico como catalisador - modelo global.

4.1.2. Modelagem cinética

Nenhum dos 14 modelos heterogêneos baseados nos princípios de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal (Tabela 12; Seção 3.2.1) foram apropriados para avaliar as reações de esterificação dos ácidos graxos utilizados no presente trabalho.

Utilizando-se os resultados experimentais obtidos para ácidos linoléico, oléico, láurico, palmítico e esteárico (Tabelas 16 a 20) as constantes cinéticas apresentadas através das Tabelas 23, 24, 25, 26 e 27 puderam ser calculadas conforme metodologia proposta por CÂMARA e ARANDA (seção 3.2.1).

A partir dos valores das constantes k_1 e k_2, pode-se avaliar a influência das variáveis (RM, C e T) sobre a conversão da reação, sendo k_1 relacionada com o processo de formação de biodiesel na reação e, k_2 relacionado à reversibilidade da reação.

Comparando-se os experimentos realizados sob mesmas condições de reação para cada ácido graxo testado, nota-se que os valores de k_1 decrescem na mesma ordem observada anteriormente (Figura 37), ou seja, k_1 para o ácido linoléico > k_1 oleico ≈ láurico > k_1 do palmítico > k_1 do ácido esteárico.

No presente trabalho, os valores das constantes k_1 e k_2 apresentaram padrões semelhantes aos apresentados em trabalhos realizados anteriormente (LEÃO, 2009), tendo como principal diferença o fato do álcool utilizado ter sido o metanol ao invés de etanol como álcool

reagente. Dessa forma, quando 2 das 3 variáveis consideradas (RM, C e T) foram fixadas, variando-se somente 1 delas, nota-se que maiores valores de k_1 foram observados mediante emprego de menores razões molares metanol:ácido graxo, maiores temperaturas e concentrações de catalisador. Para a variável razão molar, por exemplo, esta observação pode ser ilustrada pela comparação dos valores de k_1 obtidos para os experimentos: 1 e 2; 3 e 4; 5 e 6; 7 e 8 (Tabelas 23, 24, 25, 26 e 27), onde as variáveis C e T foram mantidas a valores constantes par a par.

De forma geral, os menores valores de k_2 foram observados quando os experimentos foram conduzidos mediante emprego de maiores temperaturas (200 ºC), sendo ainda menores, quando as reações foram conduzidas em presença de ácido nióbico (Experimentos 7 e 8, Tabelas 23 a 27).

Tabela 23: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. linoleico

Ácido Linoleico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1	k_2	k_{eq}	X_{TEO} **(60 min)**	X_{EXP} **(60 min)**	**Resíduos quadrados (Q)**
1	1,2	0	150	0,0208	0,0187	1,116	56	54,42	18,67
2	3	0	150	0,0145	0,0340	0,427	62	65,82	54,52
3	1,2	20	150	0,0543	0,0114	4,766	74	70,94	86,16
4	3	20	150	0,0184	0,0437	0,42	62	75,93	559,96
5	1,2	0	200	0,1070	0,0609	1,751	62	69,91	129.97
6	3	0	200	0,0615	0,0551	1,116	77	84,03	134,98
7	1,2	20	200	0,0501	0,0030	16,919	87	79,3	104,85
8	3	20	200	0,3133	0,0073	43,192	99	95,91	80,86

Tabela 24: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. oleico

Ácido Oleico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1	k_2	k_{eq}	X_{TEO} **(60 min)**	X_{EXP} **(60 min)**	**Resíduos quadrados (Q)**
1	1,2	0	150	0,0200	0,0231	0,867	53	52,22	25.86
2	3	0	150	0,0074	0,0303	0,245	53	53,06	21,45
3	1,2	20	150	0,0390	0,0111	3,525	71	68	23,22
4	3	20	150	0,0120	0,0097	1,234	78	74,6	28,26
5	1,2	0	200	0,0855	0,0263	3,254	70	73,98	44,16
6	3	0	200	0,0281	0,0227	1,503	80	85,16	128,71

7	1,2	20	200	0,1650	0,0211	7,825	80	79	2,92
8	3	20	200	0,1268	0,0013	95,648	99	90,18	103,6

Tabela 25: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. láurico

Ácido Láurico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1	k_2	k_{eq}	**X_{TEO} (60 min)**	**X_{EXP} (60 min)**	**Resíduos quadrados (Q)**
1	1,2	0	150	0,0115	0,0170	0,679	49	48,72	10,23
2	3	0	150	0,0091	0,0472	0,192	49	55,28	42,23
3	1,2	20	150	0,0247	0,0098	2,517	67	65,28	23,5
4	3	20	150	0,0100	0,0160	0,629	68	70	9,9
5	1,2	0	200	0,0664	0,0222	2,989	69	73,24	51
6	3	0	200	0,0259	0,0212	1,219	78	81,72	51,55
7	1,2	20	200	0,1220	0,0204	5,985	77	78,57	9,61
8	3	20	200	0,0373	0,0096	3,887	90	92,26	33,98

Tabela 26: Valores das constantes k1 k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. palmítico

Ácido Palmítico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1	k_2	k_{eq}	**X_{TEO} (60 min)**	**X_{EXP} (60 min)**	**Resíduos quadrados (Q)**
1	1,2	0	150	0,0122	0,0122	0,995	54	47,71	26,21
2	3	0	150	0,0103	0,0547	0,188	49	53,55	72,15
3	1,2	20	150	0,0209	0,0073	2,866	68	60,44	51,14
4	3	20	150	0,0091	0,0132	0,688	70	66,95	29,74
5	1,2	0	200	0,0596	0,0161	3,702	72	72,04	3,44
6	3	0	200	0,0214	0,0140	1,525	81	82,02	7,78
7	1,2	20	200	0,0994	0,0201	4,956	75	74,94	11,95
8	3	20	200	0,0348	0,0112	3,099	92	88	5,01

Tabela 27: Valores das constantes k_1, k_2, X_{TEO}, X_{EXP} e resíduos quadrados para o ác. esteárico

Ácido Esteárico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1	k_2	k_{eq}	**X_{TEO} (60 min)**	**X_{EXP} (60 min)**	**Resíduos quadrados (Q)**
1	1,2	0	150	0,0121	0,0195	0,619	48	45,33	43,38
2	3	0	150	0,0072	0,0563	0,128	43	49,13	202
3	1,2	20	150	0,0173	0,0333	0,518	46	46,74	75,44
4	3	20	150	0,0068	0,0196	0,347	59	55,2	97,64
5	1,2	0	200	0,0544	0,0164	3,324	70	69,42	66,21

6	3	0	200	0,0208	0,0140	1,48	80	80,31	8,1
7	1,2	20	200	0,0365	0,0048	7,539	79	75	103,55
8	3	20	200	0,0145	0,0060	2,426	86	85,93	347,72

Segundo dados disponíveis na literatura o metanol é mais comumente utilizado para produção de biodiesel que o etanol, principalmente por ser mais barato, por apresentar características físico-químicas tais como maior polaridade e menor tamanho de cadeia e, adicionalmente, por apresentar uma massa molar cerca de 30% inferior à massa molar do etanol, o que representa considerável impacto sobre os custos de aquisição de equipamentos industriais, uma vez que devem levar em conta a necessidade de equipamentos que comportem maiores volumes a fim de que razões estequiométricas previamente estabelecidas sejam respeitadas (DEMIRBAS, 2009B; LAPUERTA *et al*, 2008; SARAVAN *et al*, 2010).

Como os níveis das variáveis estudadas no presente trabalho (RM; 1,2 e 3; C; 0 e 10; T; 150 e 200°C; Tabela 11), bem como o método utilizado para o cálculo das constantes cinéticas k_1 e k_2 foram os mesmos que os adotados em trabalho realizado anteriormente em nosso laboratório (LEÃO, 2009), foi possível realizar uma avaliação do efeito que o tipo de álcool, metanol ou etanol, apresentam sobre k_1 e k_2.

A fim de facilitar essa comparação, nas Tabelas 28, 29 e 30 foram reunidos os valores das constantes cinéticas obtidas por Leão (2009) juntamente com as constantes obtidas no presente trabalho (Tabelas 25, 26 e 27). Cabe mencionar que são apresentadas comparações apenas para os ácidos láurico, esteárico e palmítico, pois foram os únicos ácidos graxos utilizados no trabalho realizado por Leão (2009).

Tabela 28: Comparações entre valores de k_1 e k_2 obtidos empregando-se metanol e etanol para o ác. láurico

Ácido Láurico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1**(a)**	k_2**(a)**	k_{eq}**(a)**	(LEÃO, 2009)		
							k_1**(b)**	k_2**(b)**	k_{eq}**(b)**
1	1,2	0	150	0,0115	0,0170	0,679	0,007	0,079	0,090
2	3	0	150	0,0091	0,0472	0,192	0,002	0,100	0,018
3	1,2	20	150	0,0247	0,0098	2,517	0,011	0,059	0,181
4	3	20	150	0,0100	0,0160	0,629	0,003	0,071	0,041

5	1,2	0	200	0,0664	0,0222	2,989	0,017	0,001	12,396
6	3	0	200	0,0259	0,0212	1,219	0,008	0,011	0,732
7	1,2	20	200	0,1220	0,0204	5,985	0,021	0,001	15,816
8	3	20	200	0,0373	0,0096	3,887	0,015	0,001	11,773

Tabela 29: Comparações entre valores de k_1 e k_2 obtidos empregando-se metanol e etanol para o ác. palmítico

Ácido Palmítico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1**(a)**	k_2**(a)**	k_{eq}**(a)**	(LEÃO, 2009)		
							k_1**(b)**	k_2**(b)**	k_{eq}**(b)**
1	1,2	0	150	0,0122	0,0122	0,995	0,006	0,065	0,089
2	3	0	150	0,0103	0,0547	0,188	0,003	0,070	0,045
3	1,2	20	150	0,0209	0,0073	2,866	0,066	0,084	0,779
4	3	20	150	0,0091	0,0132	0,688	0,011	0,059	0,184
5	1,2	0	200	0,0596	0,0161	3,702	0,014	0,001	10,745
6	3	0	200	0,0214	0,0140	1,525	0,008	0,011	0,725
7	1,2	20	200	0,0994	0,0201	4,956	0,054	0,021	2,569
8	3	20	200	0,0348	0,0112	3,099	0,017	0,003	5,157

Tabela 30: Comparações entre valores de k_1 e k_2 obtidos empregando-se metanol e etanol para o ác. esteárico

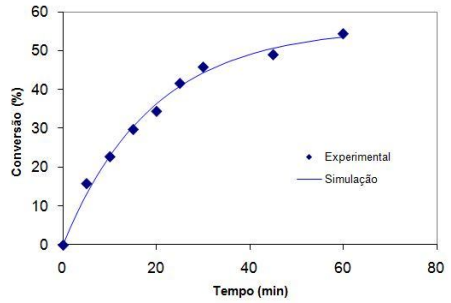
Ácido Esteárico									
Exp	**RM**	**C**	**T**	k_1**(a)**	k_2**(a)**	k_{eq}**(a)**	(LEÃO, 2009)		
							k_1**(b)**	k_2**(b)**	k_{eq}**(b)**
1	1,2	0	150	0,0121	0,0195	0,619	0,012	0,322	0,037
2	3	0	150	0,0072	0,0563	0,128	0,004	0,202	0,018
3	1,2	20	150	0,0173	0,0333	0,518	0,019	0,075	0,256
4	3	20	150	0,0068	0,0196	0,347	0,006	0,296	0,021
5	1,2	0	200	0,0544	0,0164	3,324	0,014	0,056	0,251
6	3	0	200	0,0208	0,0140	1,48	0,011	0,030	0,349
7	1,2	20	200	0,0365	0,0048	7,539	0,014	0,073	0,195
8	3	20	200	0,0145	0,0060	2,426	0,017	0,011	1,582

Com exceção dos resultados apresentados para o experimento 3 realizados para os ácidos palmítico e esteárico, pode-se observar que quando o metanol foi utilizado como álcool reagente, os valores de k_1(a) foram maiores que os valores de k_1(b), que foram obtidos a partir

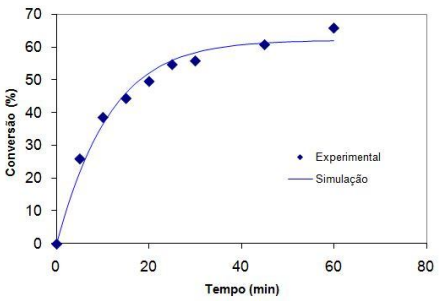
dos dados dos experimentos realizados empregando-se etanol (Tabelas 28, 29 e 30). Estudos realizados anteriormente (FREEDMAN *et al*, 1984; DEMIRBAS, 2009B; LAPUERTA *et al*, 2008; SARAVAN *et al*, 2010) buscando avaliar o efeito do tipo do álcool sobre a reação de transesterificação e esterificação via catálise homogênea tiveram as mesmas constatações quanto a cinética destas reações envolvendo o metanol e etanol como reagentes.

Comparando-se os valores de k_2 para experimentos realizados sob mesmas condições de reação (Tabelas 28, 29 e 30), nota-se que para a maioria dos experimentos, os valores de k_2(b) foram maiores que os valores de k_2(a), ou seja, o uso de etanol em lugar de metanol favorece a obtenção de maiores valores de k_2.

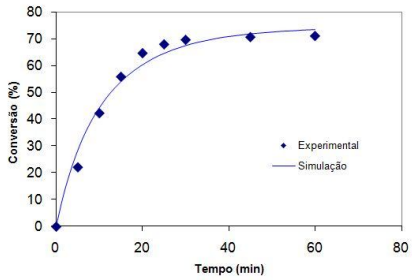
Os valores de X_{EXP} foram calculados com base nos valores de k_1 e k_2, que permitiram o cálculo das constantes de equilíbrio (k_{eq}) conforme metodologia descrita na seção 3.2.1. A partir daí, os valores de conversão obtidos teoricamente (X_{TEO}) foram comparados com os dados de conversão obtidos experimentalmente (X_{EXP}), conforme ilustrado através das Figuras 42, 43, 44, 45 e 46, que mostram que o modelo proposto por Câmara e Aranda (2010), apresenta boa adequação à maioria dos resultados dos experimentos realizados neste trabalho, uma vez que, os valores de X_{TEO} ficaram muito próximos aos valores de X_{EXP} para o tempo de reação igual a 60 min (Tabelas 23, 24, 25, 26 e 27).



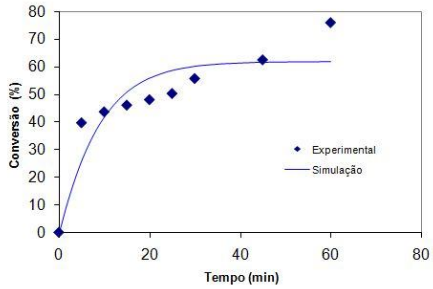
Exp. 1; t= 60 min (Ácido Linoleico)



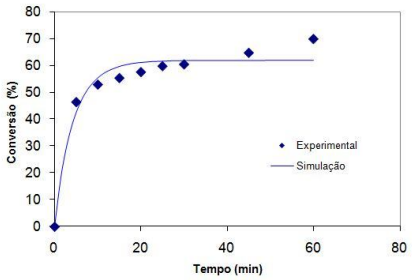
Exp. 2; t= 60 min (Ácido Linoleico)



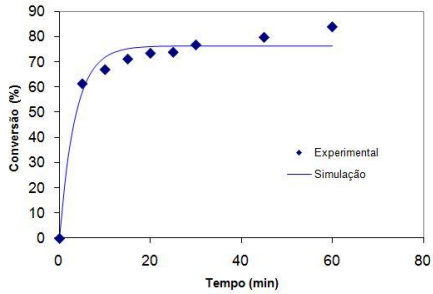
Exp. 3; t= 60 min (Ácido Linoleico)



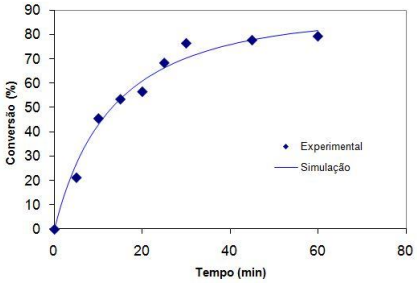
Exp. 4; t= 60 min (Ácido Linoleico)



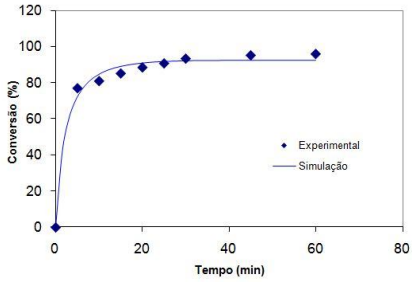
Exp. 5; t= 60 min (Ácido Linoleico)



Exp. 6; t= 60 min (Ácido Linoleico)

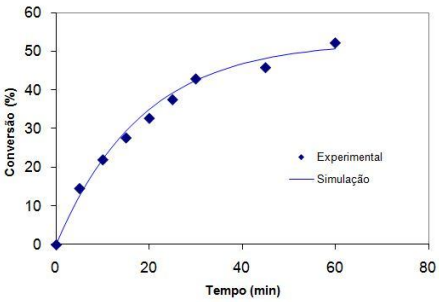


Exp. 7; t= 60 min (Ácido Linoleico)

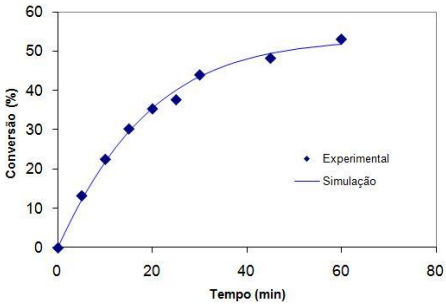


Exp. 8; t= 60 min (Ácido Linoleico)

Figura 42: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. Linoléico



Exp. 1; t= 60 min (Ácido Oleico)



Exp. 2; t= 60 min (Ácido Oleico)

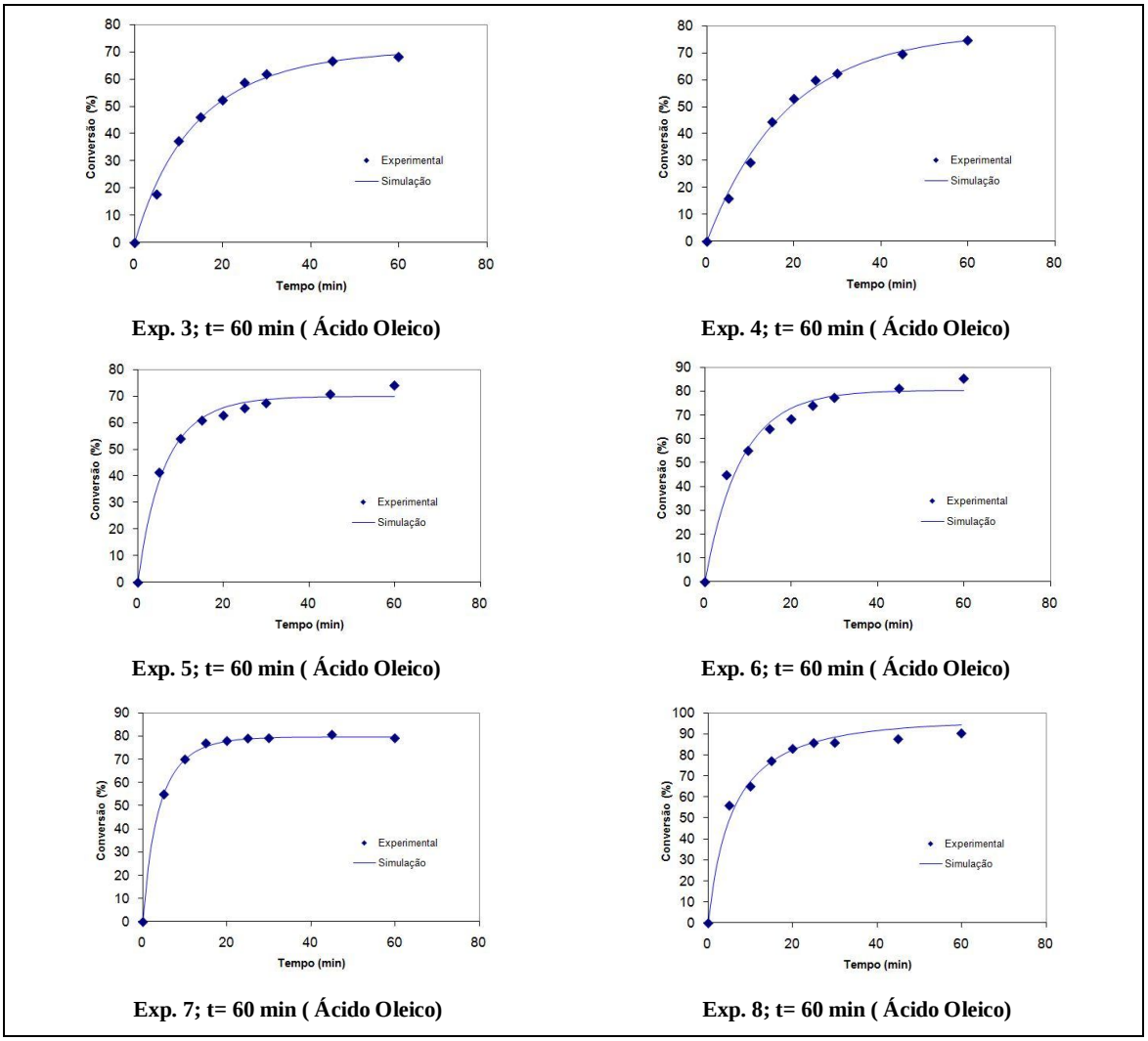
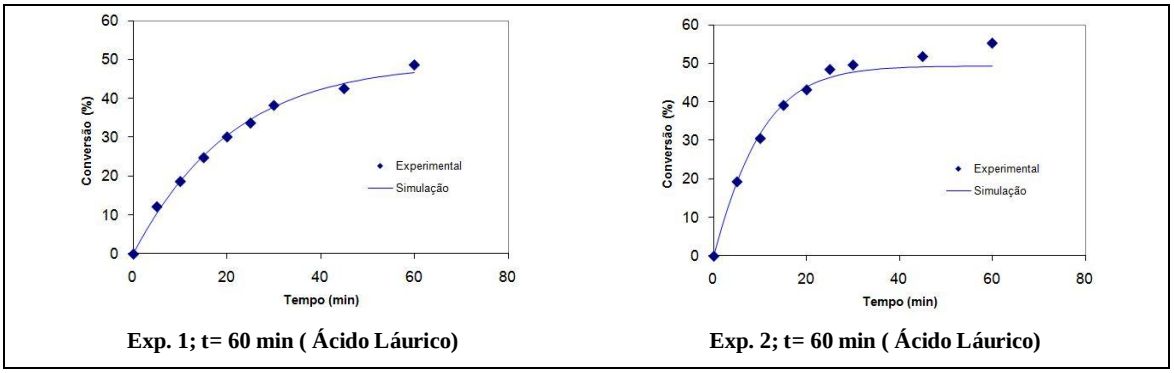


Figura 43: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. Oléico



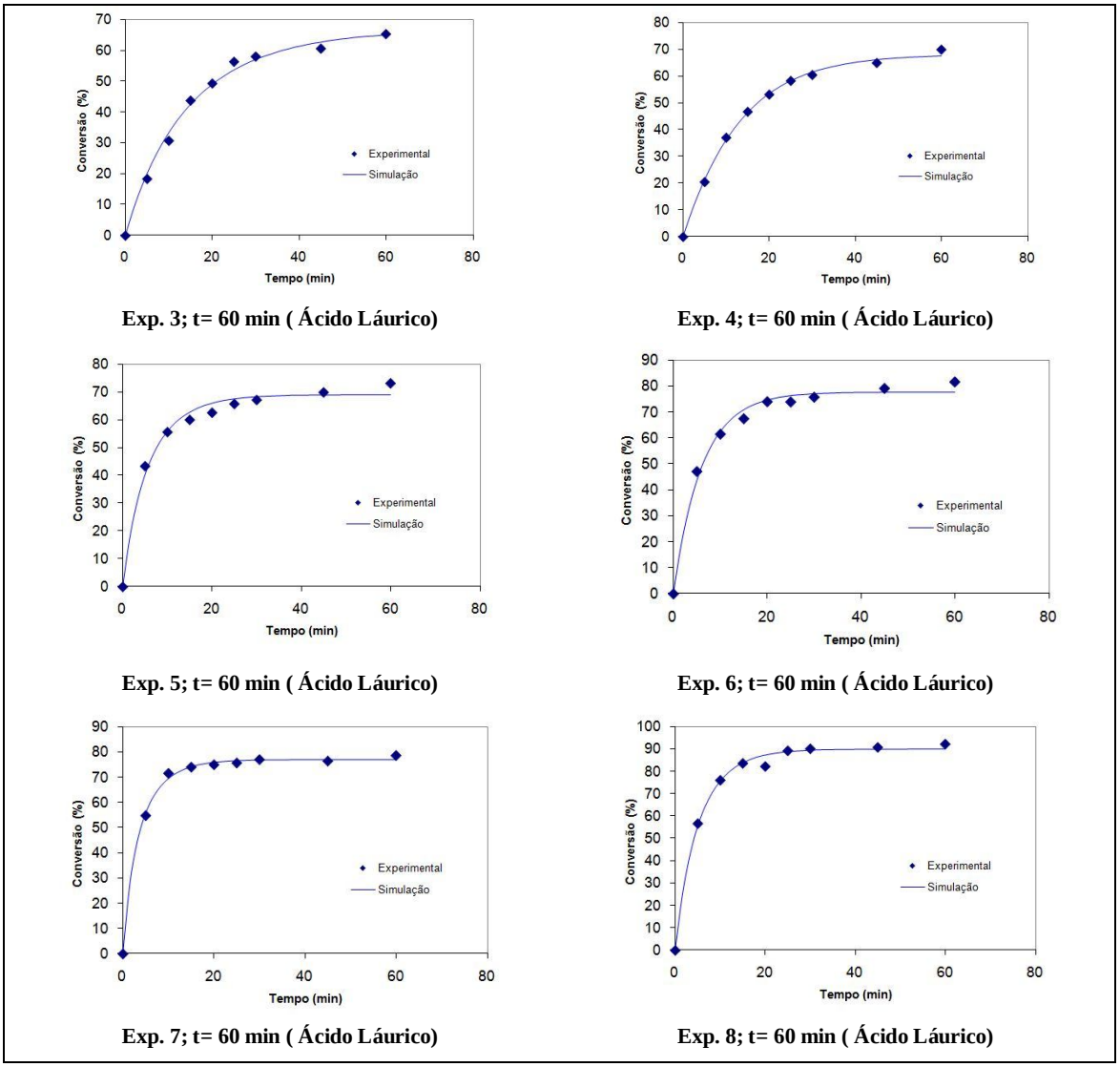
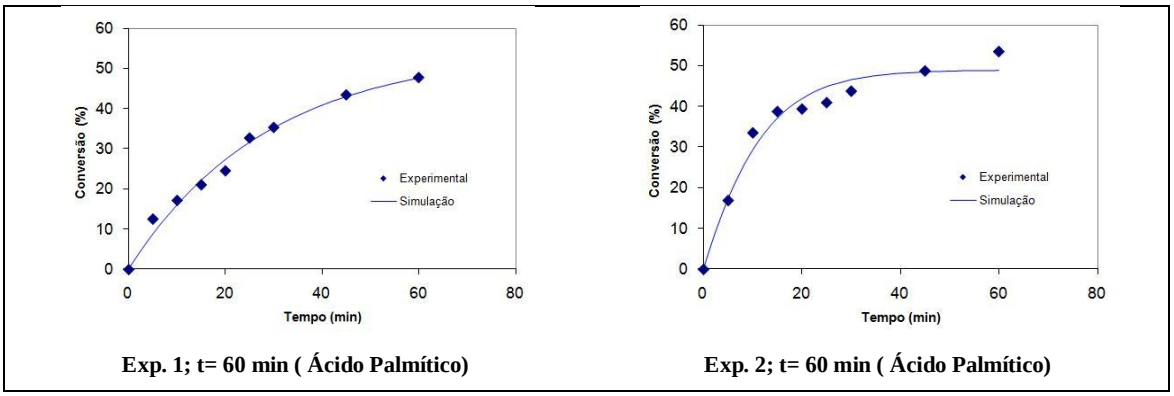
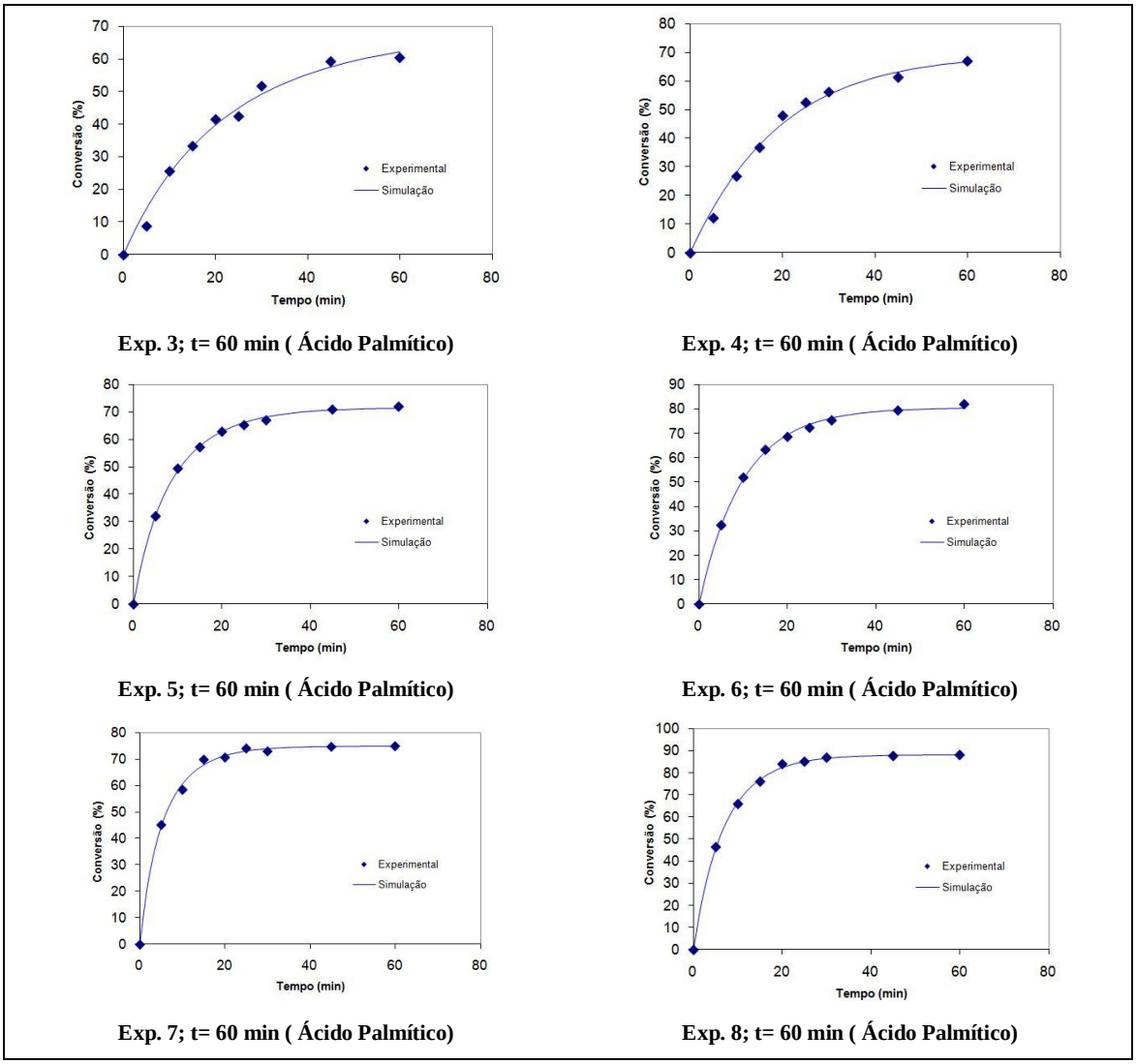


Figura 44: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. láurico





Exp. 3; t= 60 min (Ácido Palmítico)

Exp. 4; t= 60 min (Ácido Palmítico)

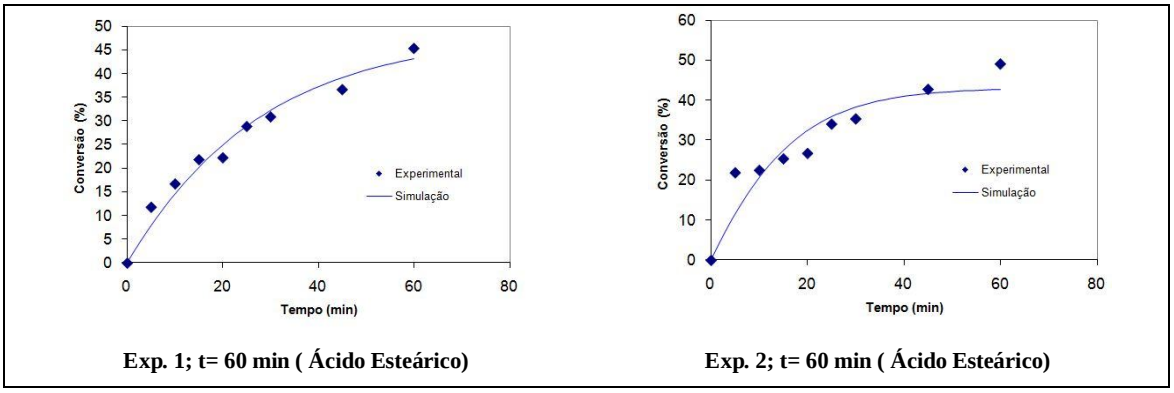
Exp. 5; t= 60 min (Ácido Palmítico)

Exp. 6; t= 60 min (Ácido Palmítico)

Exp. 7; t= 60 min (Ácido Palmítico)

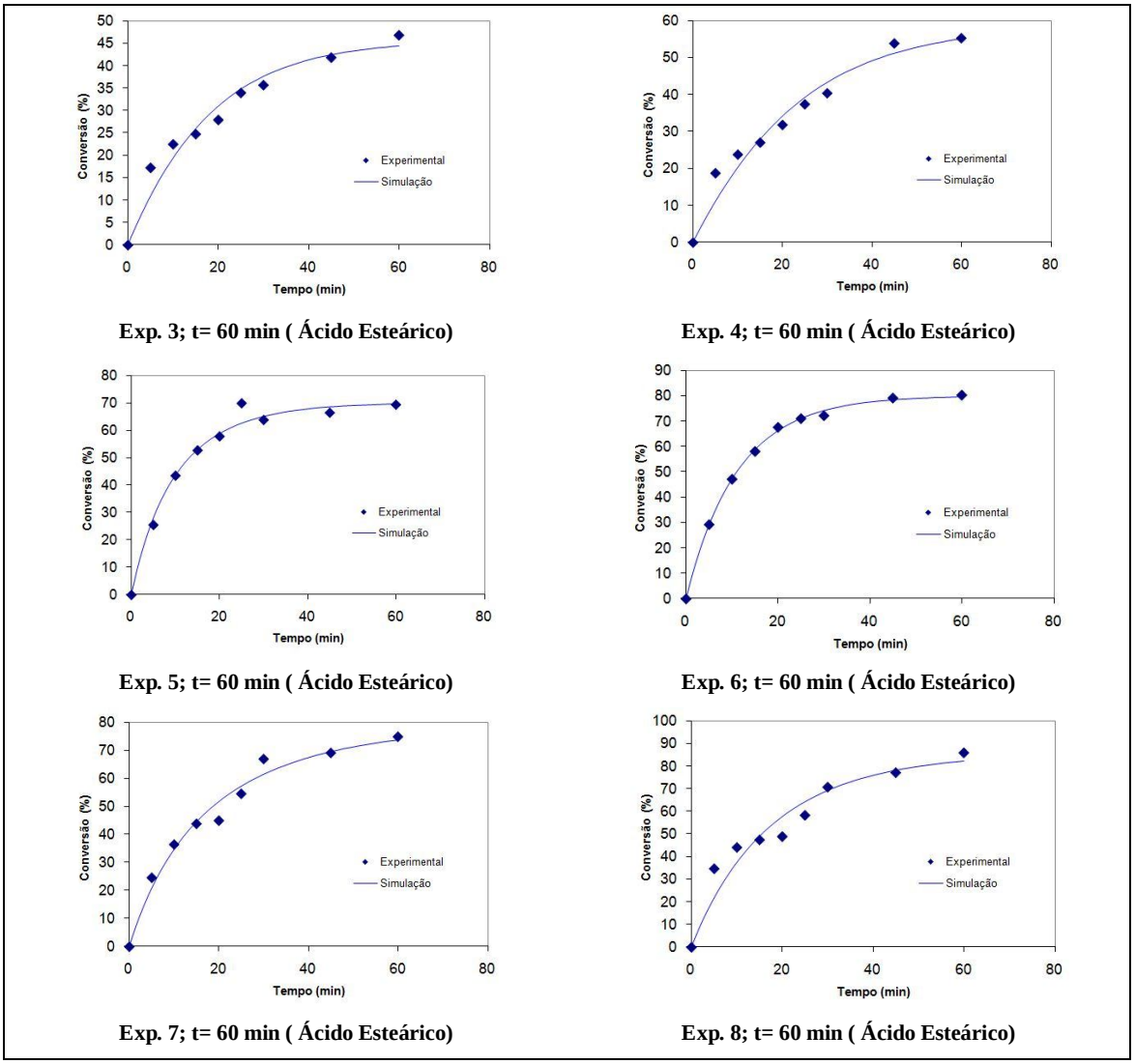
Exp. 8; t= 60 min (Ácido Palmítico)

Figura 45: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. Palmítico



Exp. 1; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Exp. 2; t= 60 min (Ácido Esteárico)



Exp. 3; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Exp. 4; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Exp. 5; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Exp. 6; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Exp. 7; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Exp. 8; t= 60 min (Ácido Esteárico)

Figura 46:Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o ác. Esteárico

É importante ressaltar, que X_{TEO}, corresponde a um valor Figurativo, pois no tempo de 60 min a reação ainda não atingiu o equiilíbrio. A constante de equilíbrio (k_{eq}) é característica de cada reação, altera-se apenas com a mudança da temperatura, ou seja, se a reação estivesse alcançado o equilíbrio ter-se-ia valores de k_{eq} iguais para cada temperatura, o que não ocorre (LEÃO, 2009).

4.1.3. Modelagem molecular

Os cálculos teóricos através da utilização da modelagem molecular com método semi-empírico AM1 possibilitaram obter os valores de energia dos orbitais de fronteira (HOMO – Orbital de mais alta energia ocupado e LUMO – Orbital de mais baixa energia desocupado) entre as espécies envolvidas na reação de esterificação, ou seja, entre os ácidos graxos e o metanol (Figura 47).

Pode-se notar que a menor diferença entre os orbitais do metanol e ácidos graxos corresponde ao orbital HOMO do metanol e LUMO dos ácidos graxos, que também mostram alta simetria. Dessa forma, pode haver reação entre estes orbitais.

Deve se destacar que a reatividade do ácido graxo é maior quando ΔE é menor, seguindo a ordem de reatividade encontrada experimentalmente: linoléico (ΔE = - 12,166 eV/ -1,949. 10^{-18} Joule) > oléico (ΔE = - 12,171 eV/ -1,950.10^{-18} Joule) > esteárico (ΔE = - 12,173/ -1,953.10^{-18} Joule). A polaridade da molécula do ácido graxo deve ser responsável pela diminuição de energia do orbital LUMO, justificando o aumento de reatividade observado.

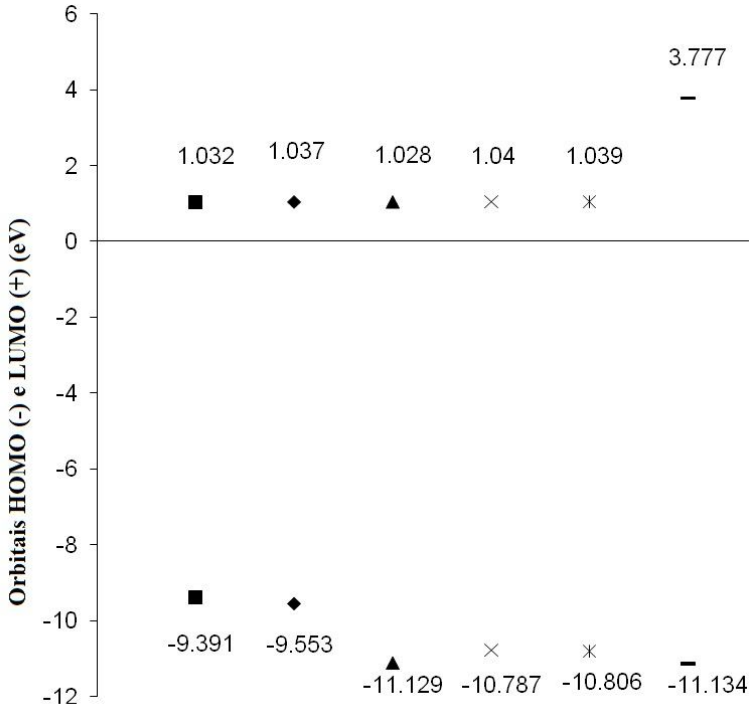


Figura 47: Valores dos orbitais HOMO e LUMO para os ácidos linoleico, oleico, láurico, palmítico e esteárico e para o metanol (Da esquerda para a direita: linoléico, oléico, láurico, palmítico, esteárico, metanol).

Essa tendência indica que os poros do ácido nióbico são de um diâmetro maior que os volumes ocupados pelos ácidos graxos que foram esterificação, como se o poro abrigasse todos eles, ou seja, não há impedimento estérico por parte dos ácidos em relação aos poros do catalisador. Esse comportamento dos ácidos com o HY-340 pode não ser reproduzido em outros catalisadores, pois pode haver impedimento espacial dos reagentes a serem aderidos no catalisador, dificultando a quimissorção das espécies e, consequentemente, a reatividade.

4.2. Reações de transesterificação via catálise heterogênea

4.2.1. ZnO como catalisador para transesterificação de óleo de soja

Análises de área superficial (BET) deste sólido evidenciaram uma área de 8 m^2/g. Os experimentos 1.1 a 1.3, expostos na Tabela 31, correspondem aos experimentos realizados preliminarmente para avaliação do potencial do ZnO para catálise na reação de transesterificação de óleos vegetais, conforme metodologia descrita na seção 3.2. Com base nos resultados obtidos a partir destes experimentos, pode-se observar que somente mediante emprego de maiores razões molares e temperaturas foi observada a ocorrência da reação de transesterificação de triacilglicerídeos (Exp. 1.2; Tabela 31).

Como um dos objetivos do presente trabalho é a busca de condições de reação mais brandas possíveis que permitam a obtenção das melhores conversões possíveis, foram realizados 2 testes adicionais (1.4 e 1.5) que tiveram como objetivo principal, avaliar o efeito sobre a conversão mediante emprego de temperaturas mais baixas, no caso, 180 ºC. Para isso, o percentual mássico deste sólido foi fixado em seu nível máximo (10%) tanto para o experimento 1.4, quanto para o experimento 1.5, variando-se somente a razão molar álcool óleo (13:1 e 8:1).

Tabela 31: Resultados dos experimentos com óxido de zinco como catalisador.

Exp.	Razão molar álcool:óleo	Temperatura (^oC)	Percentual de catalisador (m/m)	GT (%)	X (%)
1.1	8:1	180	3	10,50	0,00
1.2	13:1	230	5	1,27	88,01
1.3	13:1	110	10	10,5	0,00

1.4	8:1	180	10	10,14	4,34
1.5	13:1	180	10	10,06	5,09

Para efeitos práticos, voltados à uma possível aplicação industrial futura, concentrações de 10% de catalisador e temperaturas de 230ºC foram assumidas como condições de limite máximo neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos através dos experimentos 1.4 e 1.5, pode-se observar que mesmo mediante emprego de maiores concentrações de catalisador e razão molar álcool óleo, a conversão obtida foi muito baixa, mostrando que o emprego de temperaturas elevadas exerce importante efeito sobre a atividade deste produto.

Pelo fato dos resultados dos testes preliminares terem apontado para a necessidade de emprego de condições de reação que fundamentalmente necessitam de maiores temperaturas, optou-se pelo prosseguimento dos estudos com avaliação de outros catalisadores que pudessem se enquadrar nos limites previamente estipulados para cada uma das variáveis.

4.2.2. $ZnSt_2$ como catalisador para transesterificação de óleo de soja

As análises de área superficial (BET) para este catalisador evidenciaram uma área de 4,3 m^2/g. Pela análise dos resultados dos testes preliminares realizados com o $ZnSt_2$ expostos na Tabela 32, pode-se observar que na média geral este produto se apresentou mais eficiente que o óxido de zinco para catálise da reação de transesterificação de óleo de soja. Apesar de o estearato ter possibilitado a obtenção de um produto com menor conversão quando comparados os experimentos 1.2 e 2.2 (Tabelas 31 e 32, respectivamente), este mesmo catalisador apresentou atividade catalítica interessante quando submetido a condições de reação mais brandas, como no experimento 2.1 (X = 73,40%; Tabela 32), fato não observado para o óxido de zinco.

Tabela 32: Resultados dos testes preliminares com estearato de zinco.

Exp.	Razão molar álcool:óleo	Temperatura (ºC)	Percentual de catalisador (m/m)	GT (%)	X (%)
2.1	8:1	180	3	2,82	73,40
2.2	13:1	230	5	1,86	82,45
2.3	13:1	110	10	9,67	7,91

Diante destes resultados, foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2^3 (Tabela 33) tendo como níveis mínimos e máximos temperaturas de 150 e 230 ºC, razões molares álcool óleo de 8:1 e 13:1 e, concentrações de catalisador de 2 a 10%, respectivamente.

Cabe ressaltar que, sob a ótica da legislação nacional que determina os parâmetros de qualidade do biodiesel a ser consumido no Brasil (Resolução ANP Nº 42), o biodiesel independente da matéria-prima de origem, deve ser resultado de uma conversão igual ou superior a 97,71% (GT = 0,25%). Apesar do estearato de zinco ter viabilizado a obtenção de elevadas conversões de óleo em ésteres, o maior valor de X(%) observado foi para o produto do experimento 2.11 (85,28%; Tabela 33).

Mesmo não tendo sido possível alcançar os patamares de qualidade pré-determinados pela ANP, dentro dos níveis estudados para cada uma das variáveis, trata-se de resultados muito interessantes, uma vez que estão relacionados a um processo diferenciado para produção de biodiesel, com o uso de um catalisador heterogêneo, cujas vantagens foram amplamente discutidas na introdução deste trabalho. Cabe ressaltar que no processo convencional aplicado para produção de biodiesel com metilato de sódio, utilizam-se tipicamente três reatores em série para obter-se a conversão especificada.

Essa estratégia foi adotada de forma semelhante para o estearato de zinco empregando-se a condição de reação destacada pelo experimento 2.9 (13:1, 60 minutos e 150 °C; Tabela 33), onde após uma segunda etapa de reação sob mesmas condições reacionais, foram obtidas conversões da ordem de 98%, tal como observado em trabalho realizado por Jacobson e *colaboradores* em 2008 para este mesmo catalisador (Tabela 9), com a diferença de que neste trabalho (Jacobson *et al*, 2008), esta conversão foi obtida mediante emprego uma etapa de reação, com razão molar, tempo de reação e temperatura maiores (1 etapa de reação 18:1, 10 horas e 200 °C respectivamente; Jacobson *et al*, 2008). Outro ponto a se destacar é que neste trabalho (Jacobson *et al*., 2008), o $ZnSt_2$ foi submetido a um pré-preparo de forma a ser suportado em sílica, enquanto que no presente trabalho, além da reação ter sido conduzida mediante emprego de menores tempos de reação (60 min) e menores temperaturas (150 °C), este sólido foi utilizado *in natura*, e separado por filtração ao término de cada reação.

Tabela 33: Resultados do planejamento fatorial 2^3 para testes com o estearato de zinco.

Exp	C	T	RM	X1	X5	X10	X15	X20	X25	X30	X45	X60
2.4	2	150	8	3,49	15,15	25,91	38,46	39,12	43,91	55,12	57,15	59,05
2.5	10	150	8	3,98	19,55	33,45	47,88	51,19	58,01	65,44	72,11	72,45
2.6	2	230	8	13,56	28,19	38,33	51,23	56,13	64,30	71,55	75,11	76,19
2.7	10	230	8	15,55	32,21	41,19	52,10	63,45	68,99	76,52	81,64	81,98
2.8	2	150	13	4,24	18,87	27,32	42,33	47,30	59,01	70,98	74,54	74,29
2.9	10	150	13	5,90	25,52	36,29	56,86	63,52	63,52	72,29	79,33	79,43
2.10	2	230	13	17,33	34,19	40,55	55,31	61,90	69,33	77,71	80,63	81,05
2.11	10	230	13	19,91	36,54	42,43	56,43	65,19	75,91	83,87	85,00	85,28
2.12	6	190	10,5	6,71	26,77	35,22	49,43	57,34	66,55	68,19	71,11	71,52
2.13	6	190	10,5	7,10	24,56	35,19	49,44	55,75	66,53	68,21	71,17	71,55
2.14	6	190	10,5	6,98	26,76	35,20	49,42	57,36	66,51	68,21	71,18	71,51

Experimentos de re-uso deste catalisador empregando-se as mesmas condições de reação empregadas para o experimento 2.9 (Tabela 33) também foram realizados. Para realização destes experimentos o catalisador foi apenas separado por filtração e logo em seguida reutilizado, de onde se observou que mesmo após a quinta utilização, o catalisador apresentou boa atividade (Figura 48; Conversão após quinta utilização = 68,91%).

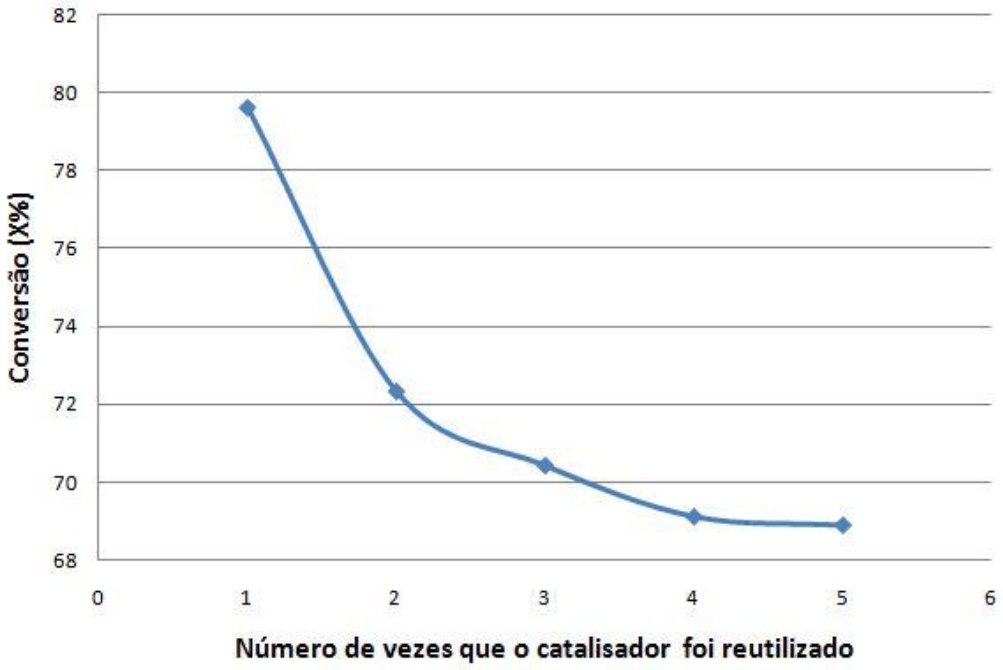


Figura 48: Experimentos de reuso do estearato de zinco.

A seguir, as Figuras 49. 50 e 51 são apresentadas para uma análise preliminar dos efeitos de cada uma das variáveis estudadas. De forma geral, nota-se que as curvas cinéticas apresentaram curvaturas muito semelhantes, com conversões finais de X no tempo de 60 minutos, muito próximos em alguns casos.

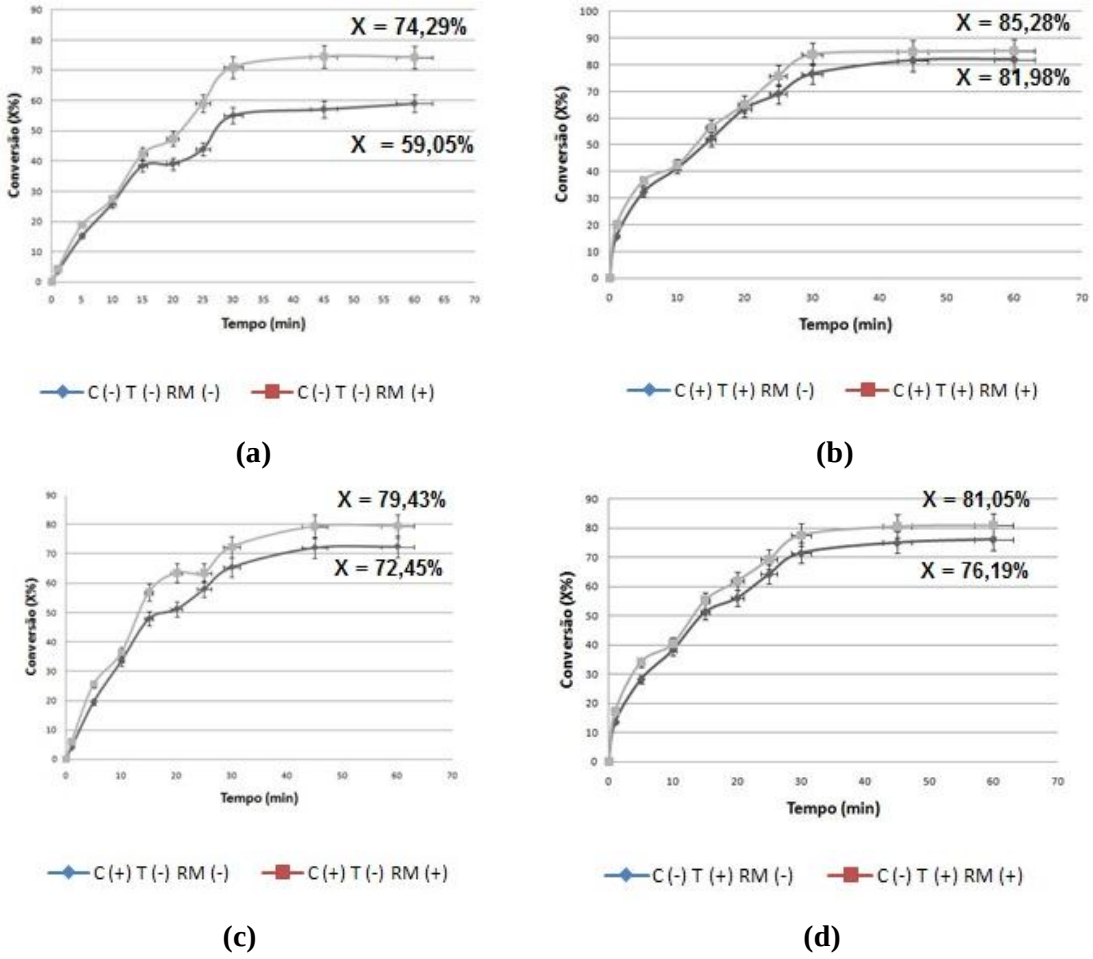
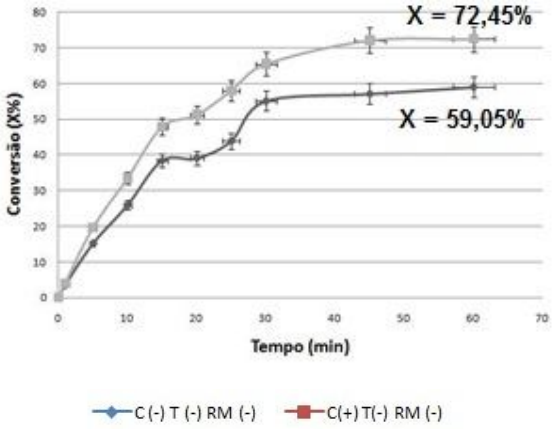
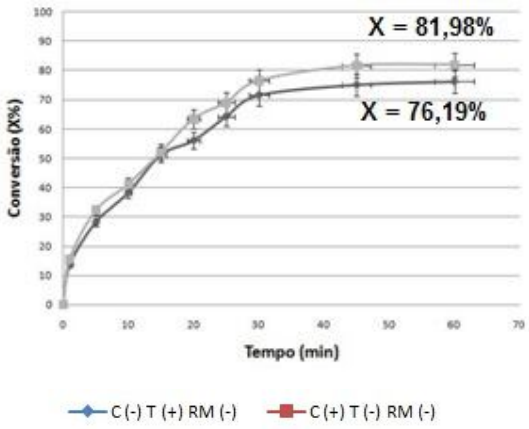


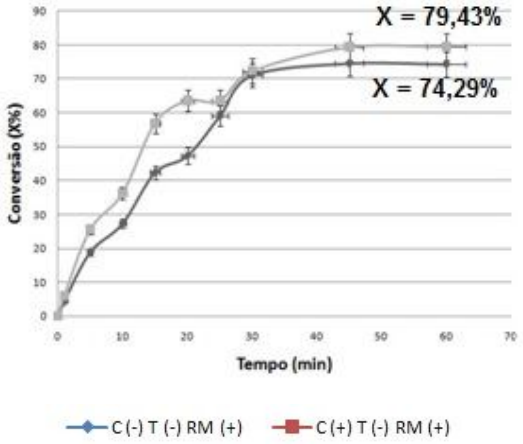
Figura 49: Efeito da razão molar sobre a conversão da reação de transesterificação com estearato de zinco (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min).



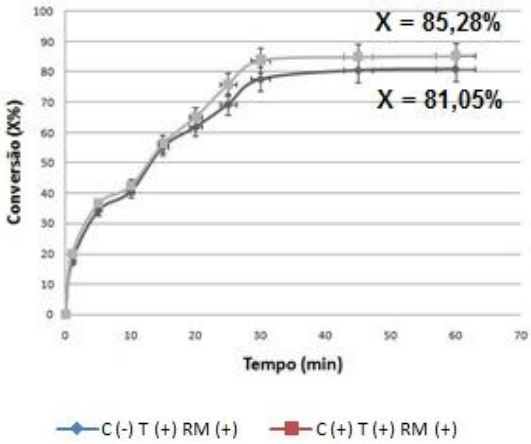
(a)



(b)

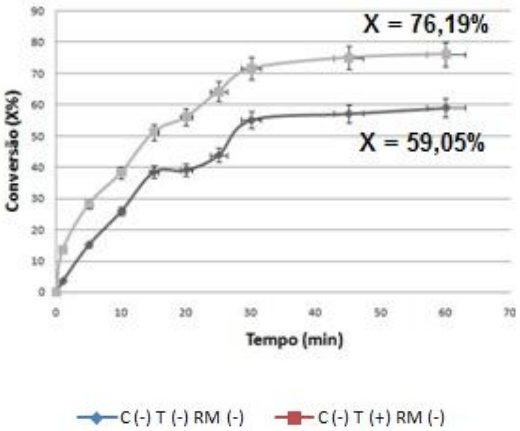


(c)

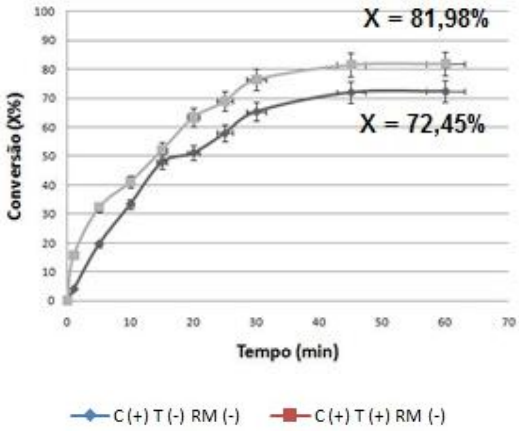


(d)

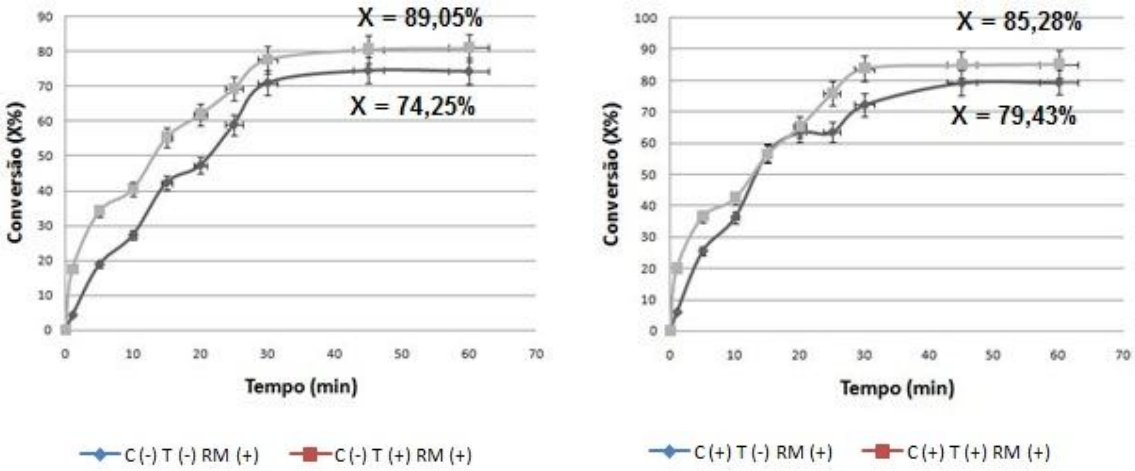
Figura 50: Efeito da concentração de catalisador (C) sobre a conversão da reação de transesterificação com estearato de zinco (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min).



(a)



(b)



(c) **(d)**

Figura 51: Efeito da temperatura (T) sobre a conversão da reação de transesterificação com estearato de zinco (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min).

Pela análise das Figuras que seguem, nota-se que todas as variáveis apresentam efeitos significativos sobre o fator de resposta no tempo 60 min, sendo que o menor efeito foi observado na Figura 49b presente no gráfico de efeitos da razão molar, onde se fixando as concentrações de catalisador em 10% (+), temperatura em 230°C (+) e variando-se somente a razão molar de 8 para 13:1, observa-se um ganho de apenas 3,3% em X.

Em todos os casos, os maiores impactos das variáveis sobre o fator de resposta foram observados quando as constantes foram fixadas em seus níveis baixos (Figuras 49a, 50a e 51a). Na Figura 50a, por exemplo, quando RM e T foram fixados em 8:1 e 150°C respectivamente, e a concentração de catalisador variou de 2 para 10% a conversão aumentou 13,4%.

Como não houve réplicas para os experimentos do planejamento, os pontos centrais (Exp. 2.12, 2.13 e 2.14; Tabela 33) foram utilizados para construir uma estimativa do erro (Ɛ), assumindo-se que este é valido para todos os outros pontos do modelo (Figura 52).

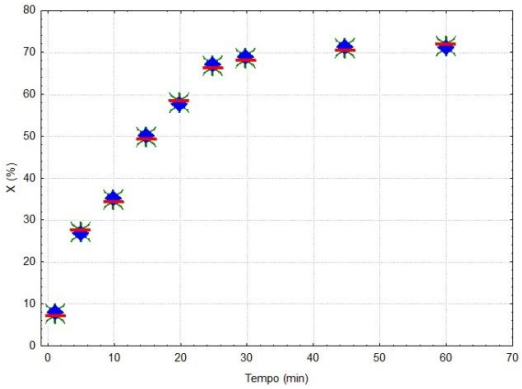


Figura 52: Conversão nos Pontos centrais para o Estearato de Zinco.

A seguir serão apresentados os resultados da análise estatística, realizada com o auxílio do software Statistica 6.0.

O modelo empírico conforme equação 1 foi proposto conforme descrito nas seções 3.3.1, para correlacionar a conversão da reação com as variáveis estudadas: concentração de catalisador (C), razão molar álcool/óleo (RM) e a temperatura de reação (T).

Neste modelo ***a, b, c, d, e, f, g*** e ***h*** são parâmetros a serem estimados. O termo independente ***a*** representa, para cada uma das variáveis de resposta, a média dos valores obtidos nos 11 experimentos para cada um dos casos anteriormente descritos. Os parâmetros que foram significativos obtidos da regressão linear estão dispostos na Tabela 34.

Dentre os parâmetros avaliados conforme Tabela 34, para os efeitos de primeira ordem, pode-se observar que RM e T foram as variáveis que mais influenciaram a conversão da reação de transesterificação e que, pequenas variações em RM tendem a apresentar alto impacto sobre a conversão, enquanto que para T, ocorre o oposto. Isso pode ser atribuídos às faixas de variação estudadas para RM e T, que foi pequena para RM (8 para 13:1) e elevada para T (150 para 230°C).

Tabela 34: Parâmetros empíricos da Eq. 2 para a reação de transesterificação empregando estearato de zinco como catalisador – tempo de reação 60 min.(R^2 = 0,89).

Parâmetros do Modelo	Valor Estimado	Erro Padrão	Desvio Padrão
a	-56,4891	28,29771	93,85288
b	10,9485	2,77694	9,21007
d	0,6657	0,15094	0,50061

e	-0,9258	0,15277	0,50667
f	-0,0470	0,01474	0,04889
g	-0,0597	0,00588	0,01950
h	0,0049	0,00095	0,00315

Todas as interações de segunda ordem foram significativas, sendo em menor grau para as de terceira ordem, o que implica dizer que a interpretação do parâmetro de resposta deve levar em conta a combinação das três variáveis estudadas.

Através da análise da Figura 53, pode-se observar que não há um bom ajuste entre os valores obtidos de conversão em relação aos valores designados pelo modelo proposto. Esse gráfico é um reflexo do valor de R^2 (0,89). A reta representa a equação y = x, ou seja, quanto mais próximo da reta o ponto estiver, mais próximos estão os valores previstos dos experimentais. Observou-se que os pontos ficaram relativamente próximos à reta.

Além do modelo proposto através da Equação 1, foi proposto um modelo global (Equação 2) para descrever a conversão do processo (X%), cujas variáveis independentes selecionadas foram: Razão Molar metanol/óleo de soja (RM), Temperatura (T), Massa de catalisador (M), Volume total dos reagentes (V) e o logaritmo natural do tempo (ln t), sendo ***i***, ***j***, ***l***, ***m***, ***n*** e ***o***, os parâmetros da equação do modelo global (Tabela 35). Através do valor de R^2 (0,94; Tabela 35), nota-se que este modelo apresentou um coeficiente de correlação melhor que o modelo anterior (Eq. 1).

Além do gráfico de valores previstos *versus* observados (Figura 54), outros fatores podem ser levados em consideração para interpretação dos resultados. É o caso do gráfico de probabilidade normal de resíduos (Figura 55), que possibilita verificação da análise residual (mostrando que os valores de conversão obtidos encontram-se próximos à linha da normalidade e são não-tendenciosos). Verificou-se pelos valores dos parâmetros, o tempo de reação e a temperatura como sendo as variáveis que mais influenciaram o processo, respectivamente, enquanto que as demais não foram significativos.

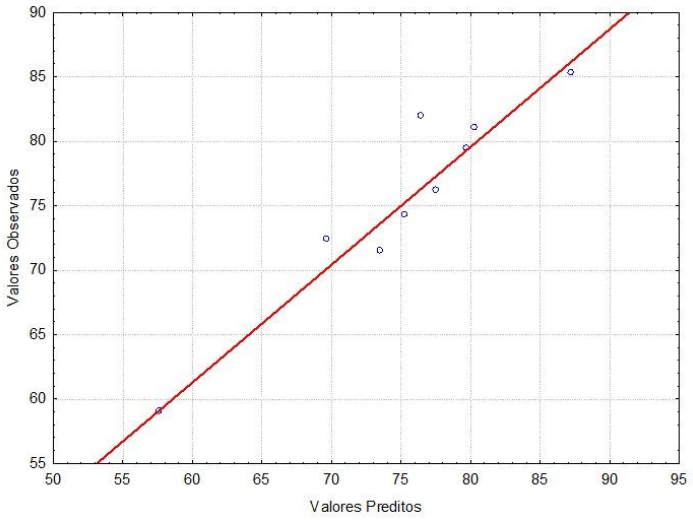


Figura 53: Gráfico de valores previstos pelo modelo linear versus observados experimentalmente para o tempo de 60 minutos para os experimentos com estearato de zinco.

Tabela 35: Parâmetros obtidos a partir do modelo global para os experimentos com esterato de zinco.

Coeficientes	Valor Estimado
R^2 (%)	94
i^b	-27,0801
j^b	1,7365
l	0,1367± 0,05
m^b	0,7857
n^b	-0,112
o	17,8955± 0,05

b: não significativo, valor de $p < 0,05$

A fim de se avaliar a atividade deste catalisador mediante emprego de etanol como álcool reagente, foram realizados 2 experimentos adicionais nos níveis máximos das variáveis testadas conforme planejamento fatorial realizado empregando-se o metanol como álcool reagente para efeito de comparação.

Conforme resultados apresentados na Tabela 36, tanto o etanol anidro quanto o hidratado permitiram a obtenção de ésteres, sendo em menor grau para o emprego do etanol 95%. No entanto, quando estes dados são comparados com o resultado do experimento 2.10 da Tabela

33, cujas condições de reação empregadas foram idênticas, nota-se que a conversão mediante emprego do metanol como agente transesterificante foi cerca de 24% superior que a média das conversões obtidas empregando-se o etanol anidro ou hidratado.

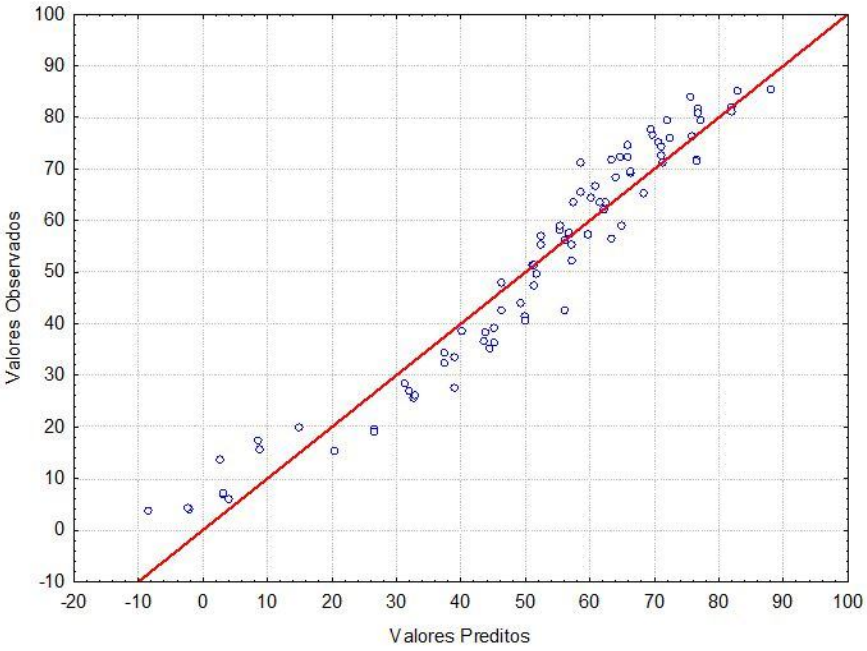


Figura 54: Gráficos de valores previstos pelo modelo global versus observados experimentalmente para os tempos de 1 a 60 minutos para os experimentos com estearato de zinco.

Apesar dos teores de glicerol total terem se apresentado em percentuais relativamente elevados quando as reações foram conduzidas com etanol, os resultados obtidos (Tabela 36) podem ser considerados muito promissores não somente pelo fato do etanol ter permitido a conversão de triglicerídeos em ésteres, mas como também pelo fato do etanol hidratado também ter viabilizado alguma conversão de óleo em ésteres.

Tabela 36: Resultados dos experimentos realizados empregando-se etanol e estearato de zinco como catalisador.

Exp.	**Catalisador (% m/m)**	**Álcool**	**Temperatura (ºC)**	**Razão molar**	**GT (%)**	**X (%)**
2.15	10	EtOH 95,0 %	230	13:1.	5,13	51,60
2.16	10	EtOH 99,8 0%	230	13:1.	2,90	72,64

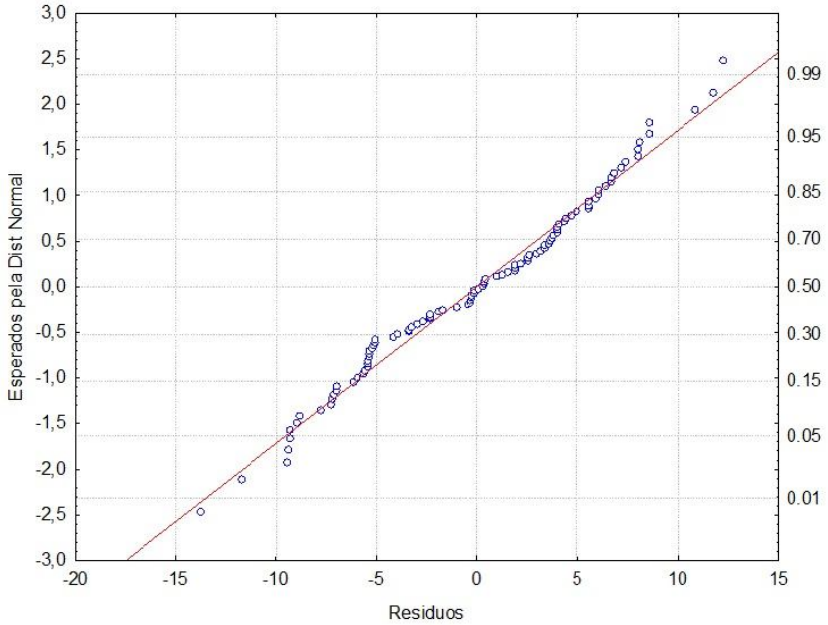


Figura 55: Gráficos de probabilidade normal de resíduos para o modelo global obtido a partir dos experimentos com estearato de zinco nos tempos de 1 a 60 minutos.

4.2.2.1. Modelagem Cinética

Utilizando-se os resultados dos experimentos realizados com o estearato de zinco (Tabela 33) os valores de k_1, k_2, k_{eq},X_{TEO}, X_{EXP} e Q puderam ser calculados conforme seção 3.3.4 (Tabela 37).

Pela análise da Tabela 37 se pode observar que quando 2 das 3 variáveis testadas (RM, C e T) foram fixadas, variando-se somente 1 delas, nota-se que maiores valores de k_1 foram observados quando maiores concentrações de catalisador (C), temperaturas (T) e razões molares (RM) foram utilizados. Pode-se exemplificar essa afirmação comparando-se os valores de k_1 obtidos para os experimentos 2.4 e 2.5, onde as variáveis RM e T foram fixadas em 8:1 e 150 °C, respectivamente, variando-se somente C, de 2 para 10%, que apresentaram valores de k_1 iguais a 0,0107 e 0,0132 , respectivamente.

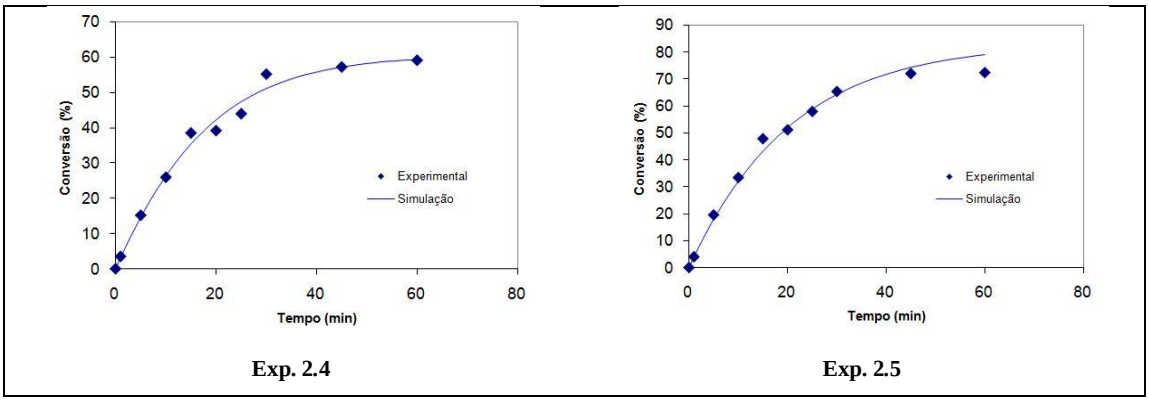
Analisando-se os valores de k_2, nota-se que os menores valores para esta constante foram observados mediante emprego de menores razões molares metanol:óleo (8:1), temperaturas (150 °C) e concentrações de catalisador (2%). Esta observação pode ser ilustrada como realizado no parágrafo anterior; por exemplo, comparando-se os experimentos 2.7 e 2.11

(Tabela 37), cujos valores de C e T foram fixados em 10% e 230 °C, respectivamente, e variando-se somente RM de 8 para 13:1, observa-se que k_2 passa de 0,354 para 0,0231.

Tabela 37: Valores das constantes k_1, k_2, X_{teo}, X_{exp} e resíduos quadrados para experimentos com estearato de zinco

Exp	C	T	RM	k_1	k_2	k_{eq}	X_{TEO} (60 min)	X_{EXP} (60 min)	Resíduos quadrados (Q)
2.4	2	150	8	0,0107	0,0846	0,1260	61	59,05	48,1
2.5	10	150	8	0,0132	0,0231	0,5730	83	72,45	78,01
2.6	2	230	8	0,0181	0,0511	0,3540	77	76,19	116,52
2.7	10	230	8	0,0203	0,0354	0,5740	83	81,98	166,81
2.8	2	150	13	0,0080	0,0265	0,3000	82	74,29	109,23
2.9	10	150	13	0,0112	0,0399	0,2810	81	79,43	67,73
2.10	2	230	13	0,0127	0,0423	0,3000	82	81,05	234,92
2.11	10	230	13	0,0133	0,0231	0,5760	82	85,28	337,48

Os valores de X_{TEO}, calculados para o tempo de reação de 60 minutos com base nos valores de k_1 e k_2 conforme seção 3.3.4, foram comparados com os valores das conversões obtidas experimentalmente (X_{EXP}), que mostram que o modelo proposto apresenta boa adequabilidade aos resultados dos experimentos de transesterificação utilizando-se o estearato de zinco como catalisador (Figura 56).



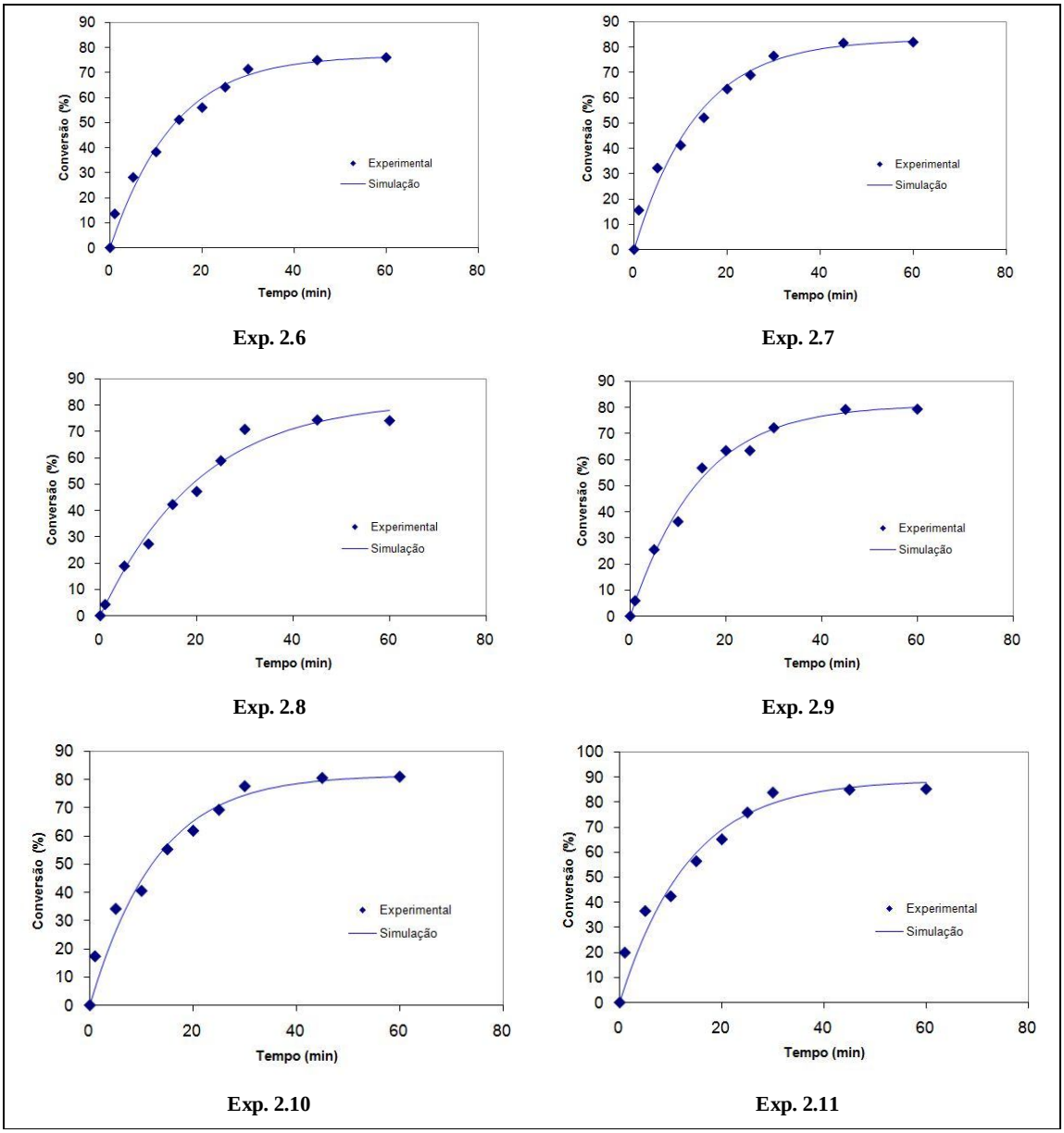


Figura 56: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o experimentos com estearato de zinco

4.2.3. $Fe_2(SO_4)_3$ como catalisador para transesterificação de óleo de soja

Análises de área superficial (BET) deste sólido evidenciaram uma área de 6,1 m^2/g. Como mencionado na seção 2, os poucos trabalhos até então publicados acerca do emprego do sulfato férrico para produção de biodiesel foram voltados ao emprego deste catalisador no pré-tratamento de óleos ou gorduras com elevados índices de acidez para posterior transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino (GAN *et al*, 2010; LAMMERS *et*

al, 2009; OUVANG *et al*, 1999; YU *et al*., 2001, WANG *et al*, 2006). Nesta seção, são apresentados os resultados referentes ao emprego deste catalisador transesterificação de óleo de soja refinado.

A partir dos resultados dos testes preliminares realizados utilizando-se o sulfato férrico para catálise da reação de transesterificação metílica (Tabela 38), se pode observar que os experimentos realizados mediante emprego de temperaturas maiores que 110°C proporcionaram a obtenção de conversões superiores a 90% (Exp. 3.2 e 3.3).

Tabela 38: Resultados dos testes preliminares com sulfato férrico.

Exp.	**Razão molar álcool:óleo**	**Temperatura (ºC)**	**Percentual de catalisador (m/m)**	**GT (%)**	**X (%)**
3.1	13:1	110	10%	10,46	0,00
3.2	8:1	180	3%	0,87	91,79
3.3	13:1	230	5	0,12	98,86

Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos em condições de reação idênticas para o estearato de zinco (Figura 57), apesar do sulfato férrico não ter apresentado atividade catalítica mediante emprego de temperatura de 110 °C, nos outros dois pontos apresentou valores de conversão muito superiores ao estearato de zinco, ambos acima de 90%.

Tendo como base essa avaliação preliminar, foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2^3 (Tabela 39) empregando-se os mesmos níveis mínimos e máximos utilizados para o estearato de zinco, que abrangem temperaturas de 150 e 230 ºC, razões molares álcool óleo de 8:1 e 13:1 e, concentrações de catalisador de 2 a 10%, respectivamente.

Através da análise das Figuras que seguem (Figuras 58. 59 e 60), nota-se que assim como observado para os experimentos realizados para o estearato de zinco, as curvas cinéticas do sulfato férrico apresentaram perfis relativamente semelhantes. Tendo como base o valor de X (% de conversão) para o tempo de 60 minutos destacados nestas Figuras, percebe-se que todas as variáveis estudadas apresentaram efeitos importantes sobre a conversão da reação, sendo a temperatura a variável de maior efeito, seguida da razão molar e catalisador, respectivamente.

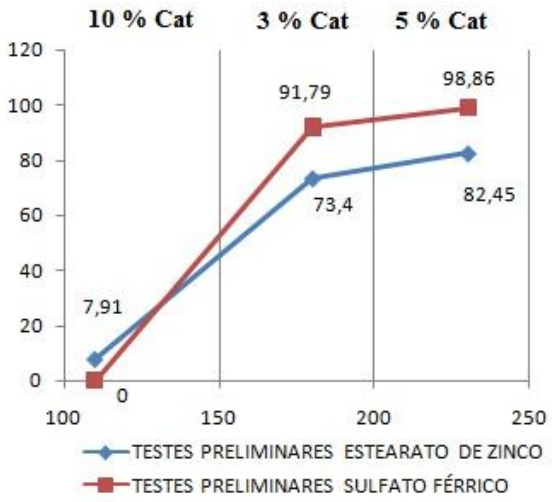


Figura 57: Comparação entre os resultados dos testes preliminares realizados para o sulfato férrico.

Tabela 39: Resultados do planejamento fatorial 2^3 para testes com o sulfato férrico.

Exp.	C	T	RM	X1	X5	X10	X15	X20	X25	X30	X45	X60
3.4	2	150,00	8	6,63	15,70	41,50	60,82	67,84	71,70	72,77	81,93	82,19
3.5	10	150,00	8	11,10	20,33	47,80	72,18	77,01	80,73	85,06	91,88	92,10
3.6	2	230,00	8	8,50	17,99	54,12	76,57	79,43	82,78	85,67	96,77	97,05
3.7	10	230,00	8	14,40	23,77	54,65	76,87	84,54	85,91	87,95	97,13	98,67
3.8	2	150,00	13	7,15	11,69	51,67	69,15	77,74	84,43	87,98	93,29	94,19
3.9	10	150,00	13	13,05	25,76	54,33	77,19	80,05	84,33	86,00	96,38	96,48
3.10	2	230,00	13	12,40	23,80	54,67	75,90	80,09	83,65	85,01	96,45	97,52
3.11	10	230,00	13	18,50	26,99	55,78	78,90	82,10	87,00	93,12	98,88	99,05
3.12	10,50	190,00	6,00	9,45	23,44	54,13	74,58	77,18	82,00	83,13	92,83	92,86
3.13	10,50	190,00	6,00	9,99	23,51	53,52	74,02	78,12	81,20	83,15	93,12	93,02
3.14	10,50	190,00	6,00	9,59	22,56	54,50	73,87	77,13	81,87	84,05	92,19	92,67

O forte efeito da temperatura sobre o fator de resposta (Conversão, X%) pode ser evidenciado através da Figura 58a, onde a variação da temperatura do nível inferior (150°C) para o nível superior (230°C), tendo RM e C fixos em seus níveis mínimos, promoveu um ganho de cerca de 14,86% na conversão da reação. Apesar de este exemplo representar o efeito mais expressivo dessa variável sobre o valor de X (%), todas as outras combinações estudadas

apresentaram efeitos significativos, confirmando a influência deste parâmetro sobre o fator de resposta.

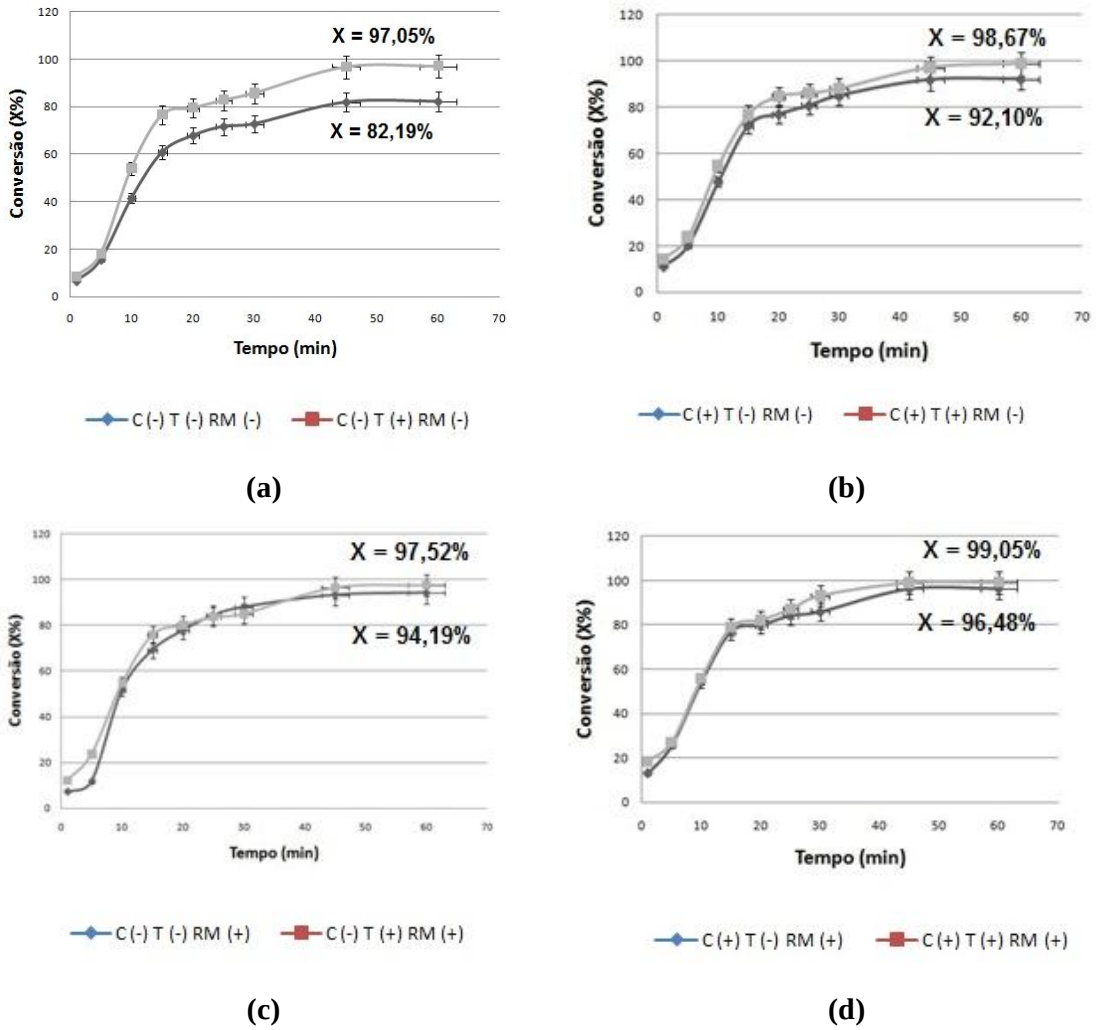


Figura 58: Efeito da temperatura (T) sobre a conversão da reação de transesterificação com sulfato férrico (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min).

Seguindo a mesma tendência observada para o efeito da temperatura, os efeitos de RM e C sobre a conversão da reação se mostraram mais efetivos quando as combinações com T/C (Figura 59a) e RM/T (Figura 60a) foram mantidas em seus níveis mínimos, respectivamente.

O forte efeito da temperatura pode mais uma vez ser evidenciado através das Figuras **c** e **d** dos gráficos que representam os efeitos de RM (Figura 59) e C (Figura 60), onde nota-se que

quando a temperatura foi fixada em seu nível alto (230ºC), pouca variação foi observada na conversão do óleo em ésteres, independente da combinação de níveis testados para RM e C.

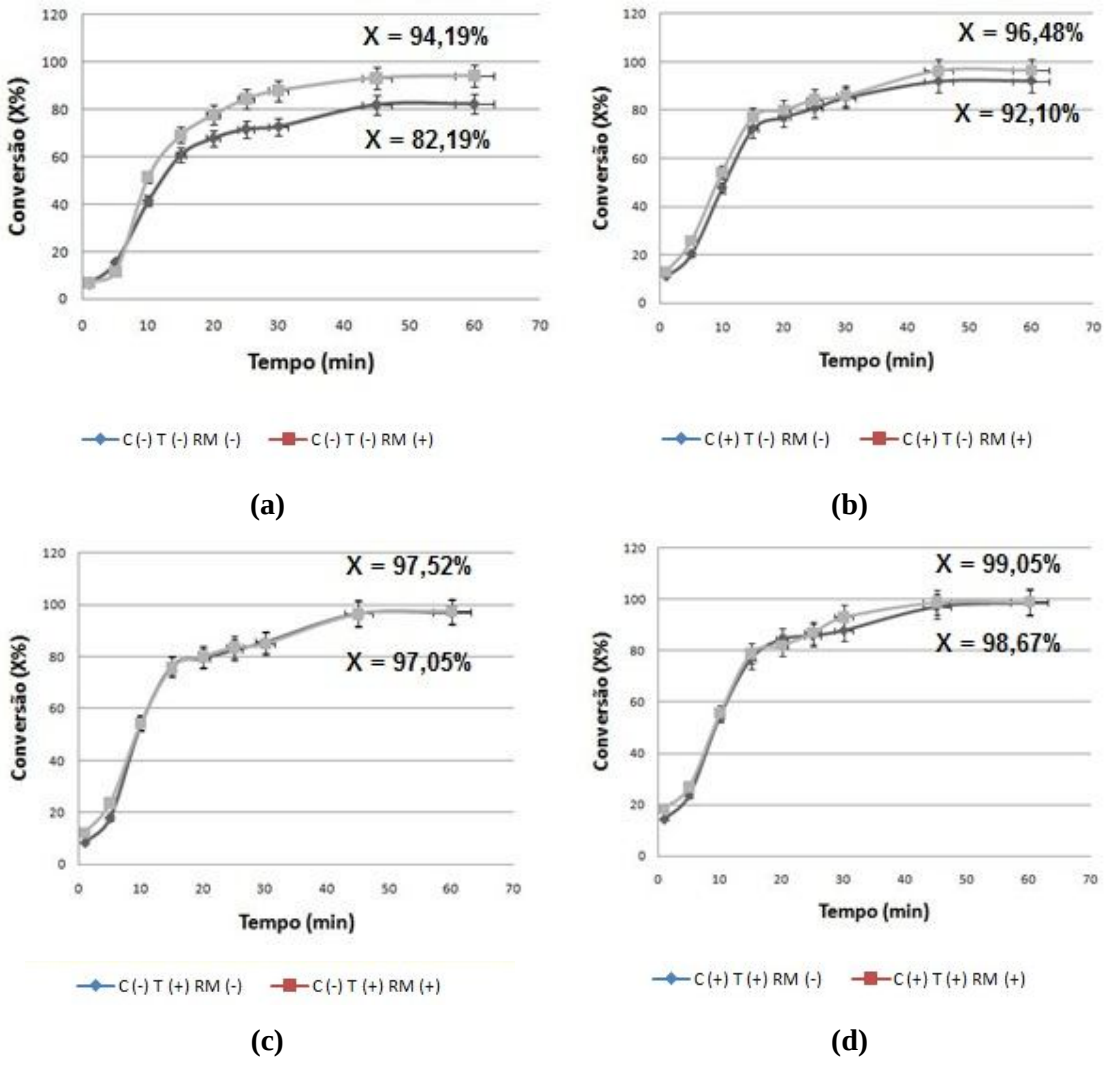


Figura 59: Efeito da razão molar (RM) sobre a conversão da reação de transesterificação com sulfato férrico (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min).

Como não houve réplicas para os experimentos do planejamento, os pontos centrais (Exp. 3.12, 3.13 e 3.14; Tabela 39) foram utilizados para construir uma estimativa do erro (Ɛ), assumindo-se que este é valido para todos os outros pontos do modelo (Figura 61).

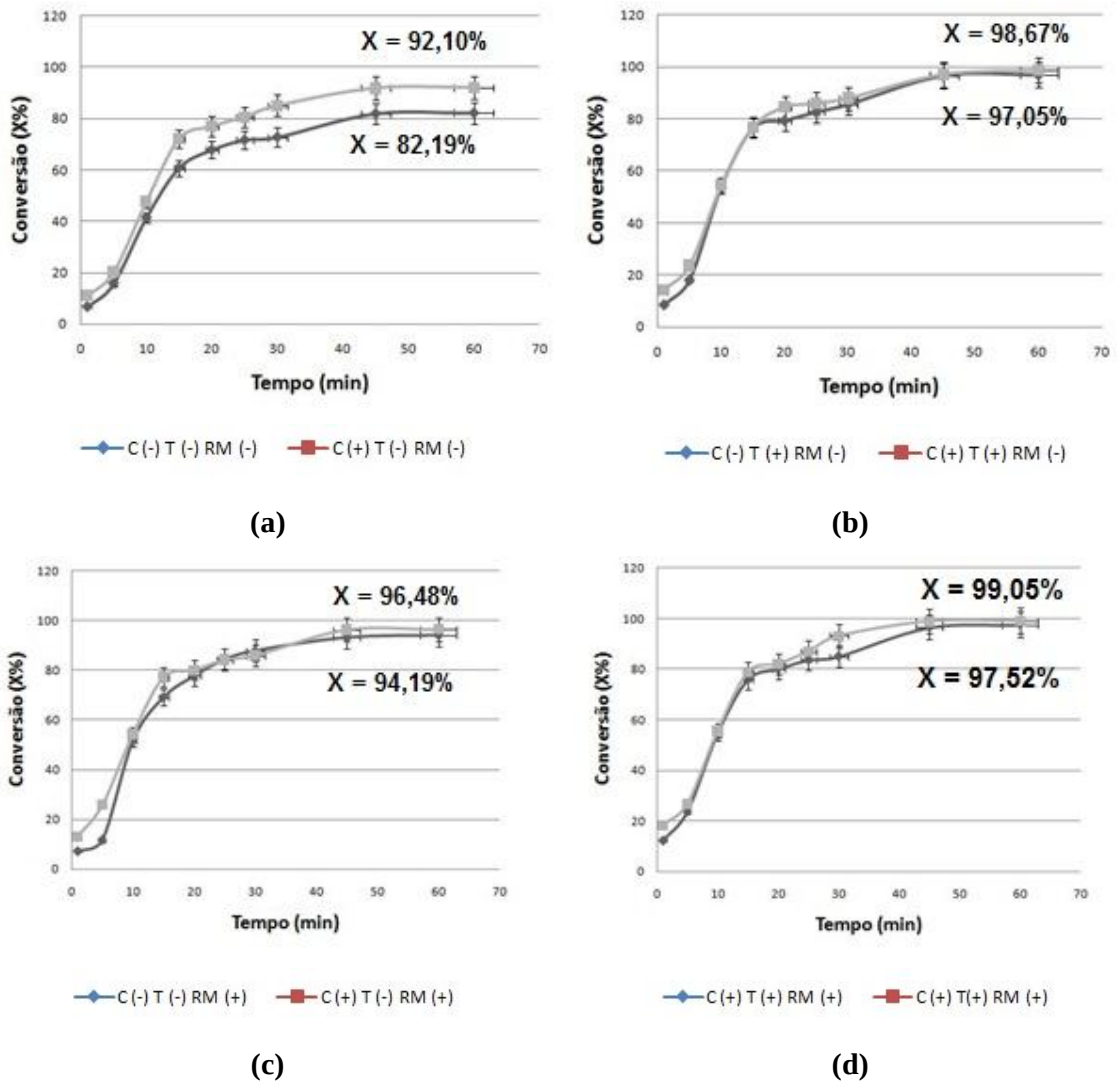


Figura 60: Efeito da concentração de catalisador (C) sobre a conversão da reação de transesterificação com sulfato férrico (Ponto destacado corresponde ao tempo de 60 min).

Conforme exposto na seção anterior, o mesmo tratamento estatístico aplicado para os resultados experimentais obtidos empregando-se o estearato de zinco como catalisador foi adotado para o sulfato férrico.

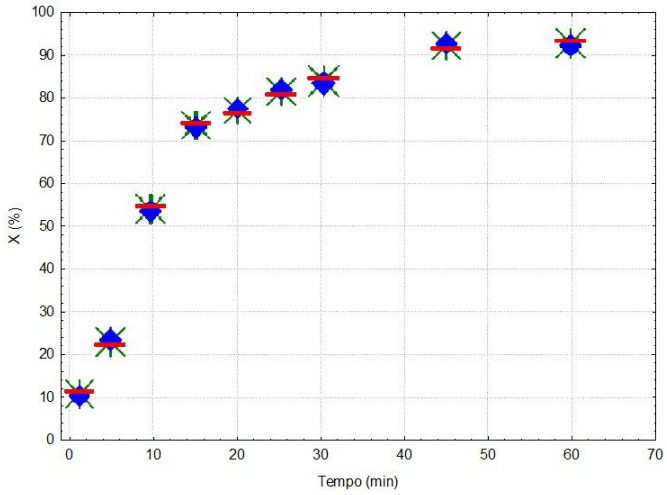


Figura 61: Pontos centrais para o sulfato férrico.

Na Tabela 40 são apresentados os parâmetros que foram significativos obtidos da regressão linear conforme Equação 1 (Seção 3.3.4).

Tabela 40: Parâmetros empíricos da Eq. 2 para a reação de transesterificação empregando sulfato férrico como catalisador – tempo de reação 60 min.(R^2 = 0,84).

Parâmetros do Modelo	Valor Estimado	Erro Padrão	Desvio Padrão
a	-26,0789	21,92215	72,70755
b	10,6747	2,15129	7,13502
d	0,6554	0,11693	0,38782
e	-0,9545	0,11835	0,39252
f	-0,0493	0,01142	0,03788
g	-0,0610	0,00455	0,01511
h	0,0050	0,00074	0,00244

Confirmando as observações realizadas nesta mesma seção e, seguindo a mesma tendência observada para os estudos com o estearato de zinco, se pode observar que dentre os parâmetros avaliados conforme Tabela 40, para os efeitos de primeira ordem, RM e T foram as variáveis que mais influenciaram a conversão da reação de transesterificação e que pequenas variações em RM tendem a apresentar alto impacto sobre a conversão da reação, enquanto que para T, ocorre o oposto. Isso pode ser atribuído às faixas de variação estudadas para RM e T, que foi pequena para RM (8 para 13:1) e elevada para T (150 para 230°C).

As interações de segunda ordem foram significativas, e em menor grau as de terceira ordem, o que implica dizer que a interpretação do parâmetro de resposta deve levar em conta a combinação das três variáveis estudadas.

Assim como observado para o modelo linear proposto para o estearato de zinco, observa-se através da análise da Figura 62 que não há um bom ajuste entre os valores obtidos de conversão em relação aos valores designados pelo modelo proposto. Esse gráfico é um reflexo do valor de R^2 (0,84).

Na Tabela 41 são apresentados os parâmetros de ajuste do modelo global (Equação 2, Seção 3.3.1) aos resultados dos experimentos realizados com o sulfato férrico, sendo ***i***, ***j***, ***l***, ***m***, ***n*** e ***o***, os parâmetros da equação do modelo global. Nota-se que o coeficiente de correlação observado para o ajuste aos resultados obtidos para o sulfato férrico foi um pouco menor que o ajuste observado para o estearato (94%).

Pelos valores dos parâmetros apresentados na Tabela 41, nota-se que o tempo de reação e a temperatura foram as variáveis que mais influenciaram o processo, respectivamente, enquanto que as demais não foram significativas.

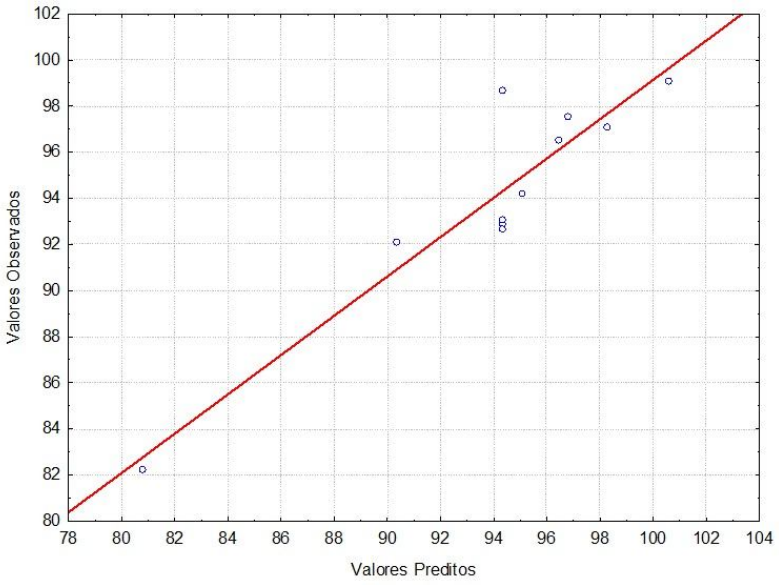


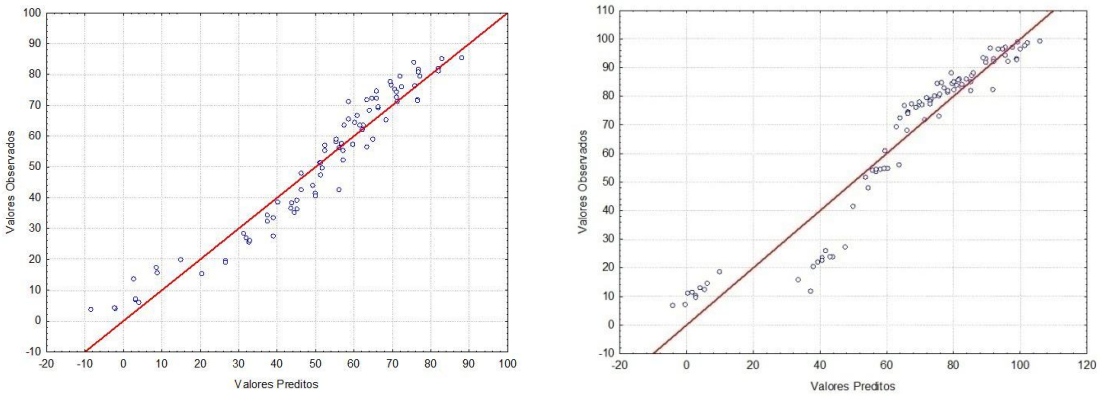
Figura 62: Gráfico de valores previstos pelo modelo linear versus observados experimentalmente para o tempo de 60 minutos para os experimentos com sulfato férrico.

Tabela 41: Parâmetros obtidos a partir do modelo global para os experimentos com sulfato férrico.

Coeficientes	Valor Estimado
R^2 (%)	92
i^b	-163,250
j^b	-5,207
L	0,073± 0,05
m^b	0,369
n^b	1,300
O	23,463± 0,05

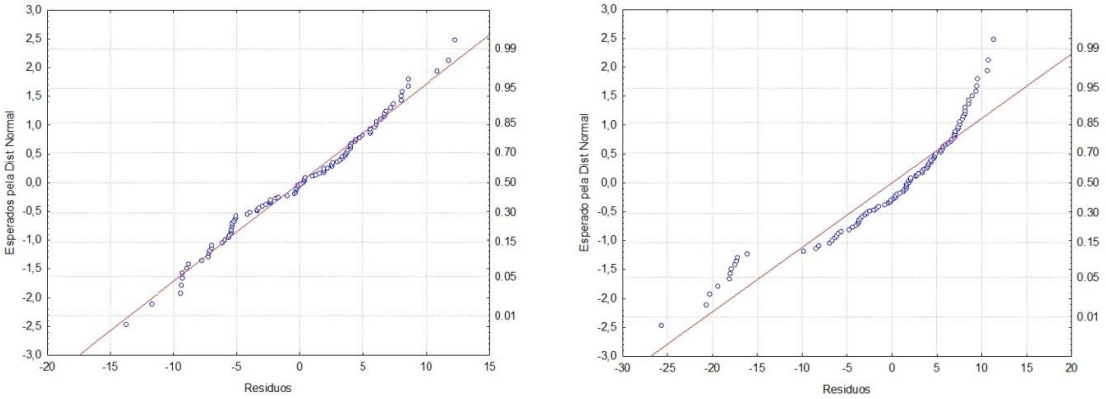
b: não significativo, valor de $p < 0,05$

A seguir são apresentados os gráficos de valores previstos e observados (Figura 63) e o de probabilidade normal de resíduos referentes ao modelo global (Figura 64). Assim como observado para o ajuste do modelo global aos resultados obtidos com o estearato de zinco, apesar dos mesmos parâmetros do modelo se mostrarem significativos, o menor ajuste evidenciado pelo menor valor de r-quadrado acarretou a uma perceptível diferença nos gráficos de valores previstos e observados e de probabilidade normal quando comparados conforme Figuras que seguem (Figuras 63 e 64).



(a) Estearato de Zinco **(b) Sulfato Férrico**

Figura 63: Gráficos de valores previstos pelo modelo global versus observados experimentalmente para os tempos de 1 a 60 minutos para os experimentos com (a) estearato de zinco e (b) sulfato férrico.



(a) Estearato de Zinco **(b) Sulfato Férrico**

Figura 64: Gráficos de probabilidade normal de resíduos para o modelo global obtido a partir dos experimentos com (a) estearato de zinco e (b) sulfato férrico nos tempos de 1 a 60 minutos.

4.2.3.1. Testes adicionais

Diante do elevado efeito catalítico apresentado pelo sulfato férrico na transesterificação de óleo de soja, além de experimentos adicionais empregando-se etanol anidro e hidratado como agente transesterificante, foi realizado um experimento empregando-se o sulfato ferroso em condições reacionais tidas como ótimas para o sulfato férrico, para efeito de comparação, cujos resultados são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42: Resultados dos experimentos realizados empregando-se etanol e sulfato férrico como catalisador após 1 hora de reação.

Exp.	**Catalisador (% m/m)**	**Álcool**	**Temperatura (°C)**	**Razão molar**	**GT (%)**	**X (%)**
3.15	10	EtOH 99,8%	230	13:1.	1,19	88,67
3.16	10	EtOH 95,0%	230	13:1.	2,05	80,48
3.17	10 <$FeSO_4$>	MeOH	230	13:1	10,41	0,85

Quando etanol anidro e hidratado foram utilizados em lugar do metanol, em condições de reação idênticas às utilizadas no experimento 3.11 ($X_{60\ min}$ = 99,05%; Tabela 42) nota-se que este fator acarretou em uma significativa redução da eficiência do catalisador na conversão da reação. Por outro lado, o fato do etanol hidratado ter possibilitado a obtenção de uma

conversão de 80,48% no tempo 60 minutos trata-se de um resultado muito interessante, uma vez que há poucos dados na literatura acerca do emprego de etanol como agente transesterificante em reações envolvendo a catálise heterogênea e ainda, com conversões tão expressivas (LAM *et al*, 2010; ZHANG *et al*, 2010).

Desta mesma Tabela (Tabela 42) observa-se que muito diferente do sulfato férrico, o sulfato ferroso não apresentou nenhuma atividade catalítica em condições de reação tidas como ótimas para o sulfato férrico, conforme exposto no experimento 3.17.

Por ter viabilizado a obtenção das maiores conversões a temperatura de 150°C, o experimento 3.9 (Tabela 39) foi escolhido para testes de 2 etapas reacionais seqüenciais. Nestes casos conversões superiores a 99% puderam ser observadas.

Experimentos de re-uso deste catalisador empregando-se as mesmas condições de reação empregadas para o experimento 3.9 (Tabela 39) também foram realizados. Para realização destes experimentos o catalisador foi apenas separado por filtração e logo em seguida reutilizado, de onde observou-se que mesmo após a quinta utilização, o catalisador apresentou boa atividade (Figura 65; Conversão após quinta utilização = 90,1%).

Figura 65: Experimentos de reuso do sulfato férrico.

Assim como observado para o estearato de zinco (Figura 48), a queda na atividade destes catalisadores se mostra mais pronunciada nos primeiros reusos, apresentando menor variação nos demais.

4.2.3.2. Modelagem Cinética

Na Tabela que segue (Tabela 43), são apresentados os valores de k_1, k_2, k_{eq}, X_{TEO}, X_{EXP} e Q obtidos conforme seção 3.3.4., a partir dos resultados dos experimentos de transesterificação de óleo de soja empregando-se o sulfato férrico como catalisador.

Tabela 43: Valores das constantes K_1, K_2, X_{teo}, X_{exp} e resíduos quadrados para experimentos com sulfato férrico

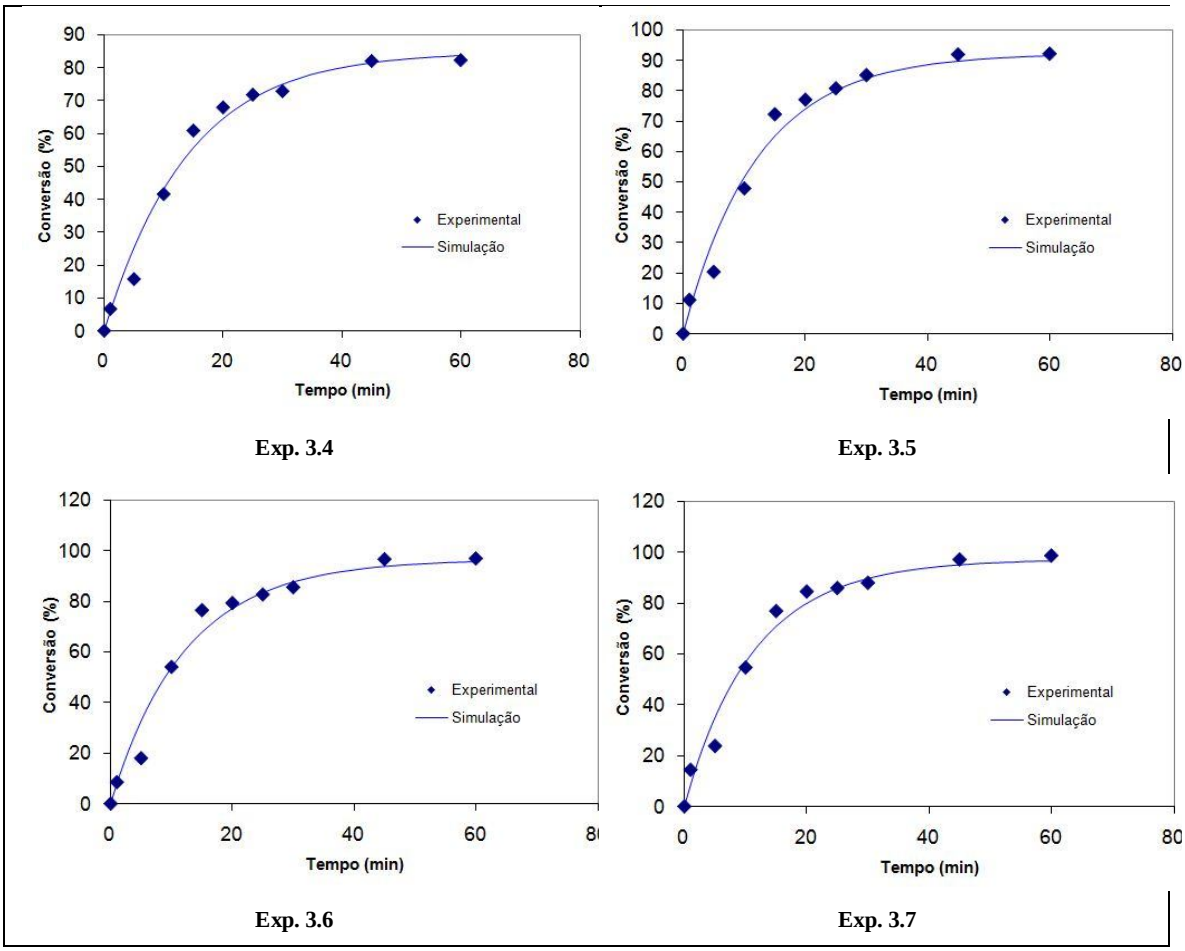
Exp	**C**	**T**	**RM**	k_1	k_2	k_{eq}	**X_{TEO} (60 min)**	**X_{EXP} (60 min)**	**Resíduos quadrados (Q)**
3.4	2	150	8	0,0197	0,0301	0,6545	85,00	82,19	139,39
3.5	10	150	8	0,0254	0,0159	1,5947	92,00	92,10	195,13
3.6	2	230	8	0,0268	0,0071	3,8022	97,00	97,05	313,05
3.7	10	230	8	0,0293	0,0059	4,9438	97,00	98,67	234,89
3.8	2	150	13	0,0145	0,0023	6,1997	99,00	94,19	379,69
3.9	10	150	13	0,0170	0,0053	3,1891	98,00	96,48	160,50
3.10	2	230	13	0,0165	0,0037	4,5022	98,00	97,52	177,08
3.11	10	230	13	0,0183	0,0013	13,5982	99,00	99,05	225,00

Comparando-se os valores de k_1 apresentados nas Tabelas 37 e 43, pode-se observar que os valores desta constante obtidos para o sulfato férrico foram superiores aos valores obtidos para o estearato de zinco em todos os experimentos.

Assim como observado para o estearato de zinco (Tabela 37), de forma geral, quando maiores as razões molares (RM), concentrações de catalisador (C) e temperaturas (T), maiores os valores de k_1. Tal como realizado anteriormente, essa afirmação pode ser exemplificada comparando-se os valores de k_1 obtidos para os experimentos 3.4 e 3.6 (Tabela 43), onde se fixando C e RM em 2% e 8:1, e variando-se somente T de 150 para 230 °C nota-se que k_1 passa de 0,0197 para 0,0268.

Pela análise de k_2, inversamente ao que foi observado para k_1, para a maioria dos experimentos, quanto maiores as razões molares (RM), concentrações de catalisador (C) e temperaturas (T), menores os valores de k_2.

Os valores de X_{TEO}, calculados para o tempo de reação de 60 minutos com base nos valores de k_1 e k_2 conforme seção 3.3.4, foram comparados com os valores das conversões obtidas experimentalmente (X_{EXP}), que mostram que o modelo proposto apresenta boa adequabilidade aos resultados dos experimentos de transesterificação utilizando-se o sulfato férrico como catalisador (Figura 66).



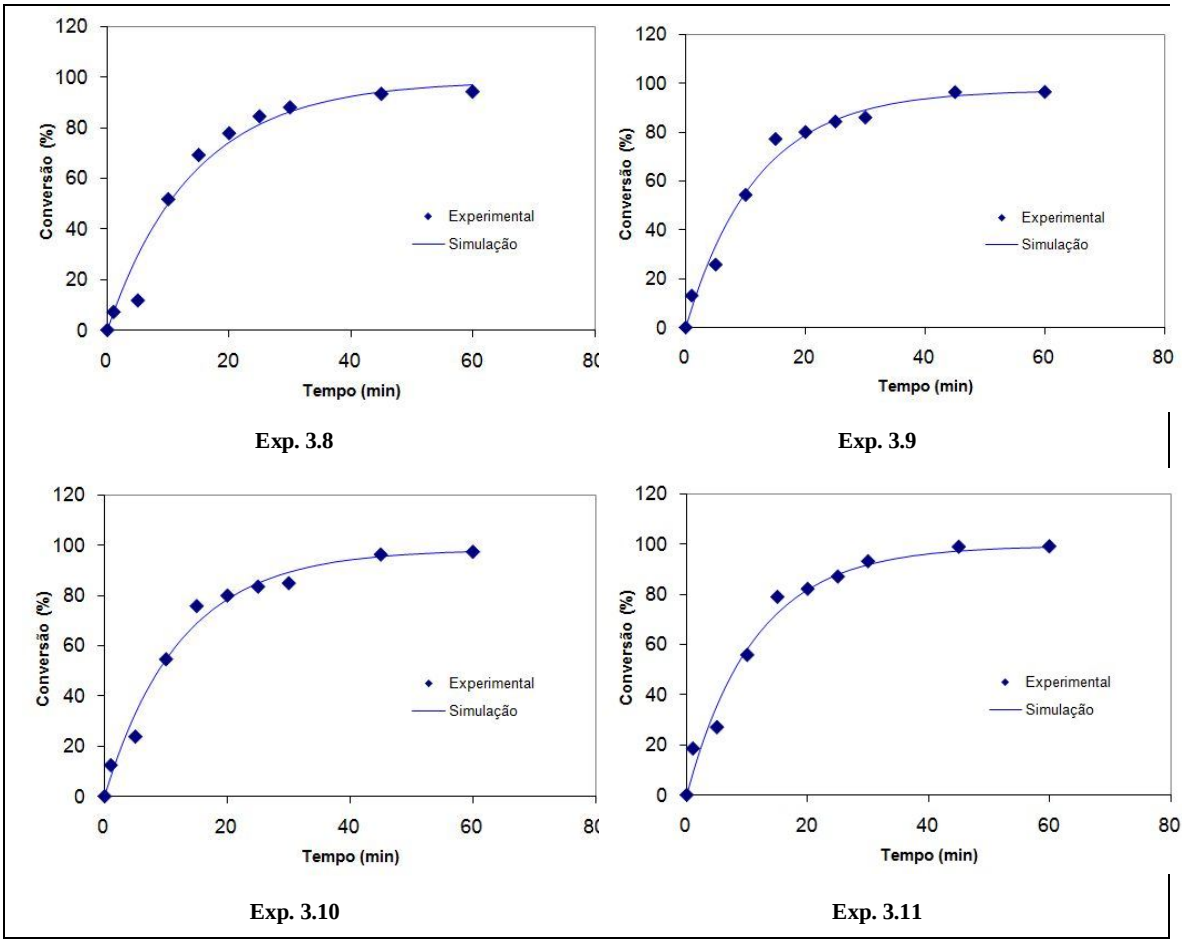


Figura 66: Gráficos de conversões experimentais e teóricas para o experimentos com sulfato férrico

4.2.4. **Etilatos de magnésio clorado e não-clorado**

Segundo dados do fabricante, estes sólidos apresentam área superficial média de 2 m^2/g. Como apresentado na seção de revisão bibliográfica, o metilato de sódio (catalisador homogêneo) é o catalisador mais utilizado ainda hoje para produção de biodiesel via reação de transesterificação (TAPANES, 2008; DEMIRBAS, 2009; HELWANI *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2010).

Neste contexto, conforme apresentado na seção 3, os etilatos de magnésio clorado e não clorado foram testados empregando-se razões molares metanol:óleo de 13:1, concentrações de 2% (m/m) com tempos de reação de 60 minutos, condições de reação muito semelhantes às

utilizadas para o metilato de sódio. Nestas condições, inicialmente foram conduzidas 3 reações com cada catalisador sob temperaturas de 100, 120 e 140ºC, conforme Tabela 44.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 44, observa-se que o etilato de magnésio clorado apresenta melhor potencial catalítico que o produto não-clorado, sendo que em ambos os casos, quanto maiores as temperaturas de reação, maior o grau de conversão de triacilglicerídeos em seus correspondentes ésteres.

Tabela 44: Resultados dos experimentos com etilatos de magnésio clorado e não-clorado.

Exp.	**Conc. Catalisador (% m/m)**	**Tipo de Catalisador**	**Álcool**	**Razão molar**	**Temperatura (ºC)**	**GT (%)**	**X (%)**
4.1	2	Etilato de Mg	MeOH	13:1	100	3,3	68,87
4.2	2	Etilato de Mg	MeOH	13:1.	120	2,5	76,42
4.3	2	Etilato de Mg	MeOH	13:1.	140	1,1	89,62
4.4	2	Etilato de Mg Clorado	MeOH	13:1	100	3,9	63,21
4.5	2	Etilato de Mg Clorado	MeOH	13:1	120	2,1	80,19
4.6	2	Etilato de Mg Clorado	MeOH	13:1	140	0,8	92,45

Apesar de estes experimentos terem possibilitado a obtenção de produtos com teores de glicerol total relativamente baixos, os produtos dos experimentos realizados com estes catalisadores em ambos os casos resultaram na formação de emulsões fortemente estáveis quando submetidos à purificação com água para remoção do glicerol livre (Figuras 67a e b).

Tais emulsões se mantiveram estáveis por mais de 4 dias e não puderam ser quebradas mediante emprego de métodos convencionais para esta finalidade, como aquecimento. A purificação com água foi necessária neste caso, pois estes catalisadores se solubilizaram parcialmente no meio reacional e, dessa forma, não sendo possível separá-los completamente por filtração ao término de cada reação. Adicionalmente, nos produtos das reações realizadas com estes dois catalisadores, foram detectados cerca de 2.000 ppm de sabões em média. Estas determinações, não previstas inicialmente, foram realizadas empregando-se metodologia oficial AOCS Cc17-95.

(a) **(b)**

Figura 67: (a) Aspecto de produto obtido empregando-se etilato de magnésio como catalisador após adição de água para purificação; (b) Aspecto de produto obtido empregando-se etilato de magnésio clorado como catalisador após adição de água para purificação.

4.2.5. Amberlyst A26OH para transesterificação de óleo de soja

Para estudo deste catalisador para produção de ésteres de ácidos graxos, foi adotada uma estratégia de trabalho diferente daquela utilizada para estudo do estearato de zinco e sulfato férrico, fato que ocorreu naturalmente mediante evolução do trabalho.

Na Tabela 45 são apresentados os resultados dos experimentos realizados empregando-se esta resina como catalisador para transesterificação. Inicialmente foram realizados os experimentos 5.1 a 5.4, tendo fixas a concentração de catalisador em 2% e razão molar em 13:1, ambos obedecendo a limites previamente estabelecidos na seção de objetivos gerais deste trabalho, fundamentados na busca por condições de reação mais brandas possíveis. Contrariando todas as tendências até então observadas para o óxido e estearato de zinco, sulfato férrico e etilatos de magnésio clorado e não-clorado, observou-se que à medida em que se aumenta a temperatura, a conversão decresce de forma significativa, possivelmente, devido à menor estabilidade térmica deste sólido. Entre os experimentos 5.1 e 5.4, por exemplo,

observou um decréscimo de cerca de 30% na conversão, quando a temperatura variou de 90 para 140°C.

Tabela 45: Resultados dos experimentos com a resina amberlyst A26OH com variação de c e t.

Exp.	Catalisador (%m/n)	Temperatura (°C)	RM	GT (%)	X (%)
5.1	2,00	90,00	13,00	0,89	91,52
5.2	2,00	100,00	13,00	1,20	88,57
5.3	2,00	120,00	13,00	1,92	81,71
5.4	2,00	140,00	13,00	4,10	60,95
5.5	5,00	90,00	13,00	0,85	91,90
5.6	5,00	100,00	13,00	1,03	90,19
5.7	5,00	120,00	13,00	1,87	82,19
5.8	5,00	140,00	13,00	3,94	62,48
5.9	10,00	90,00	13,00	0,82	92,19
5.10	10,00	100,00	13,00	0,85	91,90
5.11	10,00	120,00	13,00	1,71	83,71
5.12	10,00	140,00	13,00	3,71	64,67

Visando avaliar o efeito da concentração de catalisador sobre o fator de resposta, foram realizados os experimentos 5.5 a 5.8, cuja concentração de C foi fixada em 5%. Pela análise dos resultados destes experimentos através da Figura 68, nota-se que a mesma tendência de decréscimo na eficiência da reação pode ser observada, com pouca variação do valor absoluto de X(%), evidenciando assim que a variação da concentração de 2 para 5% de Amberlyst A26OH pouco influenciou no fator de resposta (X%).

Na seqüência, ainda buscando avaliar o impacto de uma concentração de catalisador ainda maior sobre o fator de resposta, novos experimentos foram realizados fixando-se esta variável no nível 10% (Ex. 5.9 a 5.12) de onde nenhuma conclusão diferente das observadas anteriormente pode ser tirada (Figura 69).

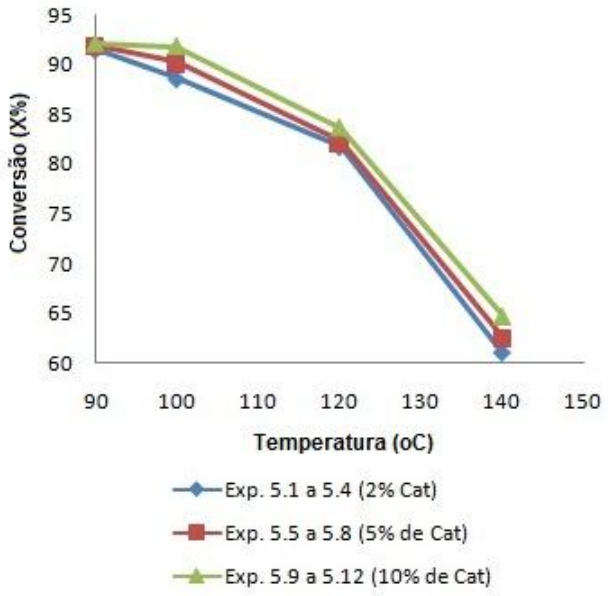


Figura 68: Efeito da concentração de amberlyst A26OH em diferentes temperaturas.

Neste contexto, tendo como base a nítida tendência de aumento da conversão mediante emprego de temperaturas mais baixas e, levando-se em conta o pequeno efeito da concentração do catalisador sobre o fator de resposta na faixa estudada (2 a 10% de C), novos experimentos foram propostos empregando-se temperaturas de 80 e 60ºC e além das concentrações de 10 e 2%, também foram realizados experimentos com concentrações menores que 2%, cujos resultados são apresentados na Tabela 46.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 46, nota-se que o emprego de temperaturas menores que 90°C viabilizaram a obtenção de produtos com maiores graus de conversão, com especial destaque ao experimento 5.18, realizados a 60ºC.

Tabela 46: Resultados dos experimentos com a resina amberlyst A26OH variando C,T e RM.

Exp.	Catalisador (%m/n)	Temperatura (ºC)	RM	GT (%)	X (%)
5.13	10,00	80,00	13,00	0,62	94,10
5.14	2,00	80,00	13,00	0,98	90,67
5.15	1,50	80,00	13,00	2,21	79,05
5.16	1,00	80,00	13,00	2,66	75,24

5.17	0,50	80,00	13,00	4,78	55,24
5.18	10,00	60,00	13,00	0,39	96,29
5.19	2,00	60,00	13,00	0,56	94,67
5.20	1,50	60,00	13,00	1,13	89,52
5.21	1,00	60,00	13,00	2,15	79,52
5.22	0,50	60,00	13,00	3,90	62,86
5.23	*2,00*	*80,00*	*8,00*	*1,3*	*87,62*
5.24	*2,00*	*60,00*	*8,00*	*0,85*	*91,90*
5.25	*2,00*	*45,00*	*13,00*	*2,67*	*74,57*
5.26	*2,00*	*30,00*	*13,00*	*6,74*	*35,81*
5.27	*10,00 (etanol)*	*60,00*	*13,00*	*1,23*	*88,29*

A Figura 69 mostra que ao contrário da tendência até então observada, concentrações de catalisador inferiores a 2% apresentam um forte impacto sobre o fator de resposta (X%).

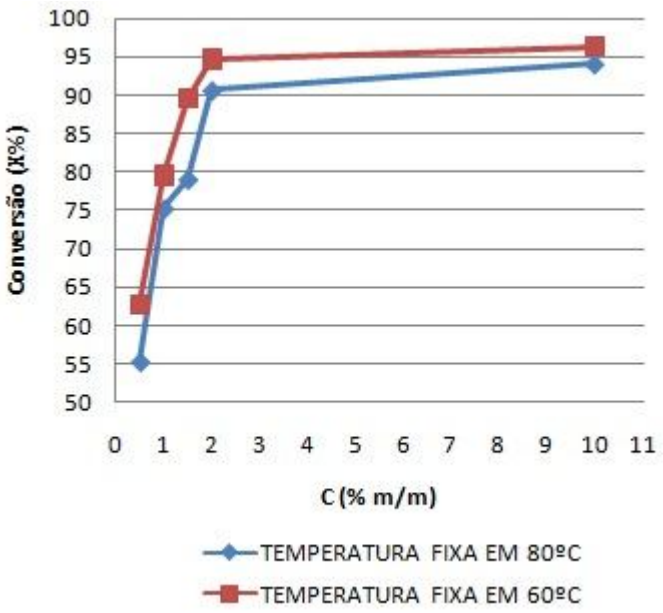


Figura 69: Efeito do emprego de concentrações de amberlyst menores que 2% sobre a conversão.

Adicionalmente, os experimentos 5.23 a 5.27, foram realizados com objetivo de se avaliar o efeito de menores razões molares (5.23 e 5.24) e temperaturas (5.25 e 5.26), bem como um experimento utilizando etanol mediante condições reacionais tidas como ótimas para o metanol. (5.27). Em ambos elevados níveis de conversões foram observados.

A Figura 70 mostra a curva cinética para o experimento 5.24, onde nota-se que a partir do tempo 45 min, há pouca variação na conversão da reação.

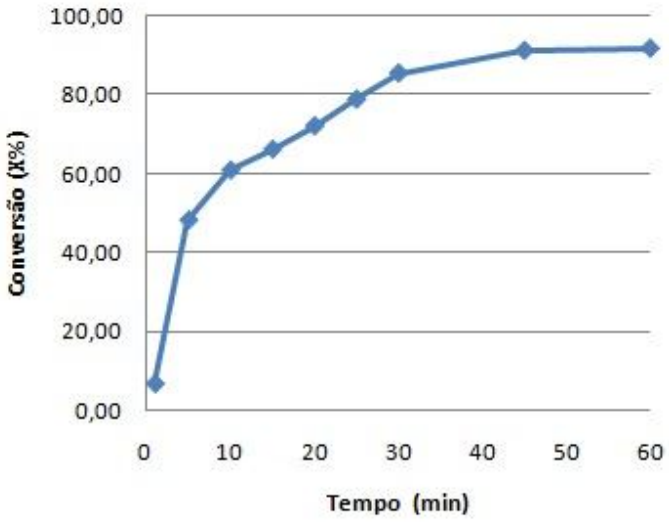


Figura 70: Perfil da curva cinética para o experimento 5.24.

4.2.5.1. Experimentos de 2 etapas reacionais e de reuso do catalisador

As condições de reação empregadas para a realização do experimento 5.19 (Tabela 46) foram utilizados para realização de testes com 2 etapas reacionais. O produto final deste experimento, onde uma mesma amostra de óleo de soja foi submetida à duas reações consecutivas empregando-se em cada uma concentrações de catalisador de 2%, temperatura de 60 ºC e razão molar metanol:óleo de 13:1, possibilitou a obtenção de um produto com conversão superior a 98%.

Assim como observado para o estearato de zinco e sulfato férrico, testes de reuso desta resina permitiram observar que mesmo após ser utilizado para catálise de 5 reações, este produto

ainda mantém uma boa atividade, possibilitando a obtenção de conversões de cerca de 90% após a quinta utilização (Figura 71).

Figura 71: Experimentos de reuso para a resina A26OH.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

No presente trabalho, foram estudados os comportamentos do ácido nióbico na catálise da reação de esterificação de ácidos graxos de diferentes propriedades físico-químicas e, do óxido de zinco, sulfato férrico, estearato de zinco, resina A26OH e etilatos de magnésio como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja, tendo como objetivo principal, colaborar para o desenvolvimento de processos de produção de biodiesel que sejam mais limpos e eficientes, uma característica da catálise heterogênea quando comparada ao emprego da catalise homogênea aplicada à obtenção deste biocombustível.

Dessa forma, ao final deste trabalho as seguintes conclusões merecem ser ressaltadas:

Esterificação

- Através de estudo do comportamento do ácido nióbico na esterificação de ácidos graxos mediante emprego de métodos estatísticos, métodos de modelagem cinética e de modelagem molecular é possível concluir que quanto maior o grau de insaturação e menor o tamanho da cadeia carbônica para ácidos graxos saturados, melhor é o desempenho deste sólido na catálise desta reação, sendo que a ordem de reatividade observada foi: Linoleico>oleico≈láurico>palmítico>ácido esteárico; Neste contexto, pode-se afirmar que ácidos graxos provenientes de óleo de soja por exemplo, devem possibilitar a obtenção de produtos com maiores conversões quando comparados a produtos obtidos a partir de ácidos graxos de óleo de milho por exemplo, uma vez que segundo dados da literatura (GUNSTONE, 2004), o óleo de soja apresenta em sua composição 3% de ácido linolênico/ 64% de linoléico/ 20% oléico/ 2% de esteárico/ 11% de palmítico, enquanto que o de milho apresenta 48% de ácido linoléico/ 44% de oléico/ 2% de esteárico e 6% de palmítico.

- Através da comparação de dados cinéticos obtidos no presente trabalho, com dados cinéticos obtidos em trabalhos realizados anteriormente (LEÃO, 2009), se pode concluir que quando metanol é utilizado em lugar de etanol, os valores de k_1 tendem a ser maiores, enquanto que os valores de k_2 tendem a ser menores;

Transesterificação

- O presente trabalho mostra que o estearato de zinco e sulfato férrico, até então estudados somente para catálise de reações de esterificação, como etapa de pré-tratamento de óleos ácidos, podem ser utilizados com êxito para produção de biodiesel via transesterificação de óleos de baixa acidez, possibilitando a obtenção de conversões superiores a 98% mediante emprego de 2 etapas de reação, razões molares, temperaturas, concentrações de catalisador e tempos de reação relativamente baixos;

- Apesar das conversões terem sido menores quando etanol, tanto anidro quanto hidratado, foram utilizados em lugar do metanol na catálise da reação de transesterificação em presença de estearato de zinco, sulfato férrico ou da resina A26OH, correspondem igualmente a dados inéditos, de grande importância, uma vez que o Brasil se destaca como um dos maiores produtores de etanol do mundo;

- Experimentos reuso realizados para o sulfato férrico, estearato de zinco e resina A26OH, mostraram que estes catalisadores mantiveram excelentes efeitos catalíticos mesmo após serem utilizados por 5 vezes consecutivas, sem quaisquer tipos de tratamentos entre um intervalo e outro;

- O modelo cinético proposto por Câmara e Aranda (2010), que considera ordem de reação igual a 1 para cada componente, apresenta boa adequação aos dados experimentais obtidos no presente trabalho, possibilitando obter valores teóricos de conversão muito próximos aos valores obtidos experimentalmente;

- O sulfato férrico revelou grande potencial para emprego na catálise da reação de transesterificação. Alguns testes possibilitaram a obtenção de produtos com conversões de 99 e 97%. Mesmo empregando-se menores temperaturas (150ºC), foram observadas conversões superiores a 96%, em apenas 1 etapa de reação;

- A resina Amberlyst A26OH foi o catalisador que apresentou melhores resultados em condições de reação mais brandas, tendo viabilizado a obtenção de conversões de até 89% mediante emprego de temperaturas de 60°C, 1 hora de reação e concentrações de catalisador de 2%;

- Diante dos objetivos do presente trabalho, o óxido de zinco e etilatos de magnésio não se mostraram bons catalisadores para produção de biodiesel via reação de transesterificação;

5.2. Sugestões

- Realizar estudo de viabilidade econômica que permita avaliar todos os fatores financeiros envolvidos na aplicação industrial destes catalisadores;
- Realizar estudos de modelagem cinética para a resina A26OH;
- Realizar estudo de modelagem molecular para os catalisadores testados para transesterificação;
- Realizar estudo de caracterização dos catalisadores avaliados para transesterificação;

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Anuário Da Indústria Química Brasileira**, 2009.

ABOISSA - Soapstock & Acid Oils Business Unit. Disponível em: < http://www.aboissa.com.br/unidades#>. Acesso em 11 de junho de 2010.

ADVFN Commodities. In: **ADVFN Brasil** (2009). Disponível em <http://br.advfn.com/commodities>. Acesso em 18 set. 2009.

ALBA-RUBIO, A. C., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MÉRIDA-ROBLES, J. M., MORENO-TOST, M., ALONSO, D. A., LÓPEZ, A.J., TORRES, P. M. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today.** V. 149, N. 3-4., P. 281-287, 2010

ALLEY, R., PHILIPPOU, A. Contribuição do Grupo de Trabalho I para o **Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças do Clima: Sumário para os Formuladores de Políticas.** 26/04/2007. Disponível em < http://www.cptec.inpe.br/mudancas_climaticas/>. Acesso em 18 nov. 2009.

ALMEIDA, R. M., NODA, L. K., GONÇALVES, N. S., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO2-base catalysts. **Appl Catal A**. N. 347. P.100–105, 2008.

AMIR, S. Mercado brasileiro de biodiesel – a contribuição dos leilões para o desenvolvimento do setor (2005 – 2008). **Monografia**. Universidade Federal do Rio de Janeiro,Instituto de Economia, 2008.

ANDERSON, M., W.; PHILIPPOU, A. Aldol-Type Reactions over Basic Microporous Titanosilicate ETS-10 Type Catalysts. In: **Journal of Catalysis**, Volume
189, Issue 2, 25 January 2000, pg. 395-400.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim mensal de biodiesel**, 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 26 set. 2009.

ARANDA, D. A. G., GONÇALVES, J. A., PERES, J. S., RAMOS, A. L. D., ; DE MELO, C. A. R. ; ANTUNES, O. A. C. ; FURTADO, N. C. ; TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions**. Journal of Physical Organic Chemistry** , v. 22, p. 709-716, 2009.

RATA, K., FURUTA, S., MATSUHASHI, H. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. In: **Applied Catalysis A**: General, Volume 269, Issues 1-2, 18 August 2004, pg. 187-191.

AROUA, M. K., LIN, F. N.; KAN, W.L.; DAUD, W. M. A. Effect of impregnation of activated carbon with chelating polymer on adsorption kinetics of Pb^{2+}. In: **Journal of Hazardous Materials**, Volume 166, Issues 2-3, 30 July 2009, pg. 1526-1529.

ASIF, M. e MUNNER, T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. In: **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 11 (2007) 1388–1413. Disponível em < www.elsevier.com/locate/rse>. Acesso em 27 out. 2009.

AVILA, A. M. H de. Uma Síntese do Quarto Relatório do IPCC. In: **Revista MultiCiência**, Campinas, Edição n. 3, Mudanças climáticas, Maio, 2007.

BALAJI, B.S., CHANDA, B. M. Simple and high yielding syntheses of β-keto esters catalysed by zeolites. **Tetrahedron**.N.54., P. 13237–13252, 1998.

BALAT, M., BALAT, H. Progress in biodiesel processing.- Review **Applied Energy**. V. 87, N. 6, P. 1815-1835, 2010.

BERRIOS, M. SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**. V.144., p.459-465, 2008.

BIODIESELBR. Biodiesel no Mundo. In: **BiodieselBr**, 2009. Disponível Em <http://www.biodieselbr.com/estudos>. Acesso em 19 set. 2009.

BIODIESELBR. Os detalhes do biodiesel na Europa. In: **BiodieselBr**, 2009. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/detalhes-biodiesel-europa-16-07-09.htm>. Acesso em 20 set. 2009.

BIODIESELBR. Produção de biodiesel é confirmada e Brasil fica apenas em quinto. In: **BiodieselBr.com**, 2009. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/confirmada-producao-europeia-biodiesel-brasil-quinto-15-07-09.htm>. Acesso em 02 nov. 2009.

BIODIESELBR. Entram em vigor as novas regras do Selo Combustível Social In: **BiodieselBr.com**, 2009. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/governo-novas-regras-selo-combustivel-social-25-02-09.htm>. Acesso em 21 set. 2009.

BLISS, S. Naturalgas - The next fóssil fuel shortage?. **Energy Bulletin**. Disponível em < http://www.energybulletin.net/node/6994>. Acesso em 16 nov. 2009.

BOOCOCK, D.G.V.; KONAR, S.K.; ZHOU, W. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **J Am Oil Chem Soc** 2003; 80(4), pg.367–371.

BOURNAY, L. CASANAVE, D. DELFORT, B. HILLION, G. CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catal. Today**. N. 106 P. 190–192, 2005.

BRAGA, V. S. Preparação e caracterização de catalisadores de pentóxido denióbio suportado em sílica-alumina. **Catal. Today**. N. 109 P. 170–172, 2003.

BRITO, A., BORGES, M. E., OTERO, N. Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. **Energy Fuels**. 21:3280–3, 2007.

BRUCE, D. A., GOODWIN JR., J. G., LÓPEZ, D. E. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, Volume 245, Issue 2, 25 January 2007, pg. 381-391.

BP PETROLEUM. **BP Statistical Reviewof World Energy 2009**. Disponível em <http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2009_downloads/statistical_review_of_world_energy_full_report_2009>. Acesso em 21 ago. 2009.

BUDNEVA, A. A., SHEPOTKO, M.L.; DAVYDOV, A.A. Basic sites on the oxide surfaces: their effect on the catalytic methane coupling. In: **Catalysis Today**, Volume 24, Issue 3, 23 June 1995, pg. 225-230.

CÂMARA, L. D. T., ARANDA, D. A. G. Reaction Kinetic Study of Biodiesel Production from Fatty Acids Esterification with Ethanol. **Ind. Eng. Chem. Res.** Aceito em 12 de julho de 2010. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie1005806>.

CAMPBELL, C.J. Oil Depletion - The Heartof the Matter. **The Association for the Study of Peak Oil and Gas**, Uppsala, 2003.

CAO, F., CHEN, Y., ZHAI, F., LI, J., WANG, J., WANG, X. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. **Biotechnol Bioeng**, 2008.

CARRARO, E.; LOCATELLI, A. L.; FERRERO, C.; FEA, E.; GILLI, G. Biological activity of particle exhaust emissions from light-duty diesel engines. **Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology**, v.16, n.2-3, p.101–109, 1997.

CARVALHO, C. E. G.; FARIAS, A. M. D.; PASTURA, N. M. R.; BORGES, L. P. E.; GONZALES, W. A. Avaliação do sistema Na/Nb2O5 na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. In: **Anais do 13 º Congresso Brasileiro de Catálise/3º Congresso de Catálise do Mercosul**, 2005.

CHEN, H., PENG, B., WANG, D., WANG, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. **Front Chem Eng Chin**. N.1., P.11–15, 2007.

CHEN, X., XU, Z., OKUHARA, T. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts. **Appl Catal A**. N. 180., P.261–269, 1999.

CHEN, Y., ZHAO, X. Q., WANG, Y. J. Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification over ZnO–PbO catalyst. **Petrochem Technol**. N. 34., P. 105–110, 2005.

CHUNG, K. H., CHANG, D. R., PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresour Technol**. N. 99., P.7438–7443, 2008.

DALAI, A. K., JACOBSON, K., GOPINATH, R.M., MEHER, C. L. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: environmental**, n.85, 2008.

De la CRUZ, M. H. C. Aplicação de Catalisadores a Base de Nióbio em Reações de Alquilação de Compostos Aromáticos. **Tese de Doutorado**. Instituto de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

DEFFEYES, K.S. Beyond Oil: The View from Hubbert's Peak. **The Physics Teacher**. V. 44, N. 1, p. 58-59, 2006.

DORIAN, J.P., FRANSSEN, H.T., SIMBECK, D.R. Global challenges in energy. **Energy Policy**, volume 34, 2005, pg. 1984–1991, 2006.

DEMIRBAS, Ayhan. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, Volume 35, Issue 9, September 2007, pg. 4661-4670.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Convers Manage.** N.50, p. 923, 2009.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass and Bioenergy**., V. 33, N. 1., P. 113-118, 2009B

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Economia Mineral do Brasil – 2009. Disponível em: < http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1461> Acesso em 16 de setembro de 2010.

DEPARTMENT OF ENERGY/ U.S. (DOE). Annual Energy Outlook 2009. Independet Statistics and Analysis (DOE). In: **U.S. Energy Information Administration**, Disponível em < http://www.energy.gov>. Acesso em 12 ago. 2009

DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. In: **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 4, N. 2, P. 157-175, 2000.

DI SERIO, M., LEDDA, M., COZZOLINO, M., MINUTILLO, G., TESSER, R., SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Ind Eng Chem Res**.N. 45., P. 3009–3014, 2006.

DOMINGOS, A. K. Otimização da Etanólise de óleo de Raphanus sativus e avaliação de sua estabilidade à oxidação. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, Ciências Exatas, 2005.

DORIAN, J.P., FRANSSEN, H.T., SIMBECK, D.R.. Global challenges in energy. **Energy Policy**, volume 34, 2006, pg. 1984–1991. Disponível em < www.elsevier.com/locate/enpol>. Acesso em 06 nov. 2009.

EBB – European Biodiesel Board. **EBB position paper on the proposals for a renewable energy directive (red) and a revised fuel quality directive.** Disponível em: http://www.ebb-eu.org/EBBpressreleases/EBB%20position%20RED%20Directive%20June%2008%20FINAL.pdf. Acesso em 17 de out. 2010.

ENCINER, JM; GONZALEZ, JF; RODIGUEZ, JJ; TAJEDOR, A. Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol. **Energy Fuels**, 2002,16, pg. 443–550.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). EIA - International Energy Outlook 2007. **Official Energy Statistics from the US Government**, Washington, DC Disponível em <http://www.eia.doe.gov>. Acesso em 26 out. 2009.

ENERGY WATCH GROUP (EWG). Coal: resources and future production. Background Paper **EWG-Series** no. 1/2007, Ottobrunn. Disponível em <http://www.energywatchgroup.org/Publications>. Acesso em 19 out. 2009. C.C.

ENWEREMADU, C.C., MBARAWA, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 13, N. 9, P.2205-2224, 2009

EUROPEAN BIODIESEL BOARD (EBB). **Statistics**, EBB 2009. Disponível em <www.ebb-eu.org. Acesso em 29 out. 2009.

FARIA, M. M. C. Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

FERNANDO, W.J.N.; HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. In: **Applied Catalysis A**: General, Volume 363, Issues 1-2, 1 July 2009, pg. 1-10.

FERREIRA, S. L. C., LÔBO, I. P. **Revisão Biodiesel**: Parâmetros de qualidade e Métodos amalíticos. In: Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-13, 2009.

FERREIRA, D.A.C., MENEGHETTI, M.R., MENEGHETTI, S.M.P.; WOLF S.R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. **Applied Catalysis A**: **General**. V. 317., N. 58–61., 2007.

FOGGIATTO, B.; LIMA, J. R. B. **Análise macroeconômica dos principais bens minerais brasileiros.** Departamento de Engenharia Minas e de Petróleo da EPUSP. Projeto CNPq/PIBIC 2002/2003.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesteritied vegetable oils**. J. Am. Oil Chem. Soc**., 61, 1638-1643, 1984.

FROUFE, C. Governo quer exportar biodiesel produzido a partir da soja. In: **O Estadão**. Caderno de economia, 2009. Disponível em <http://www.estadao.com.br/noticias/economia,governo-quer-exportar-biodiesel-produzido-a-partir-da-soja,421335,0.htm>. Acesso em 14 nov. 2009.

FURUTA, S., BRUCE, D. A., GOODWIN JR, G.J., LÓPEZ, D. E. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts **Applied Catalysis A**: General, Volume 339, Issue 1, 15 April 2008, pg. 76-83.

GALEN, J. S., MOHANPRASAD, A. D., ERIC, J. D., PRATIK, J. M., MICHAEL, J. G. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Appl Catal A: Gen**. N.257., P.213–223, 2004.

GAN, M., PAN, D., MA, L., YUE, E., HONG, J. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $Fe_2(SO_4)_3$/C Catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. V. 17., N. 1., P. 83-87, 2009.

GAN, S., NG, H. K., OOI, C. H., MOTALA, N. O., ISMAIL, M. A. F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**. V. 101., N.19., P. 7338-7343, 2010.

GAYE, A. Access to Energy and Human Development. In: **Human Development Report 2007/2008**. Disponível em < http://hdr.undp.org>. Acesso em 09 nov. 2009.

GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A.; VILLEGAS, J.; PANICHELLI, L. Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances. In: **Bioresource Technology**, volume 100, 2009, pages 4919–4930. Disponível em <www.elsevier.com/locate/biortech>. Acesso em 19 nov. 2009.

GOFF, M. J., SUPPER, G. J., DASARI, M. A., DOSKOCIL, E. J., MANKIDV, P. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A**: General, Volume 257, Issue 2, 20 January 2004, pg. 213-223.

GONÇALVES, J. A. Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbico para produção de biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

GRAZIOLA, F.; SOLIS, V. S.; CURI, R. Estrutura química e classificação dos ácidos graxos. In: **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**. Manole, 7-23, 2002.

GUAN, G., KUSAKABE, K., YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Process Technol**.; N. 90, 2009.

GUNSTONE, F. D. **The chemistry of oils and fats.** Blackwell Publishing Ltd. Boca Raton, USA, 2004.

HAAS, M.J., McALOON, A.J., YEE, C.W., FOGLIA, T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, V. 97, N. 4, P. 671-678, 2006.

HAAS, T. US Patent 6,392,062. Degussa AG, 2002.

HARVEY, A.P., MACKLEY, M.R., SELIGER, T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. **J. Chem. Tech. Biotech**.N. 78 P. 338–341, 2003.

HEINBERG, R. The great coal rush (and why it will fail). In: **Energy Bulletin**. 2008. Disponível em <http://www.energybulletin.net/39861.html>. Acesso em 05 out, 2009.

HELWANI, Z., OTHMAN M.R., AZIZ, N., FERNANDO, W.J.N., KIM, C. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. N. 90., P. 1502–1514, 2009.

HUCH, T.; LEAL, G. G. Inovações automotivas e a necessidade de novos combustíveis. Motores, emissões e Imissões. In: **XIII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva**, SIMEA, 2005. São Bernardo Campo, 2005.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). In: Key World Energy Statistics. **Statistics & Balances.** Disponível em <http://www.iea.org/stats/index.asp>. Acesso em 23 nov. 2009.

IPCC. **Climate change 2007**: Synthesis Report. Disponível em <http://www.ipcc.ch/meetings/ar4-workshops-express-meetings/uncertainty-guidance-note.pdf>. Acesso em 03 nov. 2009.

IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Nióbio: Produção Brasil X Mundo. Disponível em:< http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000042.pdf>. Acesso em 16 de setembro de 2010.

JACOBSON, K., GOPINATH, R., MEHER, L. C., DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Appl Catal B.** n. 85: P. 86–91, 2008.

JARDINE. J. G., DISPATO, I., PERES, M. R. Documentos 93: Considerações sobre o biodiesel como combustível alternativo ao diesel. Disponível em: < http://www.cnpf.embrapa.br/publica/seriedoc/edicoes/doc93.pdf> . Acesso em 19 de outubro de 2010.

JIANG, W., LU, H., QI, T., YAN, S., LIANG, B. Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions . **Biotechnology Advances**, V.28, N. 5, P. 620-627, 2010.

JITPUTTI J, KITIYANAN B, RANGSUNVIGIT P, BUNYAKIAT K, ATTANATHO L, JENVANITPANJAKUL P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chem Eng J**. N. 116., P. 61–66, 2006.

KISS, A. A., DIMIAN, A. C., ROTHENBERG, G. Solid acid catalysts for biodiesel production towards sustainable energy. **Adv Synth Catal**. N.348., P.75–81, 2006.

KOUZU, M., YAMANAKA, S. Y., HIDAKA, J. S., TSUNOMORI, M. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Appl Catal**. N.94, 2009.

KULKARNI, M.G., DALAI, A.K. BAKHSHI, N.N. Transesterification of canola oil in mixed met anol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**, V. 98, N. 10, 2007.

LAPUERTA, A. M., HERREROS, J. M., LISBETH, A., LYONS, A. L.,, REYES, G., YOLANDA, R. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. **Briceño Fuel**. N.87., P.3161–3169, 2008.

LEUNG, D., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Process Technol**. N. 87., p. 883–90, 2006.

LOU, W. Y., ZONG, M. H., DUAN, Z. Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acidcontaining waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresour Technol.** N.99, 2008.

YANG, Z, XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, 2007; 88, pg. 631–8.

YU, N.; BUKHARKINA, A.A.; MARTENS, M.V.; VARGAFTIK, M.N.; MOISEEV, I.I. Oxidative esterification of alkenes via π- and σ-organopalladium complexes: new pathways for the reaction. **Journal of Organometallic Chemistry**, Volume 636, Issues 1-2, 25 November 2001, pg. 69-75.

KISS, A.A., DIMIAN, A.C., ROTHENBERG, G. Solid acid catalysts for biodiesel production — towards sustainable energy**. Adv. Synth. Catal**. 348 (2006) 75–81.

KISS, A.A., OMOTA, F., DIMIAN, A.C., ROTHERNBERG, G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation, **Topics in Cat**. N. 40 p. 141–150, 2006.

KISS, A.A., DIMIAN, A.C., ROTHENBERG, G. Biodiesel by catalytic reactive Distillation powered by metal oxides. **Energy and fuel.** N. 22 P. 598–604, 2008.

KNOTHE, G., GERPEN, J.V., KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005.

KOUZU M, KASUNO T, TAJIKA M, SUGIMOTO Y, YAMANAKA S, HIDAKA J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**. N. 87. P.2798–2806, 2008.

KRAHL, J.; MUNACK, A.; BAHADIR, M.; SCHUMACHER, L; ELSER, N. **Review**: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: exhaust gas emissions and estimation of environmental effects. SAE Paper 962096, 1996.

KULKARNI, M. G., DALAI, A. K. Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review. **Ind Eng Chem Res.** N. 45., P. 2901–2913, 2006.

KUSDIANA, D. SAKA, S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: hydrolysis and methyl esterification **Appl Biochem Biotechnol.** N. 115 P. 781–791, 2004.

LAI, W. Z., HUANG, H. N., ZHOU, W. F., YAN, Z. Y., ZHANG, M. T., LI, Z. F. Synthesis of nontoxic plasticizer Tri-n-butyl citrate using nanosized ZnO as catalyst**. Chem World**. N.10., P. 604–607, 2005.

LAM, M. K. LEE, K.T., MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review**. Biotechnology Advances.** N. 28., P.500–518, 2010.

LEE, K. H., KIM, Y. H., PARK, E. D., LEE, H. C., LEE, D. Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. In: **Catalysis Today**, Volume 146, Issues 1-2, 15 August 2009, pg. 253-259.

LEÃO, L. S. Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados Sobre o Ácido Nióbico. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

LEE, J. S., KIM A, D., WANG B. Z., PARK, A. J. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **A Korea Institute of Energy Research**, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea b Guangzhou Institute of Energy Conversion, No. 2 Nengyuan Rd, Wushan, Tianhe, Guangzhou 510-640, China Renewable Energy xxx (2009) 1–5.

LI, N.W., ZONG, M. H., WU, H. Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from Penicillium expansum. **Process Biochem**. N. 44. P.685–688, 2009.

LIAO, K., JIANG, H., ZHANG, F., ZENG, H. Characterization of the lipase immobilized on Mg–Al hydrotalcite for biodiesel. In: **Process Biochemistry**, Volume 44, Issue 8, August 2009, pg. 791-798.

LIU, H., GE, J., HAN, J. An ultrasound enhanced direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, Volume 164, Issue 1, 10 January 2007, pg. 90-93.

LIU, X, HE, H, WANG, Y, ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, 2007; 8, pg. 1107–11.

LLOYD, B., SUBBARAO, S. Development challenges under the Clean Development Mechanism (CDM) - Can renewable energy initiatives be put in place before peak oil? In: **Energy Policy**, volume 37, 2009, pg. 237-245. Disponível em < www.elsevier.com/locate/enpol>. Acesso em 12 out. 2009.

LOTERO, E., LÓPEZ, D. E., GOODWIN JR., J. G. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. In: **Applied Catalysis A**: General, Volume 295, Issue 2, 9 November 2005, pg. 97-105.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; **Ind. Eng. Chem. Res**., 2005.

LÓPEZ, D.E., GOODWIN, J.G., BRUCE, D.A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, V. 245, N. 2, P. 381-391, 2007.

MARINKOVIC, S.S., TOMASEVIC, A. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Process. Technol**. N. 81., pp 1-6, 2003.

MA, F., CLEMENTS, L. D., HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow**. Ind. Eng. Chem. Res**., 37, 3768-3771 (1998).

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MAHAJANI, D. M., THOTLA, S. Conceptual design of reactive distillation for selectivity improvement in multiple reactant systems. In: **Chemical Engineering Research and Design**, Volume 87, Issue 1, January 2009, pg 61-82.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário Estatístico da Agroenergia 2009. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br/images/MAPA/arquivos_portal/anuario_cana.pdf>. Acesso em 19 de outubro de 2010.

MARCELINO, E. V. Desastres naturais e geoteconologias: conceitos básicos. In: **INPE** - Núcleo de Pesquisa e Aplicação de Geotecnologias em Desastres Naturais e Eventos Extremos (INPE): Santa Maria, 2007. Disponível em <www.inpe.br/crs/geodesastres/mudancas.php>. Acesso em 23 ago. 2009.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. In: **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, volume 11, 2007, pg. 1300–1311. Disponível em <www.elsevier.com/locate/rser>. Acesso em 28 out. 2009.

MARCHIONNA. M. GIROLAMO, M .D. Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications. **J. Molec. Catal. A. Chem.** 177, 2001.

MBARAKA, Isa K.; SHANKS, Brent H. Acid strength variation due to spatial location of organosulfonic acid groups on mesoporous silica. **Journal of Catalysis**, Volume 244, Issue 1, 15 November 2006, pg. 78-85.

MARENGO, J.A. Mudanças climáticas globais e seus efeitos sobre a biodiversidade. Ministério do Meio Ambiente/ Secretaria de Biodiversidade de Florestas. **Biodiversidade,** V. 26, 2007.

MEHER, L.C., SAGAR, V. NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** V. 10,N. 3, P. 248-268, 2006.

MEUNIER, F.C.; NI, J.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General.** V. 333, N. 1., P. 122-130, 2007.

MDA - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. O selo combustível social. Disponível em: < http://portal.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286313>. Acesso em 12 de abril de 2010.

MIAO, C. X., GAO, Z. Preparation and properties of ultrafine SO4 2−/ZrO2 superacid catalysts. **Mater Chem Phys**. N. 50., P. 15–19, 1997.

MOHAMED, A. R., LEE, T. K. LAM, M. K. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review**. Biotechnology Advances**. N. 28 p. 500–518, 2010.

NAE- NUCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS: Mudança de Clima, Vol. I: Negociações internacionais sobre a mudança de clima; vulnerabilidade, impactos e adaptação à mudança de clima. **Cadernos NAE**, 250p, 2005a.

NBB – NATIONAL BIODIESEL BOARD. **U.S. Biodiesel Production Capacity.** Disponível em: < http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Production_Capacity.pdf> . Acesso em: 19 de janeiro de 2010.

NOWAK, I; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev**.; 99; 3603-3624; 1999.

NEA – NUCLEAR ENERGY AGENCY. Nuclear energy report 2005-2009. Disponível em: < http://www.nea.fr/nea/strat04.pdf>. Acesso em 4 de janeiro de 2010.

OKUHARA T. Water-tolerant solid acid catalysts. **Chem Rev**.N.102., P.3641–3666, 2002.

OMER, A. M. Energy, environment and sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** N. 12. P. 2265–2300., 2008.

OSAKI, M., BATALHA, M. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: Realidade e desafio. In: **XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural**, 2008. São Carlos-SP.

ÖZBAY, N., OKTAR, N., TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. **Fuel**. N.87., P. 1789–1798, 2008.

PARK, J.Y., KIM, D. K., WANG, Z.M., LEE, J. S. Fast biodiesel production with one-phase reaction. **Appl Biochem Biotechnol**. N.52, 2009.

PARK, Y. M., LEE, J. Y., CHUNG, S. H., PARK, I. S., LEE, S. Y., KIM, D. K. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel. **Bioresour Technol**. N. 101., P. 59–61, 2010.

PÄÄKKÖNEN, P. K., KRAUSE, A. O. I. Diffusion and chemical reaction in isoamylene etherification within a cation-exchange resin. **Appl Catal A. N.** 245., P. 289–301, 2003.

PATIL, P., DENG, S., ISAAC RHODES, J., LAMMERS PJ. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. **Fuel. N.** 89, 2010.

PENG, B. X., SHU, Q., WANG, J. F., WANG, G. R., WANG, D. Z., HAN, M. H. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process Saf Environ Prot**. N. 86. P. 441–447, 2008.

PENTEADO, R. A. N., CUNHA, R. B. C., PENTEADO, A.P. Biodiesel – Uma Sinopse das Conjunturas Brasileira e Mundial (2007). Disponível em:< http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/uso/4.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2010.

PETERSON, C.L., COOK, J.L. THOMPSON, J.C. TABERSKI, J.S. Continuous flow biodiesel production. **Appl. Eng. Agriculture** N.18 P. 5–11, 2002.

PORTNOFF, M.A., PURTA, D.A., NASTA, M.A. ZHANG, J. POURARIAN, F. **US Patent Application. 0274065**, 2005

QI, Z. Z., WANG, H. B., XIA, D. K. Preparation of zinc oxide and its catalytic behaviors in synthesis of dimethyl carbonate (DMC). **Ind Catal**. N. 14., P. 26–29, 2006.

RODRIGUES, B. W.; CONSTANTINO, A. M.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; ZOTIN, F. M. Z.; ARANDA, D. G. Esterificação de ácido graxo de palma utilizando catalisadores heterogêneos. In: **Anais do 13 º Congresso Brasileiro de Catálise/3º Congresso de Catálise do Mercosul**, 2005.

RHOM AND HAAS LITERATURE. **Amberlyst A26OH.** Acesso em 01 de agosto de 2009. Disponível em: http://www.amberlyst.com/literature/us/A26OH.pdf.

SAMPAIO, R.C.L.; CAMACHO, L. Quantificação Espectrofotométrica de Glicerol em Biodiesel, Patente PI 0504024-8, Brasil, 2005.

SANTOS, R. T. P.; TANAPES, N. C. O.; JOÃO, R. R.; CRUZ, I. O.; CAMACHO, L.; MONTEIRO, R. S.; ANTUNES, O. A. C.; ARANDA, D. A. G. Esterificação heterogênea para produção de biodiesel: estudo cinético. In: **Anais do 13 º Congresso Brasileiro de Catálise/3º Congresso de Catálise do Mercosul**, 2005.

SARAVANAN, A. N., SUKUMAR, B. P., NAGARAJAN, C. G., VEDARAMAN, N. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. **Biomass and Bioenergy**. N. 34., P. 999-1005., 2010.

KRAHL, J.; MUNACK, A.; BAHADIR, M.; SCHUMACHER, L; ELSER, N. Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: exhaust gas emissions and estimation of environmental effects. **SAE Paper 962096**, 1996

LAPUERTA, A. M., HERREROS, J. M., LISBETH, A., LYONS, A. L.,, REYES, G., YOLANDA, R. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. **Briceño Fuel**. N.87., P.3161–3169, 2008.

SCHARMER, K. Biodiesel: energy and environmental evaluation. Bonn: **UFOP**, 2001.

SCHUCHARDT, U.F., LOPES, G.C. Brazil Patent, **PI8202429**, Universidade Federal da Bahia, 1983.

SIGMA ALDRICH. **542571 Aldrich Amberlyst® A26 hydroxide form**. Acesso em 11 de agosto de 2009. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=542571|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC.

SILVA, A. P. S. Influência da ingestão de diferentes ácidos graxos dietéticos desde a lactação sobre o metabolismo lipídico e adiposidade em ratos jovens. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Nutrição. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SHU, Q., YANG, B., YUAN, H., QING, S., ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La3+. **Catal Commun. N.** 8:P. 2159–2165, 2007.

SUAREZ, P. A. Z., PLENTZ MENEGHETTI, S. M., MENEGHETTI, M. R., WOLF, C. R. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. **Quim Nova. N.** 30. P. 667–676, 2007.

TAPANES, N. C. O. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (Jathopha Curcas LIN): Etudo teórico e experimental. **Tese de Doutorado**. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

WANG, Y. O., S. PENGZHAN, L. X., F. S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis**, 107-112, 2006.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos : aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: ITAL. 78, 2002.

USHIKUBO, T.; IIZUKA, T.; HARTTORI, H.; TANABE, K. Preparation of higly acidic hydrated niobium oxide; **Catalysis Today**, 16; 291-295; 1993.

OUVANG, Y.Z.; PENG, Q.J.; PENG, X.C. Synthesis of ethyl caproate catalyzed by ferric sulfate hydrate. **Mod Chem Ind**, 1999; pg. 19:26.

Portal CBMM - acesso em fevereiro de 2007 - **www.cbmm.com.br**.

Portal DNPM, acesso em março de 2007 – **www.dnpm.gov.br** – Departamento Nacional da Produção Mineral - Anuário 2006.

SRIVASTAVA, A.; PRASADA, R: Triglycerides-based diesel fuels. **Renew**. Sust. Energ. Rev., 2000, 4, pg. 111-133.

TANABE, K. Aplication of niobic oxides as catalysts. **Catalysis Today**, 8; 1-11; 1990.

TANABE K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, 78; 65-77; 2003.

TANABE, K. Niobic Acid as an unusual acidic solid material. Mat. **Chem. Phys**.; 17; 217-225; 1987.

TITHER, G. Progress in niobium markets and technology - 1981-2001. **Reference Metals Company, Inc**. 1000 Old Pond Road Bridgeville, PA 15017-0217, U.S.A.

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

WAN OMAR, WNN., NORDIN, N., MOHAMED, M., AMIN, N. A two-step biodiesel production from waste cooking oil: optimization of pre-treatment step. **J Appl Sci**. N. 9, 2009

WANG, Y., OU S., LIU P., XUE F., TANG S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **J Mol Catal A: Chem**.252:107–12, 2006.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**. Bioresource Technology**, v. 91, p. 283–287, 2004.

WATANABE, Y., SHIMADA, Y., SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. **J Am Chem Soc**.; N. 78. P.703–707, 2001.

WATKINS, K. Relatório de desenvolvimento humano 2007/2008. Disponível em: < http://mudancasclimaticas.cptec.inpe.br/~rmclima/pdfs/relatorio_dh/Prefacio_indice.pdf>. Acesso em: 4 de julho de 2010.

WEC – WORLD ENERGY COUNCIL. WEC Statement 2008. Disponível em: < http://www.worldenergy.org/publications/1316.asp>. Acesso em: 15 de março de 2009.

WEILIANG, C., HENGWEN, H., JINCHANG, Z. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and cosolvent. **Fuel**. N. 84 P. 347–351, 2005

WILSON, K.; CLARK, J. H. Solid acids and their use as enviromentally friendly catalysts in organic synthesis. **Pure applied chemistry**, v. 72, p. 355-360, 2000.

WILSON, K., LEE, A. F., GILIE, L. J.; CANTRELL, D. G. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A**: General, Volume 287, Issue 2, 22 June 2005, pg. 183-190.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. World Health Statistics 2009. Disponível em: < http://www.who.int/whosis/whostat/2009/en/index.html> Acesso em 13 de abril de 2010.

WRI – WORLD RESOURCES INSTITUTE. Business and Ecosystems Issue Brief: Ecosystem Challenges and Business Implications. Disponível em:< http://www.wri.org/publications/ecosystems?page=4> . Acesso em 2 de março de 2009.

WU, W. H., FOGLIA, T. A., MARMER, W. N., PHILLIPS, J.G. Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology. **J Am Oil Chem Soc**.N.76. P.517–521, 1999

XIE, W, HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, 2006, pg. 107(1–2).

ZABETI, M., WAN, D. W., AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Process Technol**. N. 90., P. 770–777, 2009.

ZENG, J. C., LIN, F. S., CHEN, Z. Z. Optimum craftwork condition bybout zinc oxide catalyse compose colophony tlyceride. **J ShaoYang Univ**.N. 4., P.79–83, 2007.

ZHAO, Q.R., WU, C. H., ZHANG, J. Y., JIANG, J. X., AN, X.N. Study on synthesis of rosin glycerine ester with nanometer zinc oxide catalyst. **Chem World. N.** 9., P. 473–477, 2004.

ZHENG, S., KATES, M., DUBÉ, MA., MCLEAN, DD. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass Bioenergy.** N.30, p.267–72, 2006;

ZHANG, Y., DUBÉ, M.A., McLEAN, D.D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, V. 89, N. 1, P. 1-16, 2003.

ZHANG, J., CHEN, S., YANG, R., YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst **Fuel**, V. 89, N.10, P. 2939-2944, 2010.

ZHANG, X., LI, J., CHEN, Y., WANG, J., FENG, L., WANG, X. Heteropolyacid nanoreactor with double acid sites as a highly efficient and reusable catalyst for the transesterification of waste cooking oil. **Energy Fuels,** 2009.

ZHOU,W. Q., ZHAO, X. Q., WANG, Y. J. Study on Pb–Zn double oxide for synthesis of diphenyl carbonate by transesterification. **Chin J Catal**. N. 24., P. 760–764, 2003.

APÊNDICE A

A.1) Modelos cinéticos obtidos para as deduções realizadas para catálise heterogênea

Caso	Etapa controladora	Reação Reversível?	Considera a concentração inicial dos produtos?	Qual reagente adsorvido?	Há dissociação?	Constantes
1	reação	não	sim	ambos	Não	
	Equação diferencial	Equação integral				
$r = k.C_{A.S}.C_{B.S}$	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}\, dX_A$	$\frac{K6\,X}{K3} + \frac{\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)\,K5}{2\,K3} - \frac{\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)\,K6\,K2}{2\,K3^2} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K6\,K1}{K3\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K2\,K5}{K3\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} + \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K2^2\,K6}{K3^2\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}$				$K_1 = k.K_A.K_B.C_{B0}$ $K_2 = -k.K_A.K_B(C_{A0} + C_{B0})$ $K_3 = k.K_A.K_B.C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^4$ $K_5 = 2.(1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^2).C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$ $K_6 = C_{A0}^2.(-K_A - K_B + K_C + K_D)^2$
2	reação	não	não	ambos	Não	
	Equação diferencial	Equação integral				
$r = k.C_{A.S}.C_{B.S}$	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}\, dX_A$	$\frac{K6\,X}{K3} + \frac{\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)\,K5}{2\,K3} - \frac{\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)\,K6\,K2}{2\,K3^2} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K6\,K1}{K3\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K2\,K5}{K3\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} + \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right) K2^2\,K6}{K3^2\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}$				$K_1 = k.K_A.K_B.C_{B0}$ $K_2 = -k.K_A.K_B(C_{A0} + C_{B0})$ $K_3 = k.K_A.K_B.C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^4$ $K_5 = 2.(1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^2).C_{A0}.(-K_A - K_B)$ $K_6 = C_{A0}^2.(-K_A - K_B)^2$
3	reação	sim	sim	ambos	Não	$K_1 = k.K_A.K_B.C_{B0}$
	Equação diferencial	Equação integral				$K_2 = -k.K_A.K_B.(C_{A0} + C_{B0})$

$r = k.C_{A.S}.C_{B.S} - k'.C_{C.S}.C_{D.S}$	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}\, dX_A$	$\frac{K6\,X}{K3} + \frac{\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)\,K5}{2\,K3} - \frac{\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)\,K6\,K2}{2\,K3^2} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K6\,K1}{K3\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K2\,K5}{K3\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} + \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K2^2\,K6}{K3^2\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}$					$K_3 = k.K_A.K_B.C_{A0} - k'.K_C.K_D.C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^4$ $K_5 = 2.(1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^2).C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$ $K_6 = C_{A0}^2.(-K_A - K_B + K_C + K_D)^2$
4 $r = k.C_{A.S}$	reação	não	não	ácido	Não	$K_1 = k.K_A$ $K_2 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$ $K_3 = C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$ **Para a equação reduzida:** $K_1 = -\frac{C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)}{k.K_A}$ $K_2 = \frac{-1}{k.K_A}$ $K_3 = (1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}).[C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)]$
	Equação diferencial		Equação integral			
	$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{K_1 - K_1.X_A}\, dX_A$	$-\frac{K3\,X}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K2}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K3}{K1} \longrightarrow$ **Reduzida:** $K_1.X - K_2.\ln[K_3.(X-1)^2]$				
5 $r = k.C_{A.S} - k'.C_{C.S}$	reação	sim	sim	ácido	Não	$K_1 = k.K_A$ $K_2 = -k.K_A - k'.K_C$ $K_3 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$ $K_4 = C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$
	Equação diferencial		Equação integral			
	$dt = \frac{(K_3 + K_4.X_A)}{(K_1 + K_2.X_A)}\, dX_A$	$\frac{K4\,X}{K2} + \frac{\ln(K1 + K2\,X)\,K3}{K2} - \frac{\ln(K1 + K2\,X)\,K1\,K4}{K2^2}$				
6 $r = k.C_{A.S}.C_B$	reação	não	sim	ácido	Não	$K_1 = K.K_A + K.K_A.(C_{B0}/C_{A0})$ $K_2 = -2.K.K_A$ $K_3 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$ $K_4 = C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$
	Equação diferencial		Equação integral			
	$dt = \frac{(K_3 + K_4.X_A)}{(K_1 + K_2.X_A)}\, dX_A$	$\frac{K4\,X}{K2} + \frac{\ln(K1 + K2\,X)\,K3}{K2} - \frac{\ln(K1 + K2\,X)\,K1\,K4}{K2^2}$				
7	reação	não	não	ácido	Não	$K_1 = K.K_A + K.K_A.(C_{B0}/C_{A0})$ $K_2 = -2.K.K_A$
	Equação diferencial		Equação integral			

$r = k.C_{A.S}.C_B$	$dt = \frac{(K_3 + K_4.X_A)}{(K_1 + K_2.X_A)} dX_A$	$\frac{K4\,X}{K2} + \frac{\ln(K1 + K2\,X)\,K3}{K2} - \frac{\ln(K1 + K2\,X)\,K1\,K4}{K2^2}$				$K_3 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$ $K_4 = C_{A0}.(-K_A - K_B)$
8 $r = k.C_{A.S}.C_B - k'.C_{C.S}.C_D$	reação	sim	sim	ácido	Não	$K_1 = k.K_A.C_{B0}$ $K_2 = -k.K_A.(C_{B0} + C_{A0})$ $K_3 = k.K_A.C_{A0} - k'.K_C.C_{A0}$ $K_4 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$ $K_5 = C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$
	Equação diferencial	Equação integral				
	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2} dX_A$	$\frac{1}{2}\frac{K5\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)}{K3} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K5\,K2}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}\,K3}$				
9 $r = k.C_{A.S}$	adsorção	não	sim	ácido	Não	$K_1 = K_A$ $K_2 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$ $K_3 = C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$ **Para a equação reduzida:** $K_1 = -\frac{C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)}{K_A}$ $K_2 = \frac{-1}{K_A}$ $K_3 = (1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}).$ $[C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)]$
	Equação diferencial	Equação integral				
	$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{(K_1 - K_1.X_A)} dX_A$	$-\frac{K3\,X}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K2}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K3}{K1} \longrightarrow$ **Reduzida:** $\boxed{K_1.X - K_2.\ln[K_3.(X-1)^2]}$				
10	adsorção	não	não	ácido	Não	$K_1 = K_A$ $K_2 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$
	Equação diferencial	Equação integral				

$r = k.C_{A.S}$	$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{(K_1 - K_1.X_A)} dX_A$	$-\frac{K3\,X}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K2}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K3}{K1} \rightarrow$ Reduzida: $K_1.X - K_2.\ln[K_3.(X-1)^2]$				$K_3 = C_{A0}.(-K_A - K_B)$ $K_1 = -\frac{K_3}{K_1} = -\frac{C_{A0}.(-K_A - K_B)}{K_A}$ $K_2 = \frac{-1}{K_A}$ $K_3 = (1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}).[C_{A0}.(-K_A - K_B)]$
11	dessorção	não	sim	ácido	Não	
	Equação diferencial	Equação integral				
$r = -k.C_{C.S}$	$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{K_1 - K_1.X_A} dX_A$	$-\frac{K3\,X}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K2}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K3}{K1}$				
12	reação	sim	não	ácido	Não	$K_1 = k.K_A.C_B$ $K_2 = (-k.K_A.(C_A+C_B))$ $K_3 = (K.K_A.C_A - kR.K_C.C_A)$ $K_4 = (1+K_A.C_A)$ $K_5 = (-K_A.C_A+K_C.C_A)$
	Equação diferencial	Equação integral				
$r = k.C_{A.S}.C_B - k'.C_{C.S}.C_D$	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2} dX_A$	$\frac{1}{2}\frac{K5\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)}{K3} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K5\,K2}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}\,K3}$				
13	reação	sim	não	ácido	Não	$K_1 = k.K_A.C_B$ $K_2 = (-k.K_A.(C_A+C_B))$ $K_3 = (K.K_A.C_A - kR.C_A)$ $K_4 = (1+K_A.C_A)$ $K_5 = (-K_A.C_A+K_C.C_A)$
	Equação diferencial	Equação integral				
$r = k.C_{A.S}.C_B - K'.C_C.C_D$	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2} dX_A$	$\frac{1}{2}\frac{K5\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)}{K3} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K5\,K2}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}\,K3}$				
14	reação	sim	sim	metanol	Não	$K_1 = k.K_B.C_B$ $K_2 = (-C_A - C_B)$ $K_3 = (k.K_B{*}C_A - kR.K_D)$ $K_4 = (1+K_A.C_A+K_B.C_B)$ $K_5 = (-K_A.C_A - K_B.C_B+K_C.C_A+K_D.C_A)$
	Equação diferencial	Equação integral				
$r = k.C_A.C_{B.S} - k'.C_C.C_{D.S}$	$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2} dX_A$	$\frac{1}{2}\frac{K5\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)}{K3} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K5\,K2}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}\,K3}$				

A.2) Deduções dos casos considerados de acordo com cada hipótese para a cinética heterogênea

Caso 2) Ração de superfície sendo a etapa controladora considerando que ambos os reagentes adsorvem na superfície do catalisador, que a reação é irreversível e que $K_C.C_C$ e $K_D.C_D$ são aproximadamente zero no começo da reação, $r=k.C_{A.S}.C_{B.S}$:

$$-r'_c = r_S = \frac{k_S.C_t.K_{Aa}.K_{Ab}(C_A.C_B - \cancel{C_C.C_D/K_e})}{(1 + K_{Aa}.C_A + K_{Ab}.C_B + \cancel{K_C.C_C} + \cancel{K_D.C_D})^2}$$

Então:

$$-r'_c = r_S = \frac{k_S.C_t.K_{Aa}.K_{Ab}(C_A.C_B)}{(1 + K_{Aa}.C_A + K_{Ab}.C_B)^2}$$

Colocando em termos de X_A:

$$-r = \frac{k.K_A.K_B(C_{A0}.C_{B0} - C_{A0}^2.X_A - C_{A0}.X_A.C_{B0} + C_{A0}^2.X_A^2)}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A)^2}$$

Então:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{\cancel{C_{A0}}.(k.K_A.K_B.C_{B0} + -k.K_A.K_B(C_{A0} + C_{B0}) + k.K_A.K_B.C_{A0})}{\cancel{C_{A0}}.(K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2)}$$

Considerando que:

$K_1 = k.K_A.K_B.C_{B0}$

$K_2 = -k.K_A.K_B(C_{A0} + C_{B0})$

$K_3 = k.K_A.K_B.C_{A0}$

Então:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}{K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2}$$

$$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}\,dX_A$$

Repare que este método considerando $K_C.C_C$ e $K_D.C_D$ aproximadamente zero não alterou a fórmula final resultante da integração, apenas o que mudou foi a fórmula das constantes K_5 e K_6 em relação à dedução feita para o caso 1 em que $r=k.C_{A.S}.C_B$. Por tanto, a regressão obteria os mesmo valores para ambos os casos.

Caso 3) $r = k.C_{A.S}.C_{B.S} - k'.C_{C.S}.C_{D.S}$ (considerando que ambos os reagentes adsorvem na superfície do catalisador, que a reação é reversível e que a concentração dos produtos é significativa):

$$-r = \frac{k.K_A.K_B.C_A.C_B}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + K_C.C_C + K_D.C_D)^2} - \frac{k'.K_C.K_D.C_C.C_D}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + K_C.C_C + K_D.C_D)^2}$$

$$-r = \frac{k.K_A.K_B.C_A.C_B - k'.K_C.K_D.C_C.C_D}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + K_C.C_C + K_D.C_D)^2}$$

Em termos de X_A:

$$-r = \frac{k..K_A.K_B.(C_{A0}.C_{B0} - C_{A0}.X_A.C_{B0} - C_{A0}^2.X_A + C_{A0}^2.X_A^2) - k'.K_C.K_D(C_{A0}.X_A)^2}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + K_C.C_C + K_D.C_D)^2}$$

Se:

$K_1 = k.K_A.K_B.C_{B0}$

$K_2 = -k.K_A.K_B.(C_{A0} + C_{B0})$

$K_3 = k.K_A.K_B.C_{A0} - k'.K_C.K_D.C_{A0}$

$K_4 = k_4^2 = (1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^2)^2$

$K_5 = 2.k_4.k_5 = 2.(1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})^2).C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$

$K_6 = k_5^2 = C_{A0}^2.(-K_A - K_B + K_C + K_D)^2$

Novamente:

$$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A + K_6.X_A^2}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}\, dX_A$$

Repare que, novamente, não foi alterado a equação obtida do maple em relação à reação quando considerada irreverssível (caso 1). Somente a constante K_3 muda, a equação para ambos os casos são a mesma.

Caso 4) Reação de superfície sendo a etapa controladora, considerando somente o ácido graxo adsorvido na superfície do catalisador ($r=k.C_{A.S}$), que a concentração de metanol próxima ao ácido é indiferente e a reação é irreversível.

$$r_S = k_S\,(C_{A.S}.C_{B.S} - C_{C.S}\,.\,C_{D.S}\,/\,K_S) \rightarrow \text{Reação na superfície;}$$

Se apenas o ácido graxo é adsorvido, então:

$$-\,r_S = k_S\,(C_{A.S}.\overset{\text{Não adsorvido}}{\cancel{C_{B.S}}} - \overset{\text{zero}}{\cancel{C_{C.S}\,.\,C_{D.S}\,/\,K_S}})$$

Ou seja:

$$-r_S = k_S\,.\,C_{A.S}$$

Como a espécie da concentração adsorvida deve ser substituída:

$$-\,r_S = k_S.\,K_A\,.C_A.C_v$$

$$-\,r_S = \frac{K.\,K_A.\,C_A}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + K_C.C_C + K_D.C_D)}$$

Colocando em termos de X_A:

$$-\,r_S = \frac{K.\,K_A.\,(C_{A0} - C_{A0}.X_A)}{1 + K_A.(C_{A0} - C_{A0}.X_A) + K_B.\,(C_{B0} - C_{A0}.X_A) + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A}$$

$$-\,r_S = \frac{K.\,K_A.\,C_{A0} - K.\,K_A.\,C_{A0}.\,X_A}{1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A}$$

Rearrajando e adicionando novas constantes:

$$-\,r = \frac{k_1 - k_1.X_A}{K_2 + K_3.X_A}$$

Onde:

$k_1 = k.K_A.C_{A0}$

$K_2 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$

$K_3 = C_{A0}.\,(-\,K_A - K_B + K_C + K_D)$

Como $r = C_{A0}(dX_A/dt)$, então:

$$C_{A0}\,\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 - k_1.X_A}{K_2 + K_3.X_A}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 - k_1.X_A}{C_{A0}\,(K_2 + K_3.X_A)}$$

Como $k_1 = k.K_A.C_{A0}$, então:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{\cancel{C_{A0}}(k.K_A - k.K_A.X_A)}{\cancel{C_{A0}}\,(K_2 + K_3.X_A)}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{(k.K_A - k.K_A.X_A)}{(K_2 + K_3.X_A)}$$

Se considerarmos que:

$K_1 = k.K_A$, então:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{K_1 - K_1.X_A}{K_2 + K_3.X_A}$$

$$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{K_1 - K_1.X_A}\,dX_A$$

A integração no Maple forneceu:

$$\int \frac{K2 + (K3.X)}{K1 - (K1.X)}\,dX = -\frac{K3.X}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K2}{K1} - \frac{\ln(X-1)\,K3}{K1}$$

A partir desta, uma redução do número de constantes foi realizada:

$$t = K_1.X_A - \frac{1}{K_1}\{\ln[K_2.K_3.(X_A - 1)^2]\}$$

De forma que, se:

$$K_1 = -\frac{K_3}{K_1}\ ; \qquad K_2 = \frac{-1}{K_1}\ ; \qquad K_3 = K_2.K_3$$

Então:

$$t = K_1.X_A - K_2.\ln[K_3.(X-1)^2]$$

Onde:

$$K_1 = -\frac{K_3}{K_1} = -\frac{C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)}{k.K_A}$$

$$K_2 = \frac{-1}{k.K_A}$$

$$K_3 = (1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}).\ [C_{A0}.\ (-K_A - K_B + K_C + K_D)]$$

Caso 5) Reação de superfície é a etapa controladora, considerando que apenas o ácido graxo adsorve na superfície do catalisador, que é reversível, r= k.$C_{A.S}$ – k'.$C_{C.S}$, :

$$-r = \frac{k.K_A.C_A - k'.K_C.C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)}$$

$$-r = \frac{k.K_A.(C_{A0} - C_{A0}.X_A) - k'.K_C.C_{A0}.X_A}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

Se:

$k_1 = k.K_A.C_{A0}$

$k_2 = -k.K_A.C_{A0} - k'.K_C.C_{A0}$

$K_3 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$

$K_4 = C_{A0}.(-K_A - K_B + K_C + K_D)$

$$-r = \frac{k_1 + k_2.X_A}{K_3 + K_4.X_A}$$

E se:

$K_1 = k.K_A$

$K_2 = -k.K_A - k'.K_C$

$$dt = \frac{(K_3 + K_4.X_A)}{(K_1 + K_2.X_A)}\, dX_A$$

Esta dedução chegou a um resultado igual ao caso 5 (a seguir) que é a equação de Eley-Hideal.

Integrando no Maple, obteve-se:

$$\int \frac{K3 + (K4 \,.\, X)}{K1 + (K2 \,.\, X)}\, dX \quad = \quad \frac{K4\, X}{K2} + \frac{\ln(K1 + K2\, X)\, K3}{K2} - \frac{\ln(K1 + K2\, X)\, K1\, K4}{K2^2}$$

Caso 6) Dedução baseada nos princípios de Eley-Rideal, considerando que a reação de superfície é a etapa controladora, que apenas o ácido graxo adsorve na superfície do catalisador, que é irreversível e que, apesar do metanol não adsorver, sua concentração é importante nas áreas próximas ao ácido adsorvido, considerando as concentrações iniciais dos produtos, $r = k.C_{A.S}.C_B$, :

$$-r = \frac{k\,.\,K_A C_A\,(C_{B0} - C_{A0}.X_A)}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

$$-r = \frac{K.\,K_A.\,C_{A0} - 2.K.\,K_A.\,C_{A0}.\,X_A + K.\,K_A\,C_{B0}}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

Constantes:

$k_1 = K.K_A.C_{A0} + K.K_A.C_{B0}$ ou $K_1 = C_{A0}\,(K.K_A + K.K_A.(C_{B0}/C_{A0}))$

$k_2 = -\,2.\,K.K_A.C_{A0}$

$K_3 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$

$K_4 = C_{A0}.(-\,K_A - K_B + K_C + K_D)$

$$-r = \frac{k_1 + k_2.X_A}{K_3 + K_4.X_A}$$

Se:

$K_1 = K.K_A + K.K_A.(C_{B0}/C_{A0})$

$K_2 = -\,2.\,K.K_A$

Então:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{\cancel{C_{A0}}.(K_1 + K_2.X_A)}{\cancel{C_{A0}}.(K_3 + K_4.X_A)}$$

$$dt = \frac{(K_3 + K_4.X_A)}{(K_1 + K_2.X_A)}\, dX_A$$

Integrando no Maple, foi obtido a seguinte equação:

$$\int \frac{K3 + (K4 \,.\, X)}{K1 + (K2 \,.\, X)}\, dX \quad = \quad \frac{K4\, X}{K2} + \frac{\ln(K1 + K2\, X)\, K3}{K2} - \frac{\ln(K1 + K2\, X)\, K1\, K4}{K2^2}$$

Caso 7) Dedução baseada nos princípios de Eley-Rideal, considerando que a reação de superfície é a etapa controladora, que apenas o ácido graxo adsorve na superfície do catalisador, que é irreversível e que, apesar do metanol não adsorver, sua concentração é importante nas áreas próximas ao ácido adsorvido, anulando as concentrações dos produtos, r=k.$C_{A.S}$.C_B, :

$$C_{AS} = \frac{K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + \cancel{K_C C_C} + \cancel{K_D C_D})}$$

Então:

$$-r = \frac{k \,.\, K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} . C_{B0} - C_{A0} . X_A$$

Colocando em termos de X_A:

$$-r = \frac{K.\, K_A.\, (C_{A0} - C_{A0}.X_A).(C_{B0} - C_{A0}.X_A)}{1 + K_A.(C_{A0} - C_{A0}.X_A) + K_B.\, (C_{B0} - C_{A0}.X_A)}$$

$$-r = \frac{K.\, K_A.\, C_{A0} - K.\, K_A.\, C_{A0}.\, X_A + K.\, K_A C_{B0} - K.\, K_A.\, C_{A0}.X_A}{1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A}$$

$$-r = \frac{K.\, K_A.\, C_{A0} - 2.K.\, K_A.\, C_{A0}.\, X_A + K.\, K_A C_{B0}}{1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A}$$

Rearrajando e adicionando novas constantes:

$$-r = \frac{K_1 + K_2.X_A}{K_3 + K_4.X_A}$$

Onde:

$K_1 = K.K_A + K.K_A.(C_{B0}/C_{A0})$

$K_2 = -\,2.\, K.K_A$

$K_3 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$

$K_4 = C_{A0}.(- K_A - K_B)$

Então:

$$dt = \frac{(K_3 + K_4.X_A)}{(K_1 + K_2.X_A)} dX_A$$

Resulta na mesma equação na integral do caso 6, apenas a constante K_4 que muda, num caso considera os produtos e no outro não.

Caso 8) Eley-Hideal considerando etapa reversível: $r= k.C_{A.S}.C_B - k'.C_{C.S}.C_D$, a reação de superfície é a etapa controladora, que apenas o ácido graxo adsorve na superfície do catalisador, e que, apesar do metanol não adsorver, sua concentração é importante nas áreas próximas ao ácido adsorvido, considerando também as concentrações dos produtos:

$$-r = \frac{k\,.\,K_A C_A\,(C_{B0} - C_{A0}.X_A) - k'.K_C.C_C.C_{A0}.X_A}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

$$-r = \frac{k.K_A.(C_{A0}.C_{B0} - C_{A0}.X_A.C_{B0} - C_{A0}^2.X_A + C_{A0}^2.X_A^2) - k'.K_C.C_{A0}^2.X_A^2}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

Se:

$K_1 = k.K_A.C_{A0}.C_{B0}$

$K_2 = - k.K_A.(C_{A0}.C_{B0} + C_{A0}^2)$

$K_3 = k.K_A.C_{A0}^2 - k'.K_C.C_{A0}^2$

$K_4 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$

$K_5 = C_{A0}.(- K_A - K_B + K_C + K_D)$

$$-r = \frac{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2}{K_4 + K_5.X_A}$$

E se:

$K_1 = k.K_A.C_{B0}$

$K_2 = - k.K_A.(C_{B0} + C_{A0})$

$K_3 = k.K_A.C_{A0} - k'.K_C.C_{A0}$

$K_4 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$

$K_5 = C_{A0}.(- K_A - K_B + K_C + K_D)$

$$dt = \frac{K_4 + K_5.X_A}{K_1 + K_2.X_A + K_3.X_A^2} \; dX_A$$

Resultado da integração no Maple:

$$\int \frac{K4 + K5\,X}{K1 + K2\,X + K3\,X^2}\,dX = \frac{1}{2}\frac{K5\ln(K1 + K2\,X + K3\,X^2)}{K3} + \frac{2\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K4}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}} - \frac{\arctan\left(\frac{K2 + 2\,K3\,X}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}}\right)K5\,K2}{\sqrt{4\,K1\,K3 - K2^2}\,K3}$$

Caso 9) A adsorção é a etapa controladora do processo, considerando as concentrações dos produtos e que a reação é irreversível, considerando as concentrações dos produtos:

$- r = k_A.C_A.C_\upsilon$

$$-r = \frac{k_A.(C_{A0}.(1-X_A)) \;.\; 1}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + K_C.C_C + K_D.C_D)}$$

Colocando em termos de X_A:

$$-r = \frac{k_A.C_{A0} - k_A.C_{A0}.X_A}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

Se:

$k_1 = C_{A0}.k_A$

$K_2 = 1 + K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0}$

$K_3 = C_{A0}.(- K_A - K_B + K_C + K_D)$

Então:

$$-r = \frac{k_1 - k_1.X_A}{K_2 + K_3.X_A}$$

Como $- r = C_{A0}.\, dX_A/dt$, se:

$K_1 = K_A$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{\cancel{C_{A0}}.(K_1 - K_1.X_A)}{\cancel{C_{A0}}.K_2 + K_3.X_A}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{(K_1 - K_1.X_A)}{K_2 + K_3.X_A}$$

$$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{(K_1 - K_1.X_A)}\, dX_A$$

Esta dedução chegou a um resultado idêntico à dedução realizada para o caso em que $-r=k.C_{A.S}$ (caso 4), o que mudou foram apenas os parâmetros K_1 para ambos os casos.

Caso 10) A adsorção é a etapa controladora do processo, considerando as concentrações dos produtos e que a reação é irreversível, ignorando as concentrações dos produtos:

$$-r = \frac{k_{Aa}.C_{A0}.(1-X_A)}{(1 + K_A.C_A + K_B.C_B + \cancel{K_C.C_C} + \cancel{K_D.C_D})}$$

$$-r = \frac{k_{Aa}.C_{A0}.(1-X_A)}{1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A}$$

Constantes:

$K_1 = K_A$

$K_2 = 1 + (K_A.C_{A0} + K_B.C_{B0})$

$K_3 = C_{A0}.(-K_A - K_B)$

$$dt = \frac{K_2 + K_3.X_A}{(K_1 - K_1.X_A)}\, dX_A$$

Novamente a única coisa que se alterou foi a constante K_3, uma considera os produtos e a outra não.

Caso 11) Dessorção é a etapa controladora:

Adsorção do ácido graxo (A)	Adsorção do metanol (B)
$A + S \underset{k_{-A}}{\overset{k_A}{\leftrightarrows}} A.S$	$B + S \underset{k_{-B}}{\overset{k_B}{\leftrightarrows}} B.S$
$r_{ADA} = k_A \left(C_A.C_v - \frac{C_{A.S}}{K_A}\right)$	$r_{ADB} = k_B \left(C_B.C_v - \frac{C_{B.S}}{K_B}\right)$
Dessorção do éster (C)	Dessorção da água (D)
$C.S \underset{k_{-C}}{\overset{k_C}{\leftrightarrows}} C + S$	$D.S \underset{k_{-D}}{\overset{k_D}{\leftrightarrows}} D + S$
$r_{DC} = k_C \left(C_{C.S} - \frac{C_C.C_v}{K'_C}\right)$	$r_{DD} = k_D \left(C_{D.S} - \frac{C_D.C_v}{K'_D}\right)$

É semelhante à adsorção, porém os sinais estão trocados. No entanto, a etapa de dessorção do ácido graxo também conduz à mesma equação de taxa de reação. Isto implicaria em, se alguma dessas etapas forem a determinante da velocidade, não há como estabelecer exatamente qual delas é a etapa controladora real da reação entre as duas.

Caso 12) Eley-Hideal considerando etapa reversível: $r = k.C_{A.S}.C_B - k'.C_{C.S}.C_D$ (com K_B e K_D):

$$-r = \frac{k.K_A.C_A.C_B - kR.K_C.C_C.C_D}{(1 + K_A C_A + K_C.C_C)}$$

$$dt = \frac{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A).dX_A}{k.K_A.(C_{A0}.C_{B0} - C_{A0}^2.X_A - C_{A0}.X_A.C_{B0} + C_{A0}^2.X_A^2) - kR.K_C.C_{A0}^2.X_A^2}$$

Caso 13) Eley-Hideal considerando etapa reversível: $r = k.C_{A.S}.C_B - k'.C_C.C_D$, (com K_B e K_D):

$$-r = \frac{k.K_A.(C_{A0}.C_{B0} - C_{A0}^2.X_A - C_{A0}.X_A.C_{B0} + C_{A0}^2.X_A^2) - kR.C_{A0}^2.X_A^2}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A)}$$

$$dt = \frac{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A).dX_A}{k.K_A.(C_{B0} - C_{A0}.X_A - X_A.C_{B0} + C_{A0}.X_A^2) - kR.C_{A0}.X_A^2}$$

A diferença entre este moedlo e o modelo do caso 12 está na constante K_3.

Caso 14) Eley-Hideal considerando etapa reversível: $r = k.C_A.C_{B.S} - k'.C_C.C_{D.S.}$, apenas o metanol adsorve na superfície do catalisador:

$$-r = \frac{(k.K_B.(C_{A0}.C_{B0} - C_{A0}.X_A.C_{B0} - C_{A0}^2.X_A + C_{A0}^2.X_A^2) - k'.K_D.(C_{A0}.X_A)^2)}{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}$$

$$dt = \frac{(1 + K_A.C_{A0} - K_A.C_{A0}.X_A + K_B.C_{B0} - K_B.C_{A0}.X_A + K_C.C_{A0}.X_A + K_D.C_{A0}.X_A)}{(k.K_B.(C_{B0} - C_{B0}.X_A - C_{A0}.X_A + C_{A0}.X_A^2) - k'.K_D.X_A^2)} dX_A$$

A equação do maple resulta numa equação igual à obtida no caso 8, porém as constantes K_2, K_3 e K_5 são representadas por grupos de constantes originais (alfabéticas) diferentes.