UFBA EPUFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA – UFBA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS–GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPEQ

DOUTORADO MULTI–INSTITUCIONAL – UFBA/UNIFACS

EMPREGO DA ARGILA MONTMORILLONITA COMO CATALISADOR PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO

Autor: Daniel Ribeiro de Mendonça

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Co-Orientadora: Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Salvador – Bahia

Setembro de 2013

PPEQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGª QUÍMICA

UFBA EPUFBA

DANIEL RIBEIRO DE MENDONÇA

EMPREGO DA ARGILA MONTMORILLONITA COMO CATALISADOR PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO

Tese de Doutorado em Engenharia Química apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Co-Orientadora: Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Salvador – Bahia

Setembro de 2013

PPEQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGª QUÍMICA

Sistema de Bibliotecas – Escola Politécnica/UFBA

M539 Mendonça, Daniel Ribeiro de.

Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino / Daniel Ribeiro de Mendonça. – Salvador, 2013.

208 f. : il. color

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Co-Orientadora: Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica,2013.

1. Biodiesel. 2. Sebo bovino. 3. Argila Montmorillonita 4. Catalisadores ácidos sólidos. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Meneghetti, Simoni Margareti. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.2

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

UFBA EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese **"O EMPREGO DA ARGILA MONTMORILLONITA COMO CATALISADOR PARA A SINTESE DE BIODIESEL METÍLICO DE SEBO BOVINO"** de Daniel Ribeiro de Mendonça como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador Ba, 04 de setembro de 2013.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
(Orientador–UFBA)

Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Co-Orientadora-UFAL)

Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho
(UFRN)

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade
(UFBA)

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires
(UFBA)

Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes
(UFBA)

Programa de Pós-graduação em Engª Química - UFBa - Escola Politécnica – UFBa
Rua Aristides Novis, nº 2 - 2º Andar - Federação
CEP: 40.210-630 Salvador – Bahia
http://www.maeq.ufba.br - E-mail:ppeq@ufba.br Tel:. 71-3203-9809 Fax:.3203-9810

Dedico este trabalho à minha esposa Sedycla,
companheira presente em todos os momentos desta longa jornada.

Agradecimentos

Ao Senhor Deus, por ter honrado minha fé e ter proporcionado mais esta vitória. Obrigado Senhor, a glória deste trabalho é Tua!

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira e Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti, minha enorme gratidão pela orientação neste trabalho e, sobretudo, pela confiança, paciência e amizade. Obrigado por todo o apoio de vocês nos momentos em que mais precisei.

À Profa. Heloysa Martins Carvalho Andrade por todas as idéias e orientações dadas para que este trabalho fosse desenvolvido. Sem sua visão este trabalho certamente não teria a importância que hoje tem.

Ao Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti, à Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida e Profa. Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi, ao Dr. Edgar Luis Catari Ramones e a todos os colegas do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR).

Ao Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva e todos os colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat).

À toda minha família.

Aos Pastores da IURD que me ensinaram a usar a fé para vencer e não desistir nunca.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - FAPESB, pela bolsa de estudos recebida.

Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo do processo de obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino (BMSB) empregando-se o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador alcalino homogêneo e a argila Montmorillonita (K10) pura e ativada (H_2SO_4-K10) como catalisadores ácidos heterogêneos. A atividade catalítica do KOH foi investigada na transesterificação metílica do sebo bovino e para os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 foram investigadas na transesterificação do sebo bovino, na esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino e, adicionalmente, em ambas as rotas simultaneamente. Nestes experimentos, as variáveis reacionais estudadas foram: a temperatura do sistema, o tempo, a razão molar metanol:sebo bovino (ou metanol:ácidos graxos do sebo bovino) e a razão mássica catalisador:sebo bovino (ou catalisador:ácidos graxos do sebo bovino). Os experimentos foram desenvolvidos de acordo com o Planejamento Fatorial Completo e o Planejamento Matriz de Doehlert. Os efeitos e as interações entre os efeitos das variáveis reacionais sobre a pureza e o rendimento do biodiesel, obtidos ao final da reação, foram avaliados através da realização de Análise Estatística da Variância. As elevadas purezas alcançadas através do uso do H_2SO_4-K10 na transesterificação do sebo bovino e do K10 na esterificação metílica dos ácidos graxos do sebo bovino foram de até 98 % para os dois catalisadores, demonstrando que os catalisadores são ativos para estes sistemas reacionais e promissores para a produção do BMSB. O biodiesel metílico do sebo bovino obtido foi caracterizado e as análises indicaram que o mesmo atende às especificações constantes na Resolução nº 14 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, com exceção da massa específica que ficou abaixo da faixa especificada. O reuso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 mostrou que os mesmos desativam significativamente após o primeiro uso. Isto resultou em baixas purezas em termos de ésteres metílicos de sebo bovino em todos os ciclos. Contudo, os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 mostraram-se ativos para catalisar a transesterificação e a esterificação a partir do emprego de outros álcoois como o etanol, propanol e butanol.

Palavras-chave: Biodiesel, sebo bovino, argila Montmorillonita, catalisadores ácidos sólidos, transesterificação, esterificação

.

Abstract

In this work, the biodiesel production from tallow, to obtain fatty acid methyl esters (BMSB), was conducted employing potassium hydroxide (KOH) as homogeneous alkaline catalyst and montmorillonite clay (K10) and activated K10 (H_2SO_4-K10) as heterogeneous acid catalysts. The catalytic activity of the KOH was investigated in the transesterification of tallow, as well for K10 and H_2SO_4-K10. Also, using the later catalysts, the esterification of fatty acids derived from tallow was investigated. Additionally, simultaneous transesterification and esterification were studied In all experiments, several reaction parameters were varied: temperature, reaction time and molar ratio of reaction components. The experiments were conducted using factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimization. The effects and interactions between the effects of reaction variables on the purity and yield of biodiesel obtained were evaluated performing a statistical Analysis of Variance. Using H_2SO_4-K10 in the transesterification and K10 in esterification, samples exhibiting high purities were achieved (up 98% in both cases). The results underline that these catalysts are active for these reaction and promising for the production of BMSB. The tallow methyl esters were characterized according to National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels Resolution 14 (RANP 14) and the results point out that the samples meet the specifications, except in the case of density, that was below the specified range. The reuse of the catalysts K10 and H_2SO_4-K10 showed that they deactivate significantly after the first use, resulting low purity in terms of tallow methyl esters in all cycles. However, the catalysts H_2SO_4-K10 and K10 were active to catalyze the esterification and transesterification in the presence of ethanol, propanol and butanol.

Keywords: Biodiesel, tallow, montmorillonite clay, solid acid catalysts, transesterification, esterification.

EMPREGO DA ARGILA MONTMORILLONITA COMO CATALISADOR PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO

Índice

Resumo i
Abstract ii
Índice iii
Lista de figuras vii
Lista de tabelas x
Abreviaturas xiii
1. Introdução 1
2. Objetivos 5
2.1. Objetivo Geral 5
2.2. Objetivos específicos 5
3. Revisão bibliográfica 7
3.1. O biodiesel 7
3.2. A transesterificação 12
3.3. A esterificação 20
3.4. Catalisadores heterogêneos para a transesterificação e esterificação 22
3.4.1. Catalisadores básicos heterogêneos 23
3.4.2. Catalisadores ácidos heterogêneos 27
3.5. O sebo bovino 33
3.6. A Montmorillonita 39
4. Materiais e Métodos 49
4.1. Reagentes 49
4.2. Reatores 49
4.3. Procedimentos gerais para a metanólise do sebo bovino 51
4.3.1. Hidróxido de potássio como catalisador 51
4.3.2. Montmorillonita (K10), natural e modificada, como catalisador 52
4.3.3. Recuperação dos catalisadores K10 e H2SO4-K10 para os testes de reuso 54
4.4. Síntese de ácidos graxos 55

4.5. Modificação da Montmorillonita para emprego na transesterificação e esterificação metílica 56
4.6. Procedimentos analíticos 57
4.6.1. Caracterização do sebo bovino 57
4.6.2. Caracterização do biodiesel de sebo bovino 58
4.6.3. Determinação da pureza do biodiesel por Cromatografia Gasosa (CG) 58
4.6.4. Determinação da composição do sebo bovino por cromatografia gasosa e espectrometria de massas 60
4.6.5. Determinação do percentual de FAME em ácidos graxos 61
4.6.6. Determinação do percentual de FAME em misturas sintéticas de ácidos graxos e sebo bovino 62
4.6.7. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG) dos catalisadores 62
4.6.8. Difração de Raios X (XRD) 63
4.6.9. Área Superficial e Volume de Poros 63
4.6.10. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores 63
4.7. Estratégia de otimização 64
4.7.1. Planejamento Fatorial Completo 64
4.7.2. Planejamento Matriz de Doehlert 65
4.7.3. O critério de Lagrange 66
5. Resultados e Discussões 68
5.1. Características físico-químicas do sebo bovino 69
5.2. Planejamento Fatorial Completo na transesterificação alcalina do sebo bovino 72
5.2.1. Análise da resposta pureza (P, %) na transesterificação alcalina do sebo bovino 75
5.2.2. Análise da resposta rendimento (R, %) na transesterificação alcalina do sebo bovino 81
5.3. Planejamento Matriz de Doehlert na transesterificação alcalina do sebo bovino 85
5.3.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert 88
5.3.2. Análise da resposta rendimento (R, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert 95

5.3.3. Pureza x Rendimento..... 100
5.4. Caracterização do biodiesel metílico de sebo bovino 102
5.5. Caracterização dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 104
5.5.1. Difração de Raios X (XRD) 104
5.5.2. Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD) 106
5.5.3. Análise textural por adsorção de nitrogênio empregando os métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH)..... 109
5.5.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)..... 112
5.6. Uso da Montmorillonita K10 pura e ativada na obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino 115
5.6.1. Avaliação dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na transesterificação metílica do sebo bovino 115
5.6.2. Avaliação dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na esterificação metílica dos ácidos graxos do sebo bovino 118
5.6.3. Transesterificação e esterificação metílica sem o uso de catalisadores. 121
5.6.4. Reações de transesterificação e esterificação simultâneas. 123
5.7. Planejamento Fatorial Completo na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10..... 126
5.7.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Fatorial Completo na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10 128
5.8. Planejamento Matriz de Doehlert na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10..... 134
5.8.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10 136
5.9. Planejamento Fatorial Completo na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se o K10 141
5.9.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Fatorial Completo na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se o K10 143

5.10. Planejamento Matriz de Doehlert na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se o K10 148

5.10.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se K10 150

5.11. Reutilização dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na produção de biodiesel metílico de sebo bovino 156

5.12. Uso dos catalisadores H_2SO_4-K10 e K10 na transesterificação do sebo bovino e esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino empregando-se diferentes álcoois. 162

6. Conclusões e sugestões para os próximos trabalhos 165

7. Referências 169

Lista de figuras

Figura 1. Emissões relativas de gases do efeito estufa 10
Figura 2. Rotas de obtenção de combustíveis líquidos: craqueamento e, transesterificação e esterificação 11
Figura 3. Etapas da Reação de Transesterificação de glicerídeos 13
Figura 4. Mecanismo de reação catalisada por ácido homogêneo para a transesterificação de triglicerídeos 15
Figura 5. Mecanismo de reação catalisada por base homogênea para a transesterificação de triglicerídeos 17
Figura 6. Reações paralelas indesejáveis na transesterificação para obtenção de biodiesel: Hidrólise de ésteres de ácidos graxos e Saponificação de ácidos graxos 18
Figura 7. Reação de Esterificação 21
Figura 8. Fluxograma de produção do sebo bovino 35
Figura 9. Representação esquemática da estrutura da Montmorillonita 42
Figura 10. Representação de um processo de troca iônica 45
Figura 11. Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo 50
Figura 12. Reator pressurizado de aço inoxidável 50
Figura 13. Fluxograma de recuperação do catalisador, do solvente e do tratamento da fase orgânica 55
Figura 14. Cromatograma típico do biodiesel metílico de sebo bovino 59
Figura 15. Gráfico de Pareto para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 77
Figura 16. Gráfico de Pareto para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 82
Figura 17. Superfície de resposta para a pureza em função dos valores de *M* e *C* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 92
Figura 18. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 93
Figura 19. Gráfico dos valores preditos e resíduos para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 94
Figura 20. Superfície de resposta para o rendimento em função dos valores de *M* e *C* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 98

Figura 21. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH... 99
Figura 22. Gráfico dos valores preditos e resíduos para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH..... 100
Figura 23. Gráfico das curvas de contorno para as respostas pureza e rendimento do biodiesel na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 101
Figura 24. Difratogramas de Raios X do catalisador K10 calcinado a 90°C, 400°C e 600°C 105
Figura 25. Difratogramas de Raios X do catalisador H_2SO_4-K10 calcinado a 90°C, 400°C e 600°C 105
Figura 26. Curva de Análise térmica diferencial dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10..... 107
Figura 27. Análise Termogravimétrica dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.. 108
Figura 28. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 111
Figura 29. Curvas de distribuição de volume de poros (BJH) dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 112
Figura 30. Espectros de infravermelho do catalisador K10 calcinado a 90°C, 400°C e 600°C 113
Figura 31. Espectros de infravermelho do catalisador H_2SO_4-K10 calcinado a 90°C, 400°C e 600°C 113
Figura 32. Transesterificação metílica do sebo bovino e do óleo de soja empregando-se os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 117
Figura 33. Esterificação metílica dos ácidos graxos do sebo bovino e dos ácidos graxos do óleo de soja empregando-se os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10..... 119
Figura 34. Transesterificação metílica do sebo bovino e do óleo de soja sem catalisador. Esterificação metílica dos ácidos graxos do sebo bovino e dos ácidos graxos da soja sem emprego de catalisador..... 122
Figura 35. Purezas obtidas na produção de biodiesel a partir de misturas sintéticas de AGSB:SB empregando-se o K10 124
Figura 36. Gráfico de Pareto para o Planejamento Fatorial Completo para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 130

Figura 37. Superfície de resposta para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 138
Figura 38. Gráfico das curvas de contorno para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 139
Figura 39. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 140
Figura 40. Gráfico dos valores preditos e resíduos para pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 141
Figura 41. Gráfico de Pareto para o Planejamento Fatorial Completo para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10 .. 145
Figura 42. Gráfico da superfície de resposta para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na esterificação metílica do SB com emprego do K10..... 153
Figura 43. Gráfico das curvas de contorno para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.. 154
Figura 44. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10..... 155
Figura 45. Gráfico dos valores preditos e resíduos para pureza na esterificação metílica do sebo bovino com emprego do K10..... 156
Figura 46. Reutilização dos catalisadores R-H_2SO_4-K10 na transesterificação do sebo bovino e R-K10 na esterificação dos ácidos graxos do SB 159
Figura 47. Gráfico das curvas da Análise Termogravimétrica dos catalisadores H_2SO_4-K10 e R-H_2SO_4-K10 e Derivada da curva da Análise Termogravimétrica (DrTGA) do catalisador R- H_2SO_4-K10..... 160
Figura 48. Gráfico das curvas da Análise Termogravimétrica dos catalisadores K10 e R-K10 e Derivada da curva da Análise Termogravimétrica (DrTGA) do catalisador (III) R-K10 161

Lista de tabelas

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do diesel comparadas com a do biodiesel 8
Tabela 2. Média das emissões (%) do biodiesel comparada com o diesel convencional 9
Tabela 3. Catalisadores básicos heterogêneos para a produção de biodiesel 26
Tabela 4. Catalisadores ácidos heterogêneos para a produção de biodiesel .. 31
Tabela 5. Perfil de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras 36
Tabela 6. Parâmetros analíticos de óleos e gorduras animais 37
Tabela 7. Rotas de obtenção de biodiesel de sebo bovino 38
Tabela 8. Classificação dos argilominerais 41
Tabela 9. Capacidade de troca iônica de diferentes argilas 46
Tabela 10. Emprego da argila Montmorillonita como catalisador para a obtenção de biodiesel 47
Tabela 11. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza..... 49
Tabela 12. Métodos da AOCS empregados para as análises do sebo bovino 57
Tabela 13. Métodos empregados para análises do biodiesel de sebo bovino . 58
Tabela 14. Tempos de retenção dos ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos em uma amostra de BMSB 60
Tabela 15. Propriedades do sebo bovino 69
Tabela 16. Percentual de ácidos graxos na composição do sebo bovino 72
Tabela 17. Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com o catalisador KOH 74
Tabela 18. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do SB com KOH 75
Tabela 19. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH..... 76
Tabela 20. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do SB com uso do KOH 80
Tabela 21. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta rendimento na transesterificação metílica do SB com uso do KOH 81

Tabela 22. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH 84
Tabela 23. Níveis dos fatores da matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do sebo bovino com KOH 87
Tabela 24. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do SB com KOH 88
Tabela 25. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta pureza na transesterificação metílica do SB com uso do KOH 89
Tabela 26. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do SB com uso do KOH 91
Tabela 27. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta rendimento na transesterificação metílica do SB com uso do KOH .. 95
Tabela 28. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta rendimento na transesterificação metílica do SB com uso do KOH .. 97
Tabela 29. Características físico-químicas do biodiesel metílico de SB..... 102
Tabela 30. Valores dos espaçamentos basais (d001) dos materiais 106
Tabela 31. Percentual de perda de massa para os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 109
Tabela 32. Análise Textural dos catalisadores 110
Tabela 33. Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com o catalisador H_2SO_4-K10 127
Tabela 34. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com emprego do catalisador H_2SO_4-K10 127
Tabela 35. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com emprego do catalisador H_2SO_4-K10 128
Tabela 36. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta pureza na transesterificação metílica do SB com uso do H_2SO_4-K10 129
Tabela 37. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 133
Tabela 38. Níveis dos fatores da Matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do sebo bovino com H_2SO_4-K10 135

Tabela 39. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do SB com H_2SO_4-K10 135
Tabela 40. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 136
Tabela 41. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10 137
Tabela 42. Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial Completo para a esterificação metílica do sebo bovino com o catalisador K10 142
Tabela 43. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a esterificação metílica do sebo bovino com emprego do catalisador K10..... 143
Tabela 44. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10 144
Tabela 45. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na esterificação metílica do SB com uso do K10..... 147
Tabela 46. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10 .. 148
Tabela 47. Níveis dos fatores da Matriz de Doehlert para a esterificação metílica do sebo bovino com emprego do K10..... 149
Tabela 48. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Matriz de Doehlert para a esterificação metílica do SB com o uso do K10..... 150
Tabela 49. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta pureza na esterificação metílica do SB com uso do K10..... 151
Tabela 50. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10 .. 152
Tabela 51. Condições reacionais de reutilização dos catalisadores 157
Tabela 52. Dados de recuperação dos catalisadores 158
Tabela 53. Percentuais de perda de massa dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 novos e reusados obtidos por Análise Termogravimétrica 161
Tabela 54. Transesterificação do sebo bovino a partir do emprego de diferentes álcoois e do catalisador H_2SO_4-K10 162
Tabela 55. Esterificação do sebo bovino a partir do emprego de diferentes álcoois e do catalisador K10..... 164

Abreviaturas

AGL – Ácidos graxos livres

AGSB – Ácidos graxos do sebo bovino

AGOS – Ácidos graxos do óleo de Soja

ANOVA – Análise da variância (*Analysis of variance)*

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

BMSB – Biodiesel metílico de sebo bovino

BMOS – Biodiesel metílico de óleo de soja

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

DG – Diglicerídeos

FAME – Ésteres metílicos de ácido graxos (*Fatty acids methyl esters)*

FAEE – Ésteres etílicos de ácido graxos (*Fatty acids ethyl esters)*

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

IP – Índice de peróxido

L - Litros

MG – Monoglicerídeos

min – Minutos

mL - mililitros

m/m – massa/massa

OS – Óleo de Soja

P – pureza da amostra

PID – Proporcional integral e derivativo

rpm – Rotações por minuto

SB – Sebo Bovino

TG – Triglicerídeos

R – Rendimento da reação

1. Introdução

A energia é fundamental para o progresso de qualquer nação. Um dos grandes desafios da sociedade moderna é buscar o desenvolvimento energético sustentável. Buscar fontes alternativas de energia é de importância fundamental, pois grande

parte da energia consumida no mundo vem do petróleo, do carvão mineral e do gás natural, combustíveis que são de origem fóssil e finita. Frente ao constante crescimento da demanda energética e às limitações de fontes de energia, em especial a energia fóssil, várias pesquisas no tema têm focado no desenvolvimento de tecnologias que permitam a utilização de fontes renováveis de energia [1].

Nesse contexto, a biomassa vem se apresentando como uma das fontes capazes de atender parte da demanda mundial de energia. Sua exploração para propósitos energéticos é estratégica porque pode contribuir para diminuir as dependências em importação de produtos de energia, a poluição provocada pelo uso de combustíveis fósseis e o êxodo rural. Atualmente, a biomassa não é competitiva com o óleo mineral, mas, levando-se em conta os custos indiretos e valorizando as vantagens acima mencionadas, as autoridades públicas podem estimular sua produção através de diversos tipos de incentivos [2, 3, 4, 5, 6].

Biomassa é todo o recurso proveniente de matéria orgânica que pode ser utilizado como fonte de energia. Exemplos de biomassa são: o bagaço de cana, os óleos e gorduras de origem vegetal e animal, a lenha, o carvão vegetal, resíduos agrícolas, parte do lixo urbano, etc. A biomassa, assim como a energia dos ventos, do sol, das marés e das águas, é uma fonte renovável de energia. De uma maneira geral, o aproveitamento da biomassa pode ser feito de forma direta, como na combustão em fornos e caldeiras, ou de forma indireta através de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação transesterificação e esterificação), ou de processos biológicos (digestão anaeróbica e fermentação).

Os combustíveis produzidos a partir da biomassa são denominados biocombustíveis. Dentre as alternativas para substituir combustíveis líquidos

fósseis, destacam-se os seguintes biocombustíveis líquidos: o álcool etílico, derivado da cana de açúcar, da beterraba açucareira, do milho ou trigo, e que podem se utilizados em motores do ciclo Otto; e o biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais (soja, canola, girassol, palma, etc.) e gorduras animais (por exemplo, sebo bovino, gordura de frango e banha de porco), usados ou não, e que podem ser empregados em motores do ciclo Diesel. A transesterificação, a esterificação e o craqueamento são diferentes rotas tecnológicas para a produção do biodiesel [7]. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece que o biodiesel, a ser usado em motores de combustão interna com ignição por compressão, deve ser composto de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos a partir de óleos vegetais ou gorduras animais [8]. Portanto, em nosso país, as duas primeiras rotas mencionadas acima, a transesterificação e a esterificação, são as rotas indicadas para a produção de biodiesel para o consumo no mercado interno.

Visando à diversificação da matriz energética brasileira, o governo federal concretizou a entrada do biodiesel no mercado nacional de combustíveis com a adição inicial de 2% (v/v) de biodiesel no diesel mineral (B2). Desde 2010, o percentual obrigatório de biodiesel na mistura é de 5% (B5). O objetivo da utilização do biodiesel em mistura ao diesel mineral é minimizar as importações deste último, que no período de janeiro a abril de 2013 totalizaram 3,9 milhões de m^3 de diesel [9]. Além desta diminuição de importações, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, PNPB, se reveste de um caráter de inclusão social, pois prevê que a produção regionalizada de diferentes oleíferas incentive a agricultura familiar com geração de emprego e renda em regiões pouco desenvolvidas, como é o caso do semiárido nordestino, por exemplo [10].

Entre as matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel, destaca-se o sebo bovino, o qual é um coproduto da carne bovina. O emprego do sebo bovino para a produção deste biocombustível justifica-se pelo fato do Brasil ser o maior exportador mundial de carnes e ter o segundo maior rebanho bovino do mundo [11]. Além disso, considerando-se a alta produção, o baixo custo de comercialização, e que 80% do custo final do biodiesel estão diretamente ligados ao custo da matéria-prima, o sebo bovino apresenta-se

como uma fonte alternativa aos óleos vegetais para a produção brasileira de biodiesel [12]. Outros importantes usos do sebo bovino são na produção de sabões, como combustível para caldeiras de pequeno porte, ração animal dentre outros [13]. Entretanto, a utilização do sebo bovino como componente da ração animal para ruminantes deve ser evitada como forma de se prevenir a transmissão da Encefalopatia Espongiforme Bovina, mais conhecida como o Mal da Vaca Louca para o rebanho bovino ou a possibilidade de transmissão da Doença de Creutzfeldt-Jakob para o homem [14]. Nesse contexto, óleos de origem vegetal têm substituído o sebo bovino na produção de ração animal destinada a ruminantes [15].

Grande parte do biodiesel produzido no mundo emprega catalisadores homogêneos. Geralmente a transesterificação metílica do triglicerídeo emprega o hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador. Em relação a outros tipos de catalisadores, esses álcalis possuem baixo custo e apresentam altos níveis de conversão do óleo a ésteres metílicos [1]. Por outro lado, o emprego desses catalisadores básicos homogêneos possui desvantagens, entre as quais, pode-se destacar: a) a formação de sabão tanto pela neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo quanto pelo consumo dos triglicerídeos, ambas reações paralelas indesejáveis porque consomem parcialmente o catalisador, diminuem a conversão em biodiesel e dificultam as etapas de separação e purificação; b) a remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e encarece o produto final; c) a dificuldade de reciclagem e geração de grande quantidade de efluentes; d) a dificuldade de recuperação da glicerina; e e) a presença de água e ácidos graxos livres que interferem na reação [3, 16, 17].

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo catalítico homogêneo, pesquisas envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel têm recebido atenção crescente [1, 2, 5, 6, 18]. Dentre as vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos, pode-se destacar: a) a facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional; b) a recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação; c) a recuperação do excesso de álcool por destilação e a separação da glicerina do biocombustível por decantação; d) a possibilidade de reutilização do catalisador heterogêneo; e e) a não produção de sabão. Muitos

catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na transesterificação de glicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres. Inclusive, existem catalisadores com habilidade para converter ambas as espécies em ésteres de ácidos graxos simultaneamente. Contudo, estas conversões ocorrem, geralmente, sob altas temperaturas, pressões e longos tempos reacionais. Por isso, a aplicação industrial de catalisadores heterogêneos tem sido limitada [1,19, 20].

Dos catalisadores heterogêneos empregados em sínteses orgânicas, as argilas merecem destaque. Os catalisadores à base de argila podem ser considerados bastante promissores devido a sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, e a facilidade de recuperação e reutilização. Além disso, as argilas não são agressivas ao meio ambiente. Dentre as argilas empregadas como catalisadores heterogêneos em reações orgânicas, a Montmorillonita tem sido amplamente utilizada [21].

Neste contexto e com base nas motivações aqui apresentadas, a proposta central deste trabalho é estudar o emprego da argila Montmorillonita (K10) pura e ativada como catalisador para a obtenção de biodiesel metílico empregando-se o sebo bovino como fonte de triglicerídeos. As seções 5.5 à 5.10 apresentam os dados relacionados à caracterização dos catalisadores e os resultados obtidos nos experimentos catalíticos de transesterificação e esterificação. Na revisão bibliográfica, apresenta-se um estudo sobre o biodiesel e suas principais rotas de obtenção (seções 3.1, 3.2 e 3.3). Na seção 3.4, apresenta-se uma revisão acerca do uso de catalisadores heterogêneos, básicos e ácidos, para a síntese de biodiesel. Na seção 3.5 trata-se do uso do sebo bovino como matéria-prima para a síntese de biodiesel. Na seção 3.6, apresenta-se um estudo sobre as argilas e, especialmente, sobre a Montmorillonita, que foi empregada como catalisador sólido na síntese de ésteres metílicos nesta Tese. Outros aspectos estudados neste trabalho, como o reuso dos catalisadores a base de Montmorillonita e a avaliação da alcoólise do sebo bovino empregando-se diferentes álcoois estão apresentados nas seções 5.11 e 5.12, respectivamente.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do trabalho é estudar o processo de obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino (BMSB), pelas rotas da transesterificação e esterificação, empregando-se como catalisador a argila Montmorillonita (K10) pura e ativada.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

a) Caracterização físico-química do sebo bovino;

b) Investigar a atividade catalítica do hidróxido de potássio (KOH) como catalisador alcalino homogêneo sobre a reação de transesterificação de triglicerídeos do sebo bovino (SB);

c) Investigar a atividade catalítica da argila Montmorillonita (K10) pura e ativada (H_2SO_4-K10) sobre a reação de transesterificação de triglicerídeos do sebo bovino (SB) e, comparativamente, sobre a reação de transesterificação do óleo de soja;

d) Investigar a atividade catalítica da argila Montmorillonita (K10) pura e ativada (H_2SO_4-K10) sobre a reação de esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino (AGSB) e, comparativamente, sobre a reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja;

e) Investigar o efeito das variáveis tempo de reação, temperatura do sistema, razão molar álcool:sebo bovino e razão mássica catalisador:sebo bovino sobre as respostas pureza e rendimento, na catálise alcalina homogênea (KOH) e catálise ácida heterogênea (K10 e H_2SO_4-K10);

f) Investigar a atividade catalítica da Montmorillonita (K10) na obtenção do biodiesel metílico empregando-se o sebo bovino com diferentes percentuais de ácidos graxos livres presentes;

g) Caracterização físico-química do biodiesel de sebo bovino produzido;

h) Avaliar a reutilização da Montmorillonita (K10) pura e ativada (H_2SO_4-K10) na reação de transesterificação dos glicerídeos do sebo bovino e na reação de esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino;

i) Avaliar a obtenção de biodiesel pela transesterificação do sebo bovino a partir de diferentes agentes de alcoólise;

j) Avaliar a obtenção de biodiesel pela esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino a partir de diferentes agentes de alcoólise.

3. Revisão bibliográfica

3.1. O biodiesel

O Biodiesel é um "combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal" que pode substituir parcial ou totalmente o petrodiesel usado em motores de combustão interna e na produção de calor em aquecedores [8, 16, 18, 19, 22].

No início do século XIX, óleos vegetais foram usados pela primeira vez como combustível por Rudolf Diesel. Porém, atualmente, o uso destes óleos, ainda que altamente refinados, não se ajustam aos motores diesel modernos de alta eficiência [17].

Desse modo, os ésteres obtidos a partir de óleos e gorduras são os derivados mais adequados para uso em motores porque eles apresentam propriedades muito próximas àquelas do diesel fóssil. Como pode ser visto na Tabela 1, existem pequenas diferenças entre a densidade e a viscosidade dos dois combustíveis. O ponto de fulgor mais elevado é uma segurança benéfica, pois possibilita o transporte, manuseio e estoque mais seguros do biodiesel em relação ao petrodiesel [23].

Considerando que os triglicerídeos usados para a produção de biodiesel são livres ou possuem baixos teores de enxofre e que o enxofre não é adicionado ao produto final, o uso do biodiesel não causa emissões adicionais de óxidos de enxofre (SO_x) e, consequentemente, não contribui para o aumento do fenômeno da chuva ácida. No caso do petrodiesel, compostos orgânicos de enxofre são conhecidos por dar lubricidade ao combustível. Com a diminuição compulsória dos teores de enxofre no petrodiesel (10 ppm), determinada pela ANP, essa propriedade será prejudicada [24]. Contudo, a adição de apenas 1 a 2% de biodiesel ao diesel do petróleo já apresenta o efeito de restaurar sua lubricidade, evitando o desgaste acentuado dos motores [6, 19, 25].

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do diesel comparadas com o biodiesel [Adaptado de 8, 24, 26 e 27].

Propriedades padronizadas	Unidade	Diesel	Limites Diesel[a]	Biodiesel de sebo bovino	Limites Biodiesel
Densidade a 15°C	Kg/m^3	844	820 - 865	872	850 - 900
Viscosidade a 40°C	mm^2/s	2,7	2,00 – 5,00	5,3	3,0 -6,0
Ponto de fulgor	°C	40,7	> 38	156,7	>100
Enxofre	mg/kg	NA	<500	NA	< 10
Número de Cetano		46,5	> 42	60,4	anotar
Teor de Oxigênio	% (m/m)	0,0	-	10,9	-
Poder calorífico	MJ/kg	44	-	37,5	-

NA – não avaliado; [a]Diesel S500

Uma importante característica do diesel é a sua habilidade de autoignição, quantificada pelo número de cetano. Geralmente o índice de cetano é maior para o biodiesel, resultando em um funcionamento mais suave do motor e com menos ruído. Contudo, quando comparado ao diesel fóssil, o biodiesel apresenta menor poder calorífico (entre 8 e 15% menor), conforme apresentado na Tabela 1. Isso implica em um maior consumo específico deste biocombustível pelo motor [26, 28].

Misturas de biodiesel e petrodiesel são designadas pela letra B seguida do percentual em volume de biodiesel contido na mistura. Atualmente, no Brasil, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel fóssil é 5% (v/v), e a designação desta mistura comercializada nos postos de combustíveis é B5 [8, 10]. Misturas até B20 são as mais comuns no mundo e podem ser usadas diretamente em motores do ciclo diesel sem qualquer modificação destes [28, 29].

O biodiesel é por natureza um combustível oxigenado com um teor de oxigênio de aproximadamente 10% (m/m) [26, 27], dependendo da matéria-prima da qual ele é produzido. Isto melhora a combustão, reduz a carbonização, a emissão de monóxido de carbono (CO) e a emissão de hidrocarbonetos não queimados (Tabela 2). Entretanto, aumenta levemente a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) [6, 17, 19, 29, 30].

Tabela 2. Média das emissões (%) do biodiesel comparada com o diesel convencional [Adaptado de 28, 29, 30].

Tipo de emissão	B20	B100
Hidrocarbonetos totais não queimados	-20	-67
CO	-12	-48
CO_2	-16	-79
Material particulado	-12	-47
NO_X	+2	+10
SO_X	-20	-100

As vantagens, especialmente as de natureza ambiental, que podem potencialmente resultar do largo uso do biodiesel são diversas. Por exemplo, ele é um combustível derivado de recursos renováveis e produzido a partir da fotossíntese, sua combustão não contribui para o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, que é um dos maiores responsáveis pelo efeito estufa [16, 29]. Ele reduz as emissões tóxicas (exceto NO_x), o que é muito vantajoso em áreas ambientais sensíveis, como por exemplo, grandes cidades e espaços confinados. Na Figura 1 são apresentadas as emissões de gases do efeito estufa do B20, B100 e outros combustíveis fósseis comparadas com aquelas do petrodiesel (100%) [17, 30].

O biodiesel é um dos combustíveis alternativos atualmente disponível, que tem um balanço energético global positivo do ciclo de vida. Assim, ele produz até 3,2 unidades de energia combustível para cada unidade de energia fóssil consumida em seu ciclo de vida, em comparação com 0,83 unidades para o diesel de petróleo. Devido à sua composição particular o biodiesel é biodegradável e isto beneficia reservatórios, lagos, vida marinha e outros lugares ambientalmente sensíveis [16, 29]

A possibilidade de substituir o petrodiesel de forma parcial (misturas BX) ou total (B100) implica na diminuição da dependência do petróleo exterior e na preservação das reservas nacionais [17, 19]. Portanto, o emprego do biodiesel torna-se uma excelente oportunidade de ter disponível uma fonte de energia autônoma e renovável [3, 19]. Além disso, pode ser produzido a partir de uma grande variedade de plantas oleaginosas e gorduras animais, cuja

escolha depende muito da vocação agropecuária regional. As matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres também podem ser empregadas na produção de biodiesel. Por exemplo, o óleo de fritura utilizado em cocções de alimentos pode ser aproveitado para a produção de biodiesel evitando o descarte e a poluição de recursos hídricos. Somando-se a isto, o conseqüente desenvolvimento de uma nova estrutura agrícola pode-se incrementar a economia rural e contribuir para a fixação do homem no campo. De forma similar à produção do bioetanol da cana-de-açúcar, na produção do biodiesel existe a possibilidade da utilização dos coprodutos agrícolas, os quais agregam maior valor à cadeia produtiva [16, 19, 31].

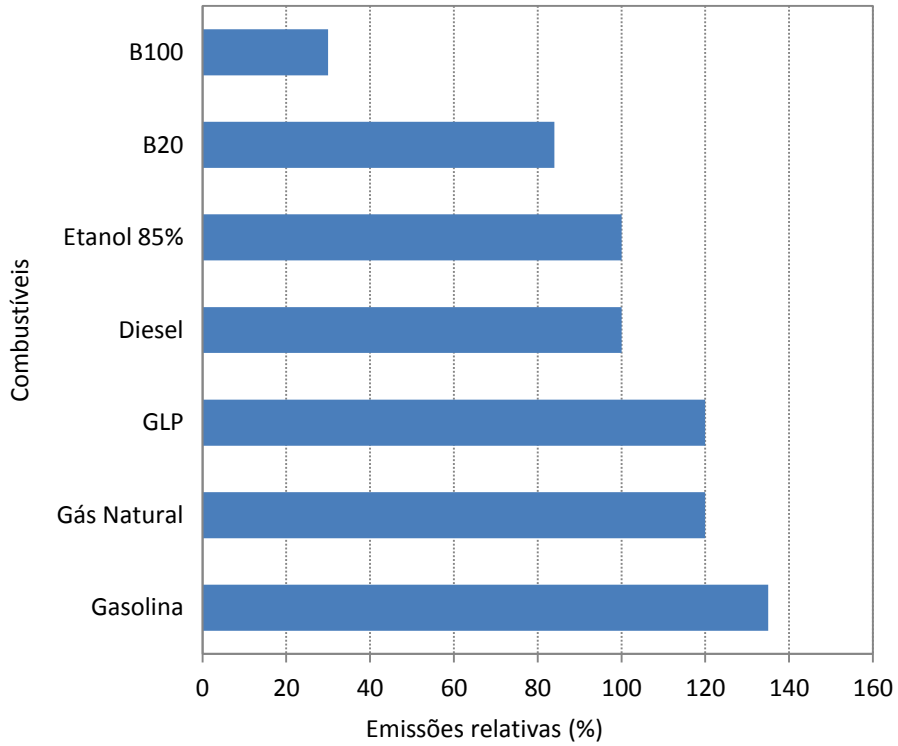


Figura 1. Emissões relativas de gases do efeito estufa [Adaptado de 30].

As principais rotas que transformam óleos e gorduras, vegetais ou animais, em compostos que possam ser usados como biocombustíveis são a transesterificação, a esterificação e o craqueamento. Estas rotas de produção de biocombustíveis estão ilustradas na Figura 2. De forma geral, o processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras e ácidos graxos, mostrado de forma genérica nas reações (i) e (ii), ocorre a temperaturas elevadas (> 350°C), na presença ou ausência de catalisador. Os produtos obtidos no craqueamento

são uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água [1, 2, 7, 17, 18, 20, 23, 43].

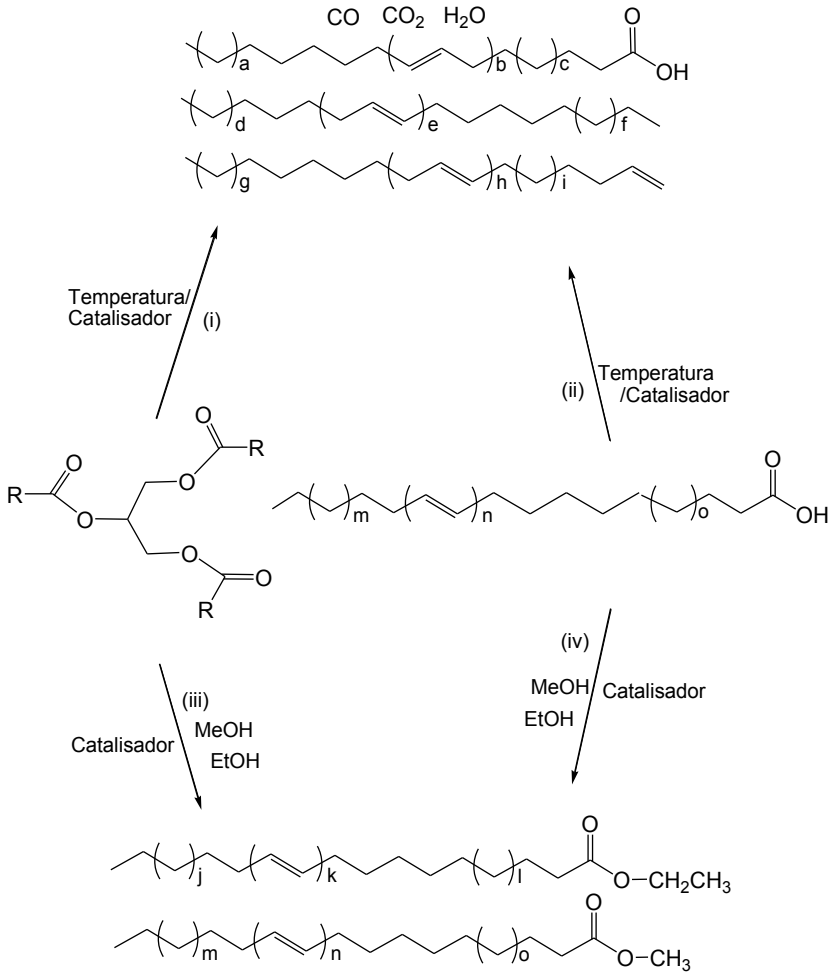


Figura 2. Rotas de obtenção de combustíveis líquidos: craqueamento (i) e (ii), transesterificação (iii) e esterificação (iv) [7].

A segunda rota para transformar triglicerídeos (TG) em combustível é a transesterificação (iii), que envolve a reação destes com álcoois de cadeia curta em presença de um catalisador, dando origem a ésteres alquílicos de ácidos graxos. Outra rota é a esterificação (iv), na qual um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta, com ou sem a presença de catalisador, também dando origem a ésteres de ácidos graxos [7]. Partindo destas três rotas apresentadas, existem diferentes processos que podem ser aplicados para sintetizar o biodiesel: (1) a transesterificação catalisada por base; (2) a

transesterificação catalisada por ácido [6, 32, 33]; (3) pré-esterificação dos ácidos graxos livres (AGL) integrada com transesterificação catalisada por base [23, 28, 34, 35, 36, 37, 38, 85, 97, 39]; (4) transesterificação e esterificação catalisada por enzimas [40, 41], (5) hidrólise e esterificação catalisada por ácido [42]; (6) craqueamento térmico ou catalítico [1, 2, 7, 17, 18, 20, 43], (7) transesterificação com álcool supercrítico [44], (8) microondas [45, 46], (9) ultrassom [47, 48, 49] e (10) rádio frequência [50].

Nas próximas seções estão apresentados com mais detalhes estudos sobre as reações de transesterificação e esterificação, assim como os tipos de catalisadores que podem ser empregados nestas reações objetivando a síntese de biodiesel, uma vez que a transesterificação é a rota mais utilizada para a produção de biodiesel.

3.2. A transesterificação

Atualmente, o biodiesel é produzido em sua maior parte, através da transesterificação de triglicerídeos (TG) de óleos comestíveis refinados. A transesterificação é a reação que ocorre entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (geralmente, um ácido ou uma base forte), produzindo uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina (Figura 3). A transesterificação é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, na qual diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como espécies intermediárias [1, 2, 3, 13, 16, 17, 18].

Como pode ser observado na Figura 3, a estequiometria da reação global da transesterificação requer um mol de triglicerídeo e três moles de álcool. Esta reação é reversível e tende a um equilíbrio após um determinado tempo. Portanto, um excesso de álcool geralmente é empregado para deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos promovendo, por conseqüência, um aumento no rendimento dos ésteres formados. A mistura destes ésteres de ácidos graxos obtida é denominada biodiesel. O glicerol gerado nesta reação é um coproduto de importância econômica e industrial [6, 7, 12, 16, 41, 51].

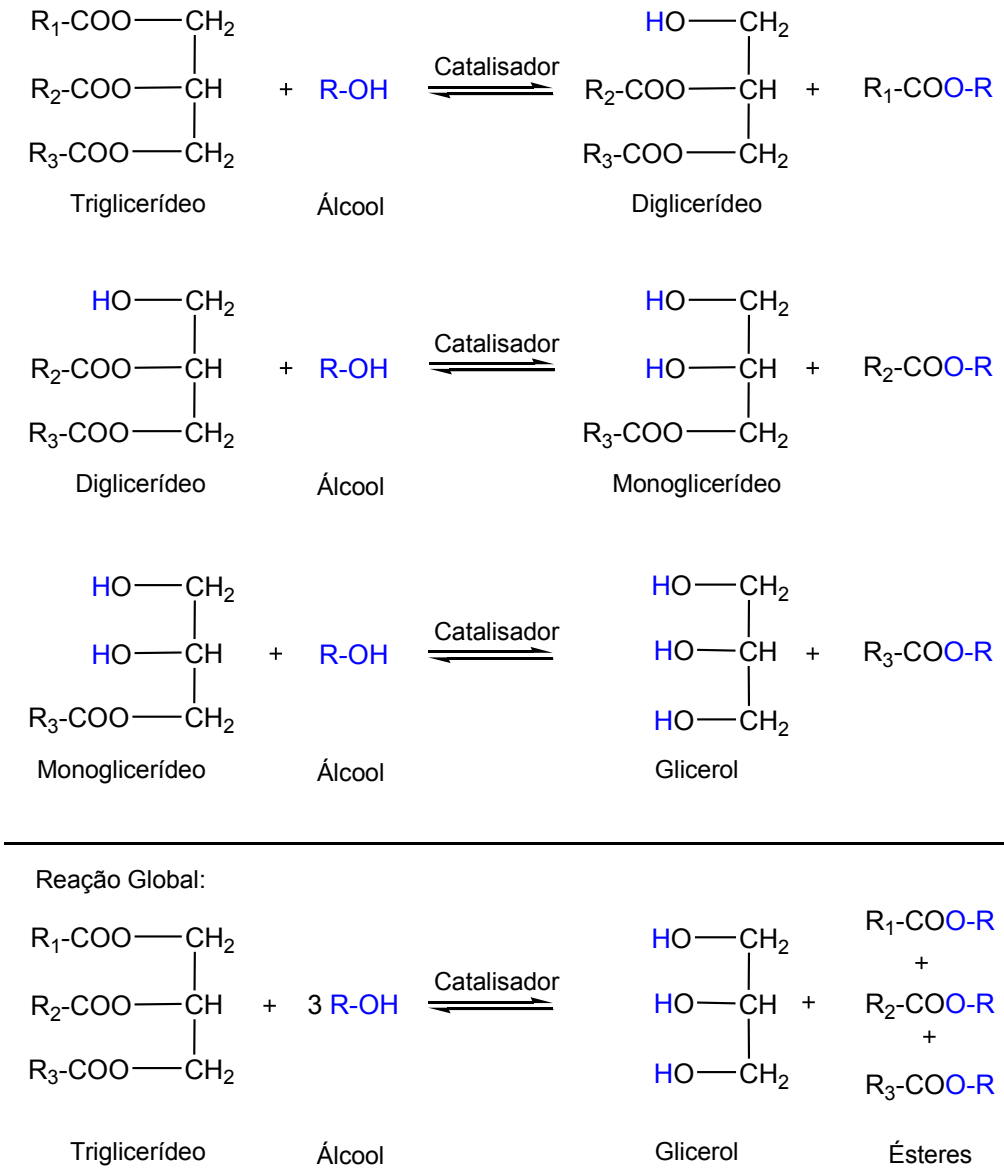


Figura 3. Etapas da Reação de Transesterificação de glicerídeos [28].

O rendimento, a conversão e a pureza obtidos na síntese de biodiesel por meio da transesterificação, são diretamente afetados por fatores como o tipo de catalisador empregado (alcalino ou ácido), a razão molar álcool:triglicerídeo, temperatura, grau de refino do óleo ou gordura (principalmente presença de água) e teor de AGL [19].

No processo de transesterificação catalisado por ácidos de Brønsted emprega-se, preferencialmente, os ácidos sulfúrico e sulfônico, mas há relatos na literatura sobre o emprego de ácido clorídrico e fosfórico [16, 17, 20, 51]. Estes catalisadores dão altos rendimentos em biodiesel e não são suscetíveis à presença de AGL. Contudo, a transesterificação catalisada por ácidos

homogêneos requerem, normalmente, temperaturas elevadas (> 100 °C) e longos tempos de reação (> 3 h) para alcançar conversão completa.

Por exemplo, pesquisadores demonstraram que a metanólise do óleo de soja (OS) na presença de H_2SO_4 (1%, mol/mol), com uma razão molar 30:1 (álcool:OS) e 65 °C, levou 50 h para alcançar a completa conversão do óleo vegetal (>99%). A butanólise (a 117 °C) e a etanólise (78 °C), usando as mesmas quantidades de catalisador e álcool, levaram 3 h e 18 h respectivamente [2, 17].

A razão molar álcool:triglicerídeo é um dos principais fatores que influenciam a transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação dos produtos. Por outro lado, o excesso alcoólico dificulta a recuperação do glicerol formado, de modo que a razão molar álcool:triglicerídeo nas reações de transesterificação tem sido estabelecida experimentalmente, considerando cada processo individualmente [2].

Na Figura 4 apresenta-se o mecanismo da transesterificação de um triglicerídeo catalisada por ácido. A etapa chave é a protonação do oxigênio da carbonila (i) que aumenta a eletrofilicidade do átomo de carbono adjacente, tornando-o mais suscetível ao ataque núcleofílico do álcool (ii). Após a formação do tetraedro intermediário segue-se a eliminação do éster metílico (iii). A formação de uma espécie mais eletrófila também ocorre com catalisadores ácidos de Lewis homogêneos e heterogêneos, através da coordenação do átomo de oxigênio da carbonila ao centro do ácido de Lewis. Neste caso, a etapa determinante da velocidade depende da força dos sítios ácidos, onde os sítios ácidos fortes podem inibir a dessorção do produto [2, 28, 52]. De acordo com este mecanismo, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion (b) com uma possível água presente no meio reacional. Isto sugere que uma transesterificação catalisada por ácido deve ser realizada na ausência de água, de maneira a impedir uma formação competitiva de ácidos carboxílicos que reduzem os rendimentos em ésteres.

A transesterificação catalisada por ácidos homogêneos não é tão comum quanto aquela catalisada por bases homogêneas. Uma das principais razões é que a taxa de reação da catálise ácida é cerca de 4000 vezes mais lenta que a taxa da catálise básica [17, 19, 28].

Do ponto de vista cinético, três regimes podem ser identificados no

processo de reação global de transesterificação de triglicerídeos, utilizando um ácido como catalisador. Inicialmente, a reação é caracterizada por um regime controlado de transferência de massa resultante da baixa miscibilidade entre o catalisador e os reagentes: a fase óleo apolar e a fase metanol-ácido polar. Conforme a reação avança, uma parcela dos produtos éster e glicerol é produzida e ambos atuam como um agente emulsionante. Assim inicia-se um regime controlado cineticamente, caracterizado por um súbito aumento na formação de produtos. Finalmente, uma vez alcançado o equilíbrio termodinâmico o último regime é atingido, perto da conclusão da reação. Neste caso, uma grande razão molar álcool:óleo seria necessária para obter velocidades de reação aceitáveis. Deste modo, as reações avançam segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, enquanto que as reações reversíveis apresentam uma cinética de segunda ordem [30].

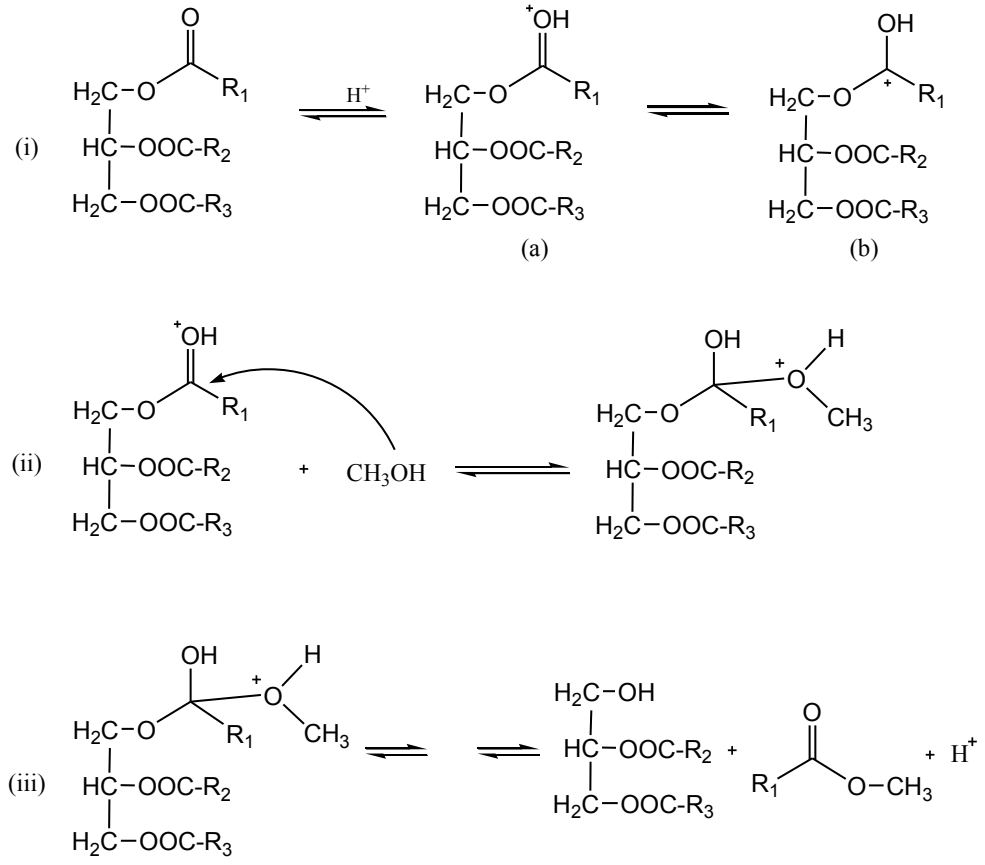


Figura 4. Mecanismo de reação catalisada por ácido homogêneo para a transesterificação de triglicerídeos [2, 28].

O aumento da temperatura também tem um papel importante neste tipo de sistema reacional. Por exemplo, na butanólise dos triglicerídeos do OS a conversão completa requer 20 h a 77 °C, enquanto que a 117 °C são necessárias 3h para alcançar os mesmos níveis de conversão. Em condições mais enérgicas, tais como 240 °C (a 70 bar), utilizando 1,7% de H_2SO_4 (m/m), conversões maiores que 90% foram alcançadas em apenas 15 min [28]. Por outro lado, altas temperaturas e elevadas razões molares de metanol:OS implicam em pressões altas e, consequentemente, custos elevados de construção de plantas.

Uma vantagem do uso de ácidos é que eles podem catalisar simultaneamente a esterificação e a transesterificação e, por esse motivo, eles podem produzir biodiesel diretamente a partir de óleos e gorduras de baixo valor comercial [28, 51, 52]. Matérias-primas como: óleos virgens não-refinados, óleos e gorduras residuais (OGR), sebo animal, graxa amarela e graxa marrom normalmente apresentam teores elevados de AGL. Matérias-primas deste tipo podem ser facilmente transformadas em biodiesel sob condições mais drásticas de temperatura e pressão. Entretanto, reações secundárias, tais como a eterificação do álcool, também podem ocorrer [28].

As reações de transesterificação de triglicerídeos catalisadas por base são mais rápidas que as reações catalisadas por ácidos [28]. A transesterificação alcalina resulta em altos rendimentos em ésteres sob condições mais brandas de reação, quando comparadas ao uso de catalisadores ácidos. Por esta razão, junto ao fato de que os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os compostos ácidos, os processos industriais geralmente empregam catalisadores básicos, como alcóxidos de metais alcalinos (CH_3ONa, CH_3OK), hidróxidos (NaOH, KOH), bem como carbonatos (Na_2CO_3 e K_2CO_3). Destes, o CH_3ONa é o composto mais ativo, mais caro e mais amplamente utilizado, com mais de 60% das plantas industriais utilizando este tipo de catalisador [1, 2, 16, 17, 18, 20, 51, 53].

Apesar das etapas da transesterificação de glicerídeos serem as mesmas para as catálises ácida e básica (Figura 3), o mecanismo da catálise ácida (Figura 4) é diferente daquele da catálise básica, conforme apresentado na Figura 5. Em contraste com a catálise ácida, a catálise básica tem uma rota mais direta. Inicialmente, a reação da base com o álcool, produz um alcóxido

(i). O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (ii), dos quais o éster metílico e o ânion correspondente do diglicerídeo são formados (iii). Após desprotonar (iv), o catalisador fica pronto para reagir com uma nova molécula de metanol, iniciando um novo ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelos mesmos mecanismos formando, ao final, uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol [1, 2, 12, 28]. Portanto, esta diferença fundamental que é a formação de uma espécie mais eletrofílica frente à formação de uma espécie nucleofílica forte é, em última análise, a responsável pela diferença das atividades observadas em ambos os catalisadores.

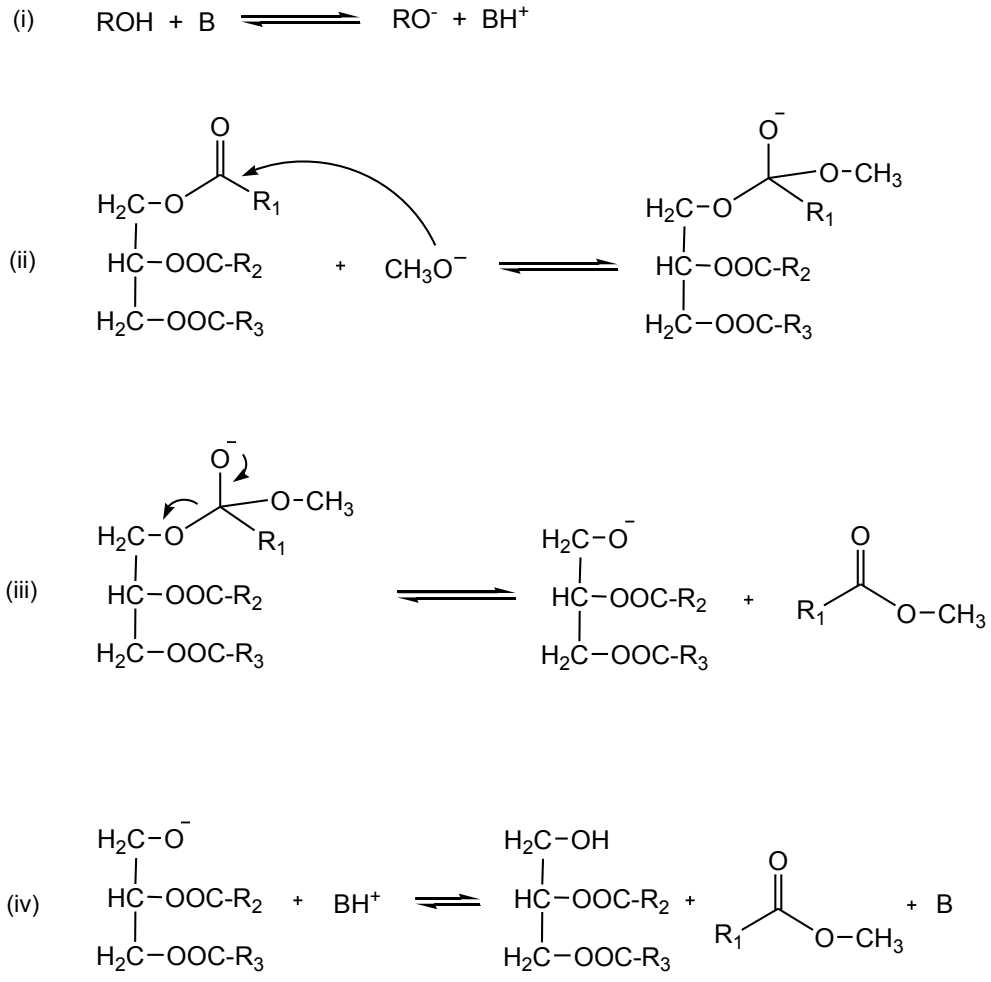
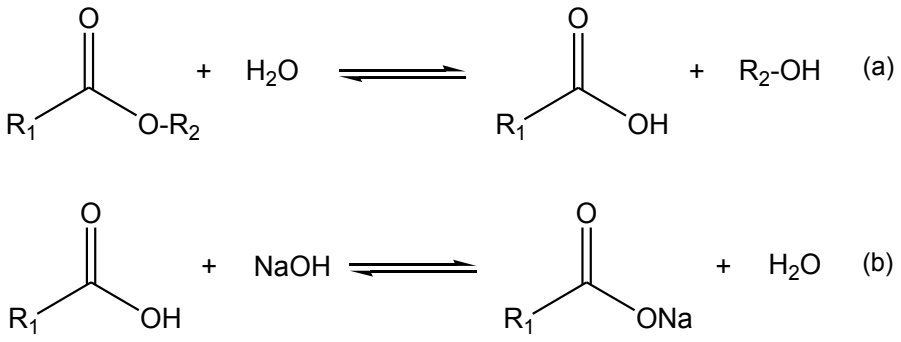


Figura 5. Mecanismo de reação catalisada por base homogênea para a transesterificação de triglicerídeos [2, 28].

Os alcóxidos de metais alcalinos são os catalisadores mais ativos e dão altos rendimentos (>98%) em pequenos tempos de reação (0,5 h) mesmo se eles forem usados em pequenas concentrações molares (0,5 %). Hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que os alcóxidos, porém são menos ativos. Contudo, eles são uma boa alternativa porque eles dão os mesmos altos rendimentos em ésteres alquílicos de ácidos graxos somente pelo aumento da concentração molar do catalisador para 1 ou 2% [16, 19, 20].

Quando catalisadores alcalinos (alcóxidos ou hidróxidos) são usados é necessário que o meio reacional esteja livre de água. Como pode ser visto nas reações da Figura 6, a presença de água no sistema catalítico implica na hidrólise de um éster que esteja presente no meio (a) e consequente formação de sabão (b). De acordo com a Figura 6, ainda que um determinado sistema reacional álcool:óleo esteja livre de água, pode ser que alguma água seja formada no sistema pela reação do hidróxido com algum ácido graxo livre presente no sistema reacional. Estas reações paralelas indesejadas de hidrólise (a) e saponificação (b) reduzem o rendimento em ésteres e dificultam consideravelmente a decantação e separação do glicerol devido à formação de emulsão [2, 17, 18].



R_1 = Cadeia carbônica do ácido graxo
R_2 = Grupo alquil do álcool

Figura 6. Reações paralelas indesejáveis na transesterificação para obtenção de biodiesel: (a) Hidrólise de ésteres de ácidos graxos e (b) Saponificação de ácidos graxos [2, 28].

Quando o CH_3ONa ou o NaOH são usados como catalisadores, o sódio é recuperado após a reação de transesterificação, como glicerato de sódio, metilato de sódio e sabões de sódio na fase de glicerol. Uma etapa de neutralização com solução ácida (por exemplo, com HCl, H_3CCOOH ou H_2SO_4) é necessária para neutralizar estes catalisadores. Nesse caso, o glicerol é obtido na forma de uma solução aquosa contendo cloreto, acetato ou sulfato de sódio. Dependendo do processo empregado, a pureza final do glicerol obtido estará entre 80 e 95%. Sabões de sódio são solúveis na fase glicerol e devem ser isolados após a neutralização, por decantação, na forma de ácidos graxos. A perda de ésteres que são convertidos em ácidos graxos é de aproximadamente 1% [25].

A exigência de uma matéria-prima com alto grau de refino é um dos gargalos no processo de produção de biodiesel através da transesterificação alcalina homogênea. Parâmetros como o baixo teor de AGL (< 0,5%, m/m) e a ausência de água (< 0,01%, m/m) são as condições essenciais que os óleos e gorduras devem apresentar para que sejam empregados na produção deste biocombustível. Porém, matérias-primas graxas refinadas têm alto custo.

Paralelamente, o álcool e o catalisador empregados na produção de biodiesel devem igualmente cumprir com especificações rigorosas, ou seja, eles têm que ser essencialmente anidros. Caso contrário, os problemas causados pela hidrólise de ésteres e produção de sabão (Figura 6), que implicam no maior consumo de catalisador, formação de emulsão e aumento da viscosidade do meio reacional, aumentam consideravelmente os custos de separação dos produtos da reação. Estes fatores dificultam a produção de biodiesel em escala comercial [1, 2, 3, 16, 17, 19, 31, 44, 51].

Uma forma de contornar os problemas causados pela umidade e presença de AGL nas matérias-primas e os impactos causados no custo final do biocombustível seria o emprego da rota da esterificação na síntese de biodiesel. Uma revisão sobre esta rota tecnológica será apresentada na seção 3.3.

3.3. A esterificação

Atualmente, os custos de produção do biodiesel são maiores que os do petrodiesel. No entanto, é extremamente importante notar que o principal fator que afeta o custo do biocombustível não é o processo, mas o custo da matéria-prima. A matéria-prima graxa pode representar até 85% do custo final do biodiesel.

O uso de óleos comestíveis na produção de biodiesel como, por exemplo, o óleo de soja, de palma e de colza é objeto de contínuo ataque dos meios de comunicação, ambientalistas e de alguns políticos. Do ponto de vista ambiental, uma crescente demanda por óleo de palma está estimulando a destruição das florestas da Ásia. O mesmo ocorre com a soja no Brasil, nos estados do Paraná e Mato Grosso e Goiás. Ao óleo da colza, oleaginosa amplamente cultivada na Europa, associa-se a questão da redução da biodiversidade [13, 20].

Por estas razões, pesquisas de todo o mundo têm sido focadas na utilização de matérias-primas alternativas, de baixo custo, que incluem óleos residuais, gorduras de origem animal e matérias-primas graxas originadas de esgotos e efluentes municipais que, normalmente, possuem uma alta concentração de AGL.

Se o óleo ou a gordura contêm quantidades significantes de AGL então são necessárias etapas adicionais para que seja possível a transformação destas matérias-primas em biodiesel. Por exemplo, os óleos de fritura normalmente contêm de 2 a 7% de AGL (m/m). Já as gorduras animais contêm de 5 a 30% de AGL. Algumas matérias-primas graxas de baixa qualidade podem alcançar até 100% de AGL [19, 20]. Quando um catalisador alcalino é adicionado a estas matérias-primas, os ácidos graxos livres reagem com o catalisador para formar sabão e água (Figura 6). Como visto na seção anterior, a transformação de óleos e gorduras pode ainda ser catalisada por um álcali se a matéria-prima graxa possuir no máximo 0,5% de AGL. Entretanto, uma massa adicional de catalisador deve ser adicionada para compensar o catalisador alcalino consumido na saponificação. Quando o nível de AGL está

acima de 5% os sabões produzidos no meio reacional inibem a separação entre ésteres e glicerol, formando uma emulsão na etapa de lavagem com água.

Para estes casos, um catalisador ácido pode ser usado para converter os AGL a ésteres alquílicos, como está apresentado na Figura 7. A reação que ocorre entre o ácido graxo e o álcool produzindo éster e água é denominada esterificação. A esterificação, assim como a transesterificação, é uma reação reversível. Para obter altos rendimentos em ésteres é necessário que a água formada durante o processo seja removida do meio, para que o equilíbrio da reação se desloque no sentido dos produtos. A catálise ácida pode ser empregada para produzir biodiesel a partir de matérias-primas com altos teores de AGL [4, 7, 19, 20, 51, 52, 54, 55, 56] já que neste sistema catalítico formado ocorrerão, paralelamente, a esterificação dos ácidos graxos e a transesterificação dos glicerídeos que compõem os óleos e gorduras (Figura 3).

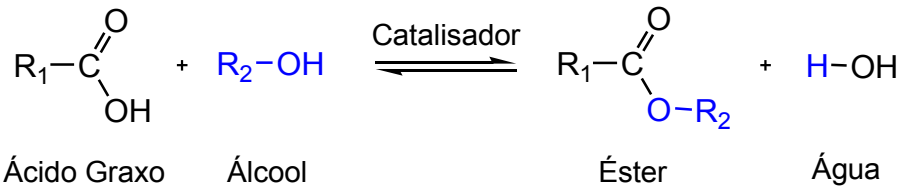


Figura 7. Reação de Esterificação [19].

Apesar da transesterificação ácida apresentar uma taxa de reação bastante lenta quando comparada à taxa de reação da transesterificação alcalina (seção 3.2), pesquisas têm mostrado que a produção de biodiesel catalisada por ácido pode competir economicamente com o processo catalisado por base usando óleos refinados, principalmente quando o primeiro usa matérias-primas de baixo custo [3, 4, 28]. Por exemplo, a esterificação pode ser usada como um pré-tratamento para reduzir o teor de AGL contidos em matérias-primas ácidas a níveis adequados e, em seguida, o óleo ou a gordura pode ser submetido a uma transesterificação alcalina para converter os triglicerídeos em ésteres alquílicos em um menor tempo reacional [3, 4, 23, 34]. Como a esterificação produz água (Figura 7), ao final desta reação a mesma deve ser removida do sistema reacional, pois a presença de água pode

prejudicar a etapa seguinte (transesterificação alcalina), hidrolisando os ésteres formados e saponificando os ácidos graxos, resultando em baixas conversões em ésteres.

Apesar da esterificação ácida ser amplamente estudada e conhecida, faz-se necessária a contínua investigação das particularidades dessa reação quando se emprega novas e diferentes matérias-primas, álcoois e catalisadores, de modo que, estudadas as condições reacionais para um determinado sistema, a reação possa ser realizada de forma otimizada.

Alternativamente à catálise homogênea, pode-se empregar a catálise heterogênea para produção de biodiesel. Na seção 3.4 apresenta-se uma revisão acerca do emprego de catalisadores heterogêneos básicos e ácidos na síntese de biodiesel. Nesta revisão estão incluídos sistemas reacionais que empregam diversos tipos de matérias-primas. As rotas estudadas incluem a transesterificação dos glicerídeos e a esterificação dos ácidos graxos. Além disso, são apresentados catalisadores empregados para catalisar ambas as rotas simultaneamente.

3.4. Catalisadores heterogêneos para a transesterificação e esterificação

O emprego da catálise homogênea na produção de biodiesel apresenta bons rendimentos de produção. Contudo, existem desvantagens inerentes ao uso desta rota como, por exemplo, o grande gasto energético, dificuldades em separar o glicerol e dificuldades em remover o catalisador após o processo catalítico. [18]. Ou seja, na catálise homogênea só se chega a um biodiesel e glicerol puro, que podem ser usados dentro de padrões estabelecidos, depois de muitos estágios operacionais. É importante salientar que boa parte dos processos catalíticos na indústria química emprega catalisadores heterogêneos devido a consideráveis vantagens frente aos catalisadores homogêneos. Essas vantagens incluem a menor contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador e a diminuição de problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Entretanto, o desempenho dos catalisadores

heterogêneos na produção de biodiesel é ainda desfavorável quando comparado aos catalisadores homogêneos. As taxas de reação são mais lentas, devido a problemas de difusão, uma vez que os componentes do sistema reacional formam um sistema trifásico (óleo/álcool/catalisador) [16, 18, 33].

A vantagem no caso do biodiesel, por exemplo, seria a viabilização de um processo contínuo de produção, minimizando os custos de separação e purificação, já que o biodiesel produzido com catalisadores heterogêneos não necessita de uma etapa de neutralização como ocorre na catálise homogênea. Dependendo do tipo de catalisador, existe a possibilidade de realizar a conversão da matéria-prima em uma única etapa, transesterificando os glicerídeos e esterificando os AGL simultaneamente. Além disto, pode-se obter um ganho ambiental através da redução de efluentes aquosos alcalinos gerados no processo de remoção do catalisador dissolvido, sabões, álcool e resíduos inorgânicos. Catalisadores heterogêneos são frequentemente ativos para álcoois de cadeias longas e também atingem conversões maiores que 95%. Estes importantes aspectos citados podem suplantar as desvantagens associadas ao uso de catalisadores heterogêneos como, por exemplo, longos tempos, altas temperaturas e altas pressões reacionais e a necessidade de uma agitação bastante enérgica para induzir o contato entre as fases dos reagentes e o catalisador [6, 16, 20, 31, 33, 34, 40, 52].

Neste contexto, os catalisadores básicos e ácidos sólidos com características de ação heterogênea como, por exemplo, as argilas, zeólitas, resinas de troca iônica, e óxidos metálicos, têm sido largamente pesquisados e reportados nos últimos anos [6]. Alguns dos resultados reportados na literatura serão apresentados nas seções 3.4.1 e 3.4.2, a seguir.

3.4.1. Catalisadores básicos heterogêneos

Segundo pesquisas recentes, catalisadores básicos heterogêneos têm mostrado alto potencial de uso na transesterificação para a síntese de biodiesel. Os catalisadores básicos heterogêneos também fornecem elevados

rendimentos quando o sistema reacional é submetido a condições mais extremas de temperatura (> 200°C) e pressão, embora existam umas poucas exceções, como é o caso do uso do metóxido de cálcio e o uso de alquilguanidinas suportadas em polímero orgânico [20]. Entretanto, existem pontos a serem investigados para que alguns deles possam ser empregados na produção industrial do biodiesel de forma viável.

Os óxidos metálicos são o grupo de catalisadores básicos heterogêneos mais amplamente estudados. Entre eles os mais estudados são o óxido de cálcio, o óxido de magnésio, o óxido de estrôncio, óxidos mistos e as hidrotalcitas (Tabela 3).

O óxido de cálcio é o catalisador básico sólido mais largamente estudado e apresenta diversas vantagens como alta atividade, longo tempo de vida e requer condições moderadas de reação [57, 58, 59, 60].

Um aumento do caráter básico do catalisador pode ser conseguido através da adição de um elemento metálico em sua superfície. Isto pode implicar em um aumento do rendimento em biodiesel [61, 62, 63, 64]

Óxidos mistos também foram avaliados como catalisadores básicos heterogêneos para a transesterificação metílica e etílica de diversas fontes de triglicerídeos [65, 66, 67, 68, 69, 70]

As hidrotalcitas também têm sido investigadas como catalisadores para a transesterificação por apresentar forte caráter básico em sua superfície, alta área superficial e grande volume de poros. Apesar de trabalhos reportarem bons rendimentos em biodiesel [71, 72, 73], elevadas conversões podem ser obtidas empregando-se temperatura mais elevadas ou aumentando a basicidade da superfície da hidrotalcita [74, 75].

A literatura também reporta o emprego de dolomita na transesterificação metílica do óleo de palmiste e canola com altos rendimentos obtidos. Porém, estes mesmos estudos concluíram que a dolomita precisava ser calcinada antes do uso no sistema reacional [76, 77].

Outros catalisadores básicos heterogêneos também foram investigados para a metanólise de diversas fontes de triglicerídeos com altos rendimentos e conversões alcançados. Entre eles estão o silicato de sódio [78], o oxido de estrôncio [79] e materiais microporosos como, por exemplo o ETS-10 (Na,K)

[6].

De uma forma geral, os catalisadores básicos heterogêneos, em relação aos catalisadores básicos homogêneos, necessitam de condições mais enérgicas de reação (por exemplo, maiores temperaturas, uso de ultrassom [57] e microondas [63]), maiores razões molares álcool:óleo, maiores concentrações de catalisador e maiores tempos reacionais para alcançar o equilíbrio reacional.

Os problemas mais reportados na literatura relacionados à transesterificação de glicerídeos são que alguns destes catalisadores investigados frequentemente apresentam problemas de desativação [6], lixiviação [63, 65], são sensíveis à presença de AGL e água [67, 69], precisam de pré-tratamento (calcinação) antes e depois da reação (reuso) [71, 74]. Para alcançar os mesmos altos rendimentos que os catalisadores básicos homogêneos, alguns trabalhos citam o uso de co-solventes (hexano, ciclo-hexano e THF) no sistema reacional [57, 62, 75].

Contudo, a maior desvantagem apresentada pelos catalisadores básicos heterogêneos é com relação às matérias-primas com alto teor de AGL, porque durante a conversão dos triglicerídeos pode ocorrer a formação sabões. Desse modo, se este tipo de catalisador for empregado, então a matéria-prima graxa deve ser pré-tratada para que o teor de AGL seja diminuído. Uma alternativa é o uso de um processo catalítico com duas etapas: a primeira etapa é a conversão dos AGL em ésteres através do uso de um catalisador ácido e a segunda etapa é a conversão dos triglicerídeos em ésteres através do emprego do catalisador básico heterogêneo [23, 28, 34, 67, 69].

Uma questão que deve ser estudada em maiores detalhes para muitos catalisadores básicos sólidos que apresentam boa atividade catalítica é se eles realmente atuam através de mecanismo catalítico heterogêneo ou não, determinando o quanto são solúveis no meio reacional [63, 70, 79] . É possível afirmar, que alguns deles, assim como acontece com alguns catalisadores sólidos ácidos, perdem atividade por lixiviação. Isto pode ocorrer devido a algum grau de solubilidade do catalisador no álcool ou na glicerina. Desta forma, pode ocorrer uma contribuição parcial à reação de transesterificação, promovida por mecanismo catalítico homogêneo. Neste caso, a etapa de separação do catalisador residual a partir dos produtos finais da reação

(biodiesel e glicerina), volta a ser uma preocupação para a aplicação industrial destes catalisadores frente ao uso de catalisadores homogêneos básicos na síntese de biodiesel [65].

Foi observado que na maior parte dos trabalhos, não se apresenta detalhes da possível presença e remoção destes catalisadores residuais devido ao processo de lixiviação. Além disso, poucos autores declararam que os catalisadores sólidos investigados são realmente heterogêneos. A Tabela 3 apresenta as condições ótimas de reação para alguns catalisadores básicos sólidos encontrados na literatura.

Tabela 3. Catalisadores básicos heterogêneos para a produção de biodiesel. (continua)

Catalisador	Fonte	Condições ótimas de reação	Rendimento em Biodiesel	Ref.
CaO	Canola	T = 65ºC; t = 2,5 h Metanol:óleo = 4,5:1 C = 15% (mol/mol)	93 %	[57]
CaO	Palma	T = 60 ºC; t = 2 h Metanol:óleo = 18:1 C = 10 % (m/m)	> 90 %	[58]
CaO	Girassol	T = 80 ºC; t = 5,5 h Metanol:óleo = 6:1 C = 1% (m/m)	91 %	[59]
CaO	Soja	T = 62 ºC; t = 1 h Metanol:óleo = 10:1 C = 6 % (m/m)	89 %	[60]
KNO_3/CaO	Canola	T = 65 ºC; t = 3 h Metanol:óleo = 6:1 C = 1 % (m/m)	98 % [a]	[61]
Na/NaOH/Al_2O_3	Soja	T = 60 ºC; t = 2 h Metanol:óleo = 9:1 C = 2,1% (m/m)	87 %	[62]
KOH/Al_2O_3	Mamona	T = 60 ºC; t = 1 h Metanol:óleo = 6:1 C = 10 % (m/m)	>95 % [a]	[63]
Cs/SBA-15	Canola	T = 135 ºC; t = 5 h Metanol:óleo = 40:1 C ≈ 0,8 % (m/m)	25 %	[64]
CaMgO CaZnO	Jatropha curcas	T = 65 ºC; t = 6 h Metanol:óleo = 15:1 C = 4 % (m/m)	> 80% [a]	[65]
CaO/SiO_2	Soja	T = 60 ºC; t = 8 h Metanol:óleo = 16:1 C = 5 % (m/m)	95 % [a]	[66]
CaO/Zeolita NaY	Soja	T = 65 ºC; t = 5 h Metanol:óleo = 12:1 C = 3 % (m/m)	95 %	[67]
$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$/CaO	Canola	T = 65 ºC; t = 3 h Metanol:óleo = 15:1 C = 6 % (m/m)	94 %	[68]
ZnO-Al_2O_3	Canola	T = 230 ºC; t = ND Metanol:óleo = ND C = ND	> 98 % [a]	[25]
$ZnAl_2O_4$	Óleo residual de fritura	T = 150 ºC; t = 2 h Metanol:óleo = 35:1 C = 10 % (m/m)	> 95 %	[80]

Tabela 3. Catalisadores básicos heterogêneos para a produção de biodiesel. (conclusão)

Catalisador	Fonte	Condições ótimas de reação	Rendimento em Biodiesel	Ref.
CaO-ZnO	Girassol	T = 78 ºC; t = 3 h Etanol:óleo = 20:1 C = 3 % (m/m)	98 %	[69]
$CaMnO_x$	Banha suína	T = 50 ºC; t = 8 h Metanol:óleo = 18:1 C = 3 % (m/m)	93 %	[70]
Hidrotalcitas	Soja	T = 65 ºC; t = 9 h Metanol:óleo = 15:1 C = 7,5 % (m/m)	66 % [a]	[71]
Hidrotalcita MgO	Canola	T = 65 ºC; t = 22 h Metanol:óleo = 75:1 C = 10 % (m/m)	69 % [a] 34 % [a]	[72]
Hidrotalcitas	Tributirato de glicerila	T = 60 ºC; t = 3 h Metanol:óleo = 3,3:1 C = 1,5 % (m/m)	75% [a]	[73]
Hidrotalcitas	Soja	T = 200 ºC; t = 1 h Metanol:óleo = 12:1 C = 5 % (m/m)	96 %	[74]
KF/Ca-Al Hidrotalcita	Palma	T = 65 ºC; t = 5 h Metanol:óleo = 12:1 C = 5 % (m/m)	98 %	[75]
Dolomita	Palmiste	T = 60 ºC; t = 3 h Metanol:óleo = 30:1 C = 6 % (m/m)	98 %	[76]
Dolomita	Canola	T = 68 ºC; t = 3 h Metanol:óleo = 6:1 C = 3 % (m/m)	92 %	[77]
Silicato de sódio	Soja	T = 60 ºC; t = 1 h Metanol:óleo = 7,5:1 C = 3 % (m/m)	100 %	[78]
SrO	Babaçu	T = 65 ºC; t = 1 h Metanol:óleo = 6:1 C = 1 % (m/m)	97 % [a]	[79]
ETS-10 (Na,K)	Triacetina	T = 60 ºC; t = 8 h Metanol:óleo = 6:1 C = 2 % (m/m)	99 % [a]	[6]

[a]Apresentado pelos autores como conversão; ND = Não disponível; T = temperatura; t = tempo; C = concentração do catalisador; MC = Massa de catalisador

3.4.2. Catalisadores ácidos heterogêneos

A principal vantagem relacionada ao emprego de catalisadores ácidos heterogêneos para síntese de biodiesel é que eles não são suscetíveis à presença dos ácidos graxos livres da matéria-prima graxa. Além disso, estes catalisadores são capazes de catalisar a conversão de glicerídeos e de ácidos graxos simultaneamente [17, 19]. Portanto, o emprego dos catalisadores ácidos

heterogêneos na produção de biodiesel pode ser vantajoso porque as matérias-primas mais baratas (por exemplo, gorduras animais, óleos e gorduras residuais e óleos não comestíveis), geralmente, apresentam elevado teor de AGL.

Diversos tipos de catalisadores ácidos heterogêneos têm sido estudados objetivando a produção de biodiesel pela transesterificação e esterificação. Entre eles estão os óxidos metálicos, as argilas, os materiais porosos, as resinas poliméricas e alguns complexos metálicos, que serão apresentados a seguir.

Os óxidos metálicos são as substâncias mais estudadas. Dentre eles podemos citar o óxido de zircônio, tungstênio, estanho e nióbio. Destes óxidos metálicos, o óxido de zircônio é o mais estudado como catalisador ácido sólido para as reações de transesterificação e esterificação. Estudos reportam o uso do óxido de zircônio sulfatado [29, 81, 82], assim como o emprego de composições do oxido de zircônio com outras substâncias formando óxidos mistos [55, 83, 84, 85].

Os usos de argilas como a haloisita e a esmectita têm sido reportados em trabalhos científicos [95]. As argilas esmectitas têm sido investigadas na obtenção de biodiesel a partir da transesterificação e esterificação de diversas fontes. [86, 87, 88, 89, 93]. Estudos também reportam que estas esmectitas têm sido impregnadas com diferentes espécies químicas [90, 91, 92, 93, 94].

Suportes ácidos como a alumina e a sílica são ativados com um ácido mineral e empregados para obtenção de biodiesel [63, 96]. Mas também são usados como suporte para diversos óxidos metálicos que são ativos na transesterificação e esterificação, como os óxidos de zircônio, molibdênio, manganês, estanho [7, 97, 98, 99, 100] e moléculas orgânicas ácidas [101].

Substâncias conhecidas como heteropoliácidos têm sido suportadas em óxidos e materiais porosos como o MCM-41 [102, 103]. Além de suportarem heteropoliácidos, materiais de grande área superficial e volume de poros, têm sido utilizados com resultados promissores [104, 105, 106].

Resinas poliméricas com características ácidas e complexos metálicos foram testados [6, 107, 108]

De forma semelhante aos catalisadores básicos heterogêneos, os

catalisadores ácidos heterogêneos, geralmente, necessitam de condições extremas de reação para atingir o equilíbrio da reação. Contudo, catalisadores ácidos heterogêneos são capazes de alcançar rendimentos próximos a 100 % em ésteres metílicos sob condições reacionais otimizadas [82, 84, 92, 108].

Na Tabela 4 estão apresentados catalisadores ácidos heterogêneos que tem se mostrado cataliticamente ativos nas reações de transesterificação de glicerídeos e esterificação de ácidos graxos empregando com álcoois de cadeia curta.

Estudos têm reportado que catalisadores ácidos heterogêneos são capazes de transformar as matérias-primas ácidas em biodiesel. Ou seja, estes catalisadores são capazes de catalisar a transesterificação de glicerídeos e a esterificação de ácidos graxos simultaneamente [5, 81, 83, 85, 97, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 108]. Uma vantagem importante que os catalisadores ácidos heterogêneos apresentam, frente aos catalisadores básicos, é que eles não são sensíveis à presença de AGL na matéria-prima. A presença de AGL na mistura reacional não consome este tipo de catalisador formando sabões e diminuindo o rendimento final da reação [82, 83, 84, 85, 97, 102, 105, 108].

Uma questão ligada ao emprego dos catalisadores ácido sólidos é entender se o mesmos agem por mecanismos homogêneos ou heterogêneos, ou ainda através de ambos durante as reações [29, 63, 87, 88, 89, 92, 94, 100, 103, 104, 106]. Parte dos trabalhos encontrados na literatura não apresenta detalhes da possível presença destes catalisadores nos produtos da reação devido ao processo de lixiviação [83, 84, 85, 91, 94, 95, 96, 97, 98, 100, 104, 105, 106]. Além disso, poucos autores declararam que os catalisadores sólidos investigados são realmente heterogêneos [6, 63, 86, 93, 103, 108].

O reuso dos catalisadores tem sido alvo de diversas investigações [6, 93, 95, 97, 106]. Alguns pesquisadores relataram que os catalisadores ácidos sólidos não sofreram alterações em suas composições químicas depois dos sucessivos testes de reuso, porém houve diminuições nas atividades catalíticas [6, 92]. Outros trabalhos citam que a atividade catalítica permaneceu constante durante os reusos [90, 102].

Entretanto ainda são necessários estudos no sentido de elucidar os casos em que ocorrem a lixiviação e a desativação do catalisador no meio reacional. Problemas ligados à solubilidade das espécies ativas do catalisador,

bloqueio dos sítios ácidos por produtos ou impurezas da reação e deposição de carbono têm sido frequentemente reportados por pesquisadores [6, 29, 55, 63, 81, 88, 89, 94, 97, 99, 101, 106]. No caso dos catalisadores ácidos que contêm enxofre como, por exemplo, a zircônia sulfatada, é importante que a lixiviação dos grupos SO_4 seja impedida. Isto porque o aumento do teor de enxofre no biodiesel não é aceitável quando se considera que ele é empregado em misturas com o diesel de baixo teor de enxofre [8, 17, 19, 24. 29, 88, 99, 100].

Pesquisadores investigaram a obtenção de biodiesel empregando matérias-primas úmidas. Dependendo do catalisador ácido heterogêneo empregado e sob certas condições de reação, foi observado que a presença de água não influenciou o rendimento final [89, 104]. Entretanto, existem relatos em que as espécies ativas dos catalisadores sofreram hidrólise e, como conseqüência, o rendimento reacional diminuiu [95, 99].

Com relação à rota tecnológica empregada para a produção de biodiesel empregando-se catalisadores ácidos heterogêneos, trabalhos relatam o emprego da transesterificação de glicerídeos [63, 86, 87, 88, 91, 96, 98], da esterificação de ácidos graxos [29, 82, 89, 90, 94, 95, 103] e da conversão de materiais ácidos em duas etapas: a esterificação seguida da transesterificação [5, 55, 81, 82, 83, 84, 85, 97, 102, 104].

O agente de alcoólise mais empregado para a produção de biodiesel é o metanol. Entretanto, os catalisadores ácidos sólidos têm se mostrado ativos para catalisar a reação entre matérias-primas graxas e álcoois de cadeia curta como, por exemplo, o etanol [63, 86, 92, 106], o propanol e o butanol [89, 103, 108].

Os estudos sobre catalisadores ácidos sólidos empregados para a produção de biodiesel raramente são realizados sob regime contínuo de produção. [55, 82]. A maior parte dos trabalhos reporta o emprego do regime em batelada.

A literatura tem reportado diversas modificações realizadas sobre os catalisadores ácidos heterogêneos como a ativação ácida com ácido sulfúrico [81, 88, 94, 100], com ácido fosfórico [93], suporte de heteropoliácidos [102, 103, 106] e suporte de metais como o alumínio, zircônio, titânio, estanho, cobalto, cobre, níquel ou tungstênio [82, 83, 84, 85, 104] na matriz destes sólidos. Estas modificações podem alterar significativamente suas

propriedades ácidas e podem melhorar sua atividade catalítica [55, 90, 91, 94, 98, 103, 105, 108].

A Tabela 4 apresenta as condições ótimas de reação para alguns catalisadores ácidos sólidos encontrados na literatura.

Tabela 4. Catalisadores ácidos heterogêneos para a produção de biodiesel. (continua)

Catalisador	Fonte	Condições ótimas de reação	Rendimento em biodiesel	Ref.
SO_4/ZrO_2	Ácido dodecanóico	T = 140 ºC; t = 0,5 h metanol:ácido = 3:1 C = 3 % (m/m)	80 %[a]	[29]
SO_4/ZrO_2	Sea mango (AGL = 6,4 %)	T = 150 ºC; t = 3 h metanol:óleo = 12:1 C = 8g/g	94 %	[81]
SO_4/SnO_2 SO_4/ZrO_2 WO_3/SnO_2	Soja	T = 300 ºC; metanol:óleo = 40:1 Taxa fluxo total = 7,4 g/h Massa catalisador = 4 g	68 %[a] 78 %[a] 95 %[a]	[82]
	Ácido octanóico	T = 200 ºC; metanol:óleo = 4,5:1 Taxa fluxo total = 6 g/h MC = 4 g	100 %[a] 100 %[a] 100 %[a]	
WO_3/ZrO_2 TiO_2/ZrO_2 $Al2O_3/ZrO_2$	Soja	T = 250 ºC; metanol:óleo = 40:1 Taxa fluxo total = 7,4 g/h MC = 4 g	91 %[a] 96 %[a] 97 %[a]	[55]
	Ácido octanóico	T = 200 ºC; metanol:ácido = 4,5:1 Taxa fluxo total = 6 g/h MC = 4 g	100 %[a] 100 %[a] 100 %[a]	
WO_3/ZrO_2	Óleo ácido de efluentes industriais	T = 150 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 9:1 C = 0,4 g/mL	96 %[a]	[83]
ZnO/ZrO_2 $ZnO\text{-}La_2O_3/ZrO_2$	Graxa marrom soja	T = 200 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 10,5:15 (v/v) C = 0,8 g	78 % 75 %	[84]
Sr/ZrO_2	Palma (AGL = 2,5 %)	T = 115,5 ºC; t = 2,8 h metanol:óleo = 29:1 C = 2,7 % (m/m)	80 %	[85]
MMT[c] (K10)	Soja	T = 196 ºC; t = 2 h etanol:óleo = ND C = 3 % (m/m)	49 %[a]	[86]
MMT[c] (KSF)	Palma	T = 190 ºC; t = 3 h metanol:óleo = 8:1 C = 3 % (m/m)	80 %	[87]
MMT[c] (KSF)	Colza	T = 220 ºC; t = 4 h metanol:óleo = 30:1 C = 5 % (m/m)	100 %[a]	[88]
KSF/0[b] KSF[b] KP10[b] K10[b]	Ácido octadecanóico	T = 150 ºC; t = 4 h Taxa fluxo = 0,02 mol/min C = 0,1 % (m/m)	100 % 85 % 80 % 60 %	[89]
Ti/MMT[c]	Ácido decanóico	T = 70 ºC; t = 12 h metanol:ácido = 250:1 C = 100 % (m/m)	98 %	[90]

Tabela 4. Catalisadores ácidos heterogêneos para a produção de biodiesel.

(continuação)

Catalisador	Fonte	Condições ótimas de reação	Rendimento em biodiesel	Ref.
KF/MMT[c]	Soja	T = 70 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 9:1 C = 40 % (m/m)	67 % a	[91]
$ZrSO_4$/Na-MMT[c]	Ácido dodecanóico	T = 160 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	95 % a	[92]
		T = 160 ºC; t = 2 h etanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	83 % [a]	
H_3PO_4/MMT[c] K10[b]	Ácido dodecanóico	T = 160 ºC; t = 2 h etanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	97 % [a] 95 % [a]	[93].
KF/esmectita	Soja	T = 80 ºC; t = 1 h metanol:óleo = 9 :1 C = 20 % (m/m)	97 % [a]	[94]
H_2SO_4/esmectita	Ácido dodecanóico	T = 100 ºC; t = 4 h metanol:óleo = 1,5:1 C = 40 % (m/m)	99 % [a]	94
Haloisita	Ácido dodecanóico	T = 160 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	95 % [a]	[95]
		T = 160 ºC; t = 2 h etanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	87 % [a]	
$SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$	Jatropha curcas	T = 150 ºC; t = 4 h metanol:óleo = 9,88 :1 C = 7,61 % (m/m)	90 %	[96]
Mo-Mn/Al_2O_3-MgO	Óleo de fritura usado (AGL = 1,6 %)	T = 100 ºC; t = 4 h metanol:óleo = 27:1 C = 5 % (m/m)	91 %	[97]
TiO_2/SiO_2	Soja	T = 180 ºC; t = 1 h metanol:óleoo = 12:1 C = 5 % (m/m)	70 %	[98]
H_2SO_4/SiO_2	Mamona	T = 60 ºC; t = 3 h metanol:óleo = 6:1 C = 10 % (m/m)	> 95 % [a]	[63]
		T = 60 ºC; t = 6 h etanol:ácido = 6:1 C = 10 % (m/m)	95 % [a]	
$SO_4/ZrO_2/SiO_2$	Girassol (AGL = 9 %)	T = 200 ºC; t = 6 h etanol:óleo = 12:1 C = 14,6 % (m/m)	92 %	[99]
SO_4/SnO_2-SiO_2	Croton megalocarpus (AGL = 2,4 %)	T = 180 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 15:1 C = 3 % (m/m)	95 %	[100]
Ácido Propil-sulfônico/SiO_2	Sebo bovino (AGL = 7 %)	T = 120 ºC; t = 1 h metanol:AGL = 20:1 C = 0,7 % (m/m)	95 % [a]	[101]
$H_3PW_{12}O_{40}$/HZ	Canola + ácido oléico	T = 200 ºC; t = 10 h metanol: óleo = 9:1 C = 3 % (m/m)	92 % [a]	[102]
$H_4SiW_{12}O_{40}$/MCM-41 $H_3PW_{12}O_{40}$/MCM-41	Ácido hexanóico	T = 97 ºC; t = 7 h propanol:ácido =2:1 C = 16 % (m/m)	86 % [a] 79 % [a]	[103]
WO_3/Zr-MCM-41	Girassol + Ácido oléico (AGL = 9,1 %)	T = 200 ºC; t = 2,5 h metanol:óleo = 12:1 C = 13,3 % (m/m)	92 %	[104]

Tabela 4. Catalisadores ácidos heterogêneos para a produção de biodiesel. (conclusão)

Catalisador	Fonte	Condições ótimas de reação	Rendimento em biodiesel	Ref.
Ar-SO_3H/SBA-15	Soja (AGL = 20%)	T = 240 ºC; t = 0,5 h metanol:óleo = 6:1 C = 5 % (m/m)	90 %	[105]
SBA-15-SO_3H-P123	Soja + Ácido hexanóico (AGL = 15%)	T = 85 ºC; t = 3 h metanol:óleo = 20:1 C = 10 % (m/m)	85 % [a]	[5]
DPTA/H-ZSM-5 H-ZSM-5	Acido levulínico	T = 78 ºC; t = 4 h etanol:óleo = 8:1 C = 25 % (m/m)	94 % [a] 28 % [a]	[106]
Amberlist-15 Nafion NR50	Triacetina	T = 60 ºC; t = 8 h Metanol:óleo = 6:1 C = 2 % (m/m)	79 % [a] 33 % [a]	[6]
$Zn_2Fe(CN)_6.3H_2O$	Óleo vegetal (AGL = 10 %)	T = 160 ºC; t = 8 h metanol:ácido = 16:1 C = 3 % (m/m)	98 % [a]	[107]
$K_2Zn_4[Fe(CN)_6]_3.6H_2O$	Girassol	T = 170 ºC; t = 8 h metanol:óleo = 15:1 C = 3 % (m/m)	98 % [a]	[108]

[a]Apresentado pelos autores como conversão; [b]série de Montmorillonitas modificadas quimicamente. [c]Montmorillonita; ND = Não disponível; T = temperatura; t = tempo; C = concentração do catalisador; MC = Massa de catalisador

3.5. O sebo bovino

O sebo bovino tem sido utilizado para a produção de biodiesel. Até o final de 2012, cerca de 20% de todo o biodiesel produzido no Brasil foi obtido a partir desta matéria-prima [109].O crescente uso do sebo bovino nas indústrias visa a diminuir os custos de produção do biodiesel, visto que óleos e gorduras que contém teores significativos de AGL (por exemplo, sebo bovino, óleo de frango, óleos e gorduras residuais de fritura e graxa amarela) são mais baratos que os óleos vegetais refinados. No Brasil o sebo bovino é proibido para o consumo humano. Portanto, o emprego desta matéria-prima para a produção de biodiesel pode substituir parte dos óleos próprios para a alimentação humana que têm sido destinados à produção de biodiesel como, por exemplo, o óleo de soja e o óleo de colza [4, 13].

Produzir biodiesel a partir de gordura animal possibilita um grande ganho ambiental, pois evita a disposição inadequada de resíduos animais onde

na maioria dos casos, o material não é devidamente tratado e acaba alcançando regiões vulneráveis como rios e lagoas e provocando danos ao ecossistema [22].

Além do preço, a importância do sebo bovino frente às demais matérias-primas empregadas está diretamente ligada à dimensão da pecuária Brasileira, que possui o 2º maior rebanho bovino do mundo – cerca de 198 milhões de cabeças (a Índia possui o maior rebanho, com 324 milhões de cabeças). Paralelo a isso, é o maior produtor de carnes (9,3 milhões t) e o maior exportador de carnes (1,5 milhões t) do mundo. Em média, cada cabeça de gado abatida no Brasil produz 23 kg de sebo, cerca de 17,5% do peso do boi [11, 110]. Assim, estima-se que no ano de 2012 foram processados cerca de 4,6 milhões de toneladas de subprodutos da carne. O sebo bovino tem diversas aplicações: fabricação de sabões (70%), combustível em caldeiras (15%), ração animal (10%), lubrificantes, tintas, cosméticos e farmacêuticos (5%) [13].

Por definição a “gordura bovina é o produto obtido pela fusão de tecidos adiposos, tanto cavitários (visceral, mesentério, mediastinal, perirenal e pélvico), como de cobertura (esternal, inguinal e subcutâneo), previamente lavados e triturados”. Os produtos gordurosos não comestíveis são, genericamente, denominados "sebo". As gorduras contidas nos tecidos animais são separadas por processamento industrial (graxaria) que envolve as variáveis tempo, pressão e temperatura. Dentre os sistemas de processamento do sebo, existe o processamento a seco, através do qual os tecidos animais contendo gordura são aquecidos em digestores. A extração da gordura é feita por prensagem, centrifugação ou pelo método de extração por solventes orgânicos. Para prevenir a transmissão da Encefalopatia Bovina Espongiforme, a doença da vaca louca, partes da cabeça dos bovinos não são processadas nos digestores que produzem o sebo [13]. O fluxograma apresentado, na Figura 8, demonstra as principais etapas do processo de produção do sebo [111].

As gorduras animais diferem-se dos óleos vegetais por apresentarem quantidades diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados em sua composição. Enquanto as gorduras apresentam grandes concentrações de ácidos graxos saturados, os óleos vegetais apresentam em sua composição

uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados (Tabela 5).

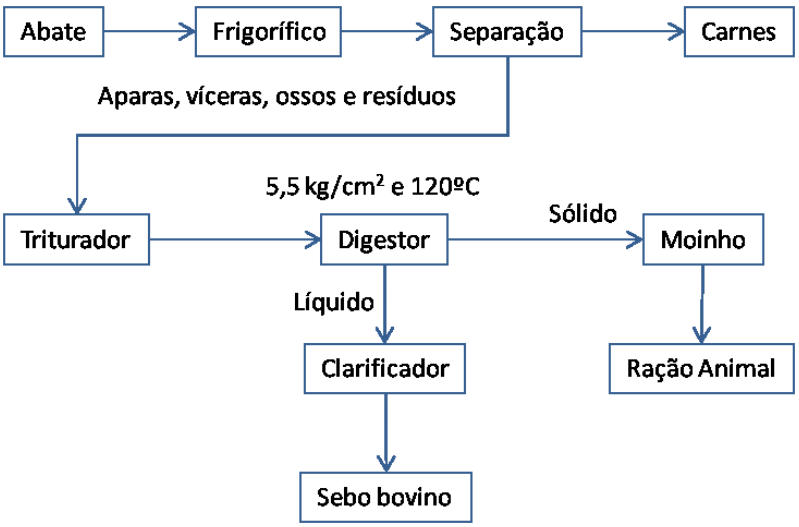


Figura 8. Fluxograma de produção do sebo bovino [13].

Geralmente, o número de cetano, o calor de combustão, o ponto de fusão e a viscosidade dos compostos graxos aumentam com o aumento do tamanho da cadeia e diminuem com o aumento das insaturações [110]. A presença da grande concentração de compostos saturados influencia diretamente duas importantes propriedades do biodiesel: a estabilidade à oxidação e o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP). O tempo de estabilidade à oxidação aumenta com o aumento de compostos saturados no biodiesel obtido de gordura animal. O CFPP aumenta para o biodiesel com o aumento da concentração de compostos saturados. O aumento do CFPP é indesejável porque o biodiesel tende a solidificar na ocorrência de temperaturas baixas e como consequência o desempenho do motor pode diminuir [18, 26, 28, 34].

Na Tabela 5 é apresentada a composição básica de diversos óleos e gorduras. No caso do sebo bovino, observa-se a maior parte de sua estrutura molecular é composta por ácidos graxos saturados. Esta grande quantidade de ácidos graxos saturados no sebo bovino é vantajosa porque os compostos saturados têm maior número de cetano [110] e esta característica é essencial para um bom desempenho dos combustíveis em motores de ciclo diesel.

Tabela 5. Perfil de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (%, m/m). [Adaptado de 28 e 112]

Gorduras e Óleos	C4:0 Butírico	C6:0 Capróico	C8:0 Caprílico	C10:0 Cáprico	C12:0 Láurico	C14:0 Mirístico	C16:0 Palmítico	C18:0 Esteárico	C20:0 Araquídico	C16:1 Palmitoleico	C18:1 Oleico	C20:1 Eicosênico	C22:1 Erúcico	C18:2 Linoleico	C18:3 Linolenico	A.G. Saturados (%)	A.G. Insaturados (%)
Banha suína						1,7	26,2	13,5			42,9			9	0,3	41,4	52,2
Gordura de Coco		1	6	7	48	18	9	2			8			1		91	9
Gordura de Baleia						4	10	4		18	33					18	51
Graxa suína						2	24	11			52			10		37	62
Manteiga	4	2	1	2	4	12	28	10	2	4	27	0,5	0,5	3		65	35
Óleo de algodão						2	20	2	1		25			50		25	75
Óleo de amendoim							6	4	3		47			40		13	87
Óleo de frango						0,5	26,6	5,5			43,5			14,5	0,8	32,6	58,8
Óleo de girassol							4	2	1		33			60		7	93
Óleo de palma						2	36	5			47			10		43	57
Óleo de palmiste		0,2	3	7	46	15	7,8	2			18			1		81	19
Óleo de peixe						6	10	2			24			2	25	18	51
Óleo de soja						0,4	9	2	2		20			54,6		13,4	74,6
Óleo de linhaça							9				9			6	57	9	72
Sebo bovino						4	32	33			38			3		63	37

Na Tabela 6 são apresentados alguns parâmetros analíticos desejáveis dos óleos e gorduras animais que são adquiridos em frigoríficos e graxarias para uso na indústria [28, 112].

Tabela 6. Parâmetros analíticos de óleos e gorduras animais. [Adaptado de 112]

Parâmetros	Óleo de frango	Óleo de peixes	Sebo bovino	Banha suína
Umidade (máx., %)	1	1	1	1
Impurezas (máx., %)	1	1	1	1
Insaponificáveis (máx., %)	0,30	3,00	0,90	3,00
Ácidos Graxos Totais (mín., %)	98	96	98	96
Ácidos Graxos Livres, como Oléico (máx., %)	2	2,50	2	1
Índice de Peróxido (máx., mEq/kg)	5	5	5	5
Índice de Saponificação	190 – 196	189 – 193	190 – 202	190 – 194
Índice de Iodo	73 – 85	170 – 190	35 – 48	55 – 68
Ponto de Fusão (°C)	27 – 30	28 - 30	39 – 42	39 – 41

Poucos trabalhos na literatura científica reportam o emprego de sebo bovino na produção de biodiesel. Destes trabalhos, a maioria dos experimentos foi desenvolvida empregando-se a rota da transesterificação dos glicerídeos do sebo bovino. Os catalisadores alcalinos homogêneos KOH e NaOH são os mais empregados para catalisar a transesterificação. Contudo, há relatos do emprego do H_2SO_4 como catalisador ácido homogêneo na transesterificação do sebo bovino [117].

Os trabalhos encontrados empregam principalmente o metanol como agente de alcoólise. Porém, o etanol também tem sido empregado na conversão do sebo bovino a ésteres de ácidos graxos [117, 118, 38, 49].

Alguns trabalhos têm reportado o uso da transesterificação assistida por ultrassom [47, 49] e rádio frequência [50] para obtenção de biodiesel de sebo bovino.

Há ainda relatos de pesquisadores que produziram biodiesel em duas etapas distintas: a primeira esterificando os ácidos graxos e a segunda

transesterificando os glicerídeos da matéria-prima [36, 37, 38]. Neste sentido, outros pesquisadores reportam, ainda, a conversão do sebo bovino com certo teor de AGL presentes com a esterificação e a transesterificação ocorrendo em uma única etapa, simultaneamente [85, 97, 39]. Apenas um único trabalho empregando a rota do craqueamento catalítico de sebo bovino para obtenção de biodiesel foi encontrado [43].

Parte dos trabalhos emprega catalisadores sólidos para converter o sebo bovino em biodiesel metílico ou etílico [36, 49, 70, 85, 97, 101, 116, 118]. Contudo ainda não foram observados trabalhos que utilizem argilominerais para catalisar a conversão do sebo bovino. Outros trabalhos reportando o emprego de outras fontes graxas de baixo custo são: com óleos e gorduras residuais [85, 97], gordura de frango [36, 37], gordura de carneiro [116] e banha de porco [70]. Dessa forma, o largo emprego do sebo bovino como matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil somado ao fato de existirem poucos trabalhos na literatura reportando seu uso como matéria-prima motivaram o desenvolvimento deste trabalho com o uso do sebo bovino. Na Tabela 7 estão listadas as rotas de obtenção de biodiesel a partir do sebo bovino, com base nos trabalhos mais recentes encontrados na literatura.

Tabela 7. Rotas de obtenção de biodiesel de sebo bovino (continua).

Rota	Álcool	Catalisador	Ref.
Transesterificação	Metanol	KOH	[22]
Transesterificação	Metanol	KOH	[26]
Transesterificação	Metanol	KOH	[53]
Transesterificação	Metanol	KOH	[110]
Transesterificação	Metanol	NaOH	[27]
Transesterificação	Metanol	NaOH	[113]
Transesterificação	Metanol	NaOH	[114]
Transesterificação	Metanol	KOH	[115]
Transesterificação	Metanol	MgO-KOH	[116]
Transesterificação	Metanol	CaO	[70]
Transesterificação	Metanol e Etanol	H_2SO_4	[117]
Transesterificação	Etanol	Poliestireno sulfonado	[118]
Pré-Esterificação dos AGL	Metanol	SBA-15-SO_3H e Nafion NR-50	[101]

Tabela 7. Rotas de obtenção de biodiesel de sebo bovino (conclusão).

Rota	Álcool	Catalisador	Ref.
Esterificação seguida de transesterificação	Metanol	H_2SO_4 e NaOH	[37]
Esterificação seguida de transesterificação	Etanol	H_2SO_4 e KOH	[38]
Esterificação seguida de transesterificação	Metanol	Membrana sulfonada e NaOH	[36]
Esterificação e transesterificação simultâneas	Metanol	Sr/ZrO_2	[85]
Esterificação e transesterificação simultâneas	Metanol	$Mo\text{-}Mn/Al_2O_3\text{-}MgO$	[97]
Esterificação e transesterificação simultâneas	Metanol	-	[39]
Transesterificação assistida por rádio frequência	Metanol	NaOH	[50]
Transesterificação assistida por ultrassom	Metanol	KOH	[47]
Transesterificação assistida por ultrassom	Etanol	Lipase PS/SiO_2-PVA	[49]
Craqueamento	-	Pd/C	[43]

3.6. A Montmorillonita

Argila é o termo que denomina materiais naturais, embora haja argilas sintéticas, com baixa granulometria (< 2 μm), que adquirem certa plasticidade, quando misturados com a água. A argila é um pó finamente dividido, formado essencialmente de argilominerais como, por exemplo, os alumino-silicatos de ferro, magnésio e alumínio sendo que em sua formação podem ainda ocorrer outros tipos de minerais (quartzo, feldspato, mica e hidróxidos) e matéria orgânica [119, 120].

As argilas podem ser separadas em duas grandes classes: as argilas catiônicas (ou argilominerais), encontradas abundantemente na natureza e as argilas aniônicas (ou hidróxidos duplos lamelares), que são mais raras. Apesar de serem mais raras estas são relativamente simples e baratas de sintetizar nas escalas laboratorial e industrial. As argilas catiônicas têm camadas de alumino-silicatos carregadas negativamente, com pequenos cátions no espaço

interlamelar para compensar a carga. As argilas aniônicas têm camadas de hidróxido de metal carregadas positivamente (do tipo brucita), com ânions e moléculas de água de compensação localizadas intersticialmente [21, 119].

As argilas são materiais bastante versáteis e encontram aplicações bastante diversas em indústrias dos segmentos químico, petroquímico e cerâmico. Como adsorvente na indústria de óleos vegetais, elas são empregadas para promover a clarificação do óleo bruto. Como carga, são adicionadas a certos polímeros, papéis e papelões para aumentar seu volume e modificar propriedades como dureza e tenacidade. Além desses usos, as argilas são usadas como materiais de troca iônica, materiais cerâmicos e de construção, moldes para fundição, farmacêuticos, fluído de perfuração e impermeabilização de bacias. Somente com a bentonita, a literatura aponta 138 diferentes aplicações industriais [119, 121, 122, 123].

Como catalisador e suporte para catalisadores, as argilas encontram várias aplicações em diversos tipos de sínteses orgânicas como, por exemplo, reação de Friedel-Crafts (alquilação, alilação e acilação) [124, 125], oxidação de álcoois [126], tosilação de mono, di e triálcoois [127], transesterificação e esterificação [94, 95], epoxidação de óleos e ésteres [123, 128], redução de NOx a N_2 [129],reações de adição, adição de Michael, hidrogenação, desidrogenação, condensação, síntese de iminas, rearranjo/isomerização, ciclização e diversos outros tipos de reação [130]. Entre as espécies químicas mais comumente ancoradas nas argilas para catalisar as reações acima estão os ácidos de Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ ou $FeCl_3$), nitratos como o de Fe(III) ou Cu(II) [127, 121, 123, 131, 132] e íons de metais de transição (Cr, Mn, Ti, Pt, Pd, Ru, Rh, Mo ou Ni) [21, 54, 90, 119, 128, 129].

A argila Montmorillonita (K10), empregada neste trabalho, é uma argila catiônica e faz parte do grupo das Esmectitas. O termo Montmorillonita faz referência ao local onde ela foi caracterizada pela primeira vez em Montmorillon, França. A rocha constituída por argilominerais do grupo das Esmectitas é a Bentonita e o seu nome faz referência à localização da primeira jazida para fins comerciais em Fort Benton, Estados Unidos [119].

Os átomos encontrados na composição das argilas (oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio) apresentam-se em esferas de coordenação. Os argilominerais são classificados em grupos de acordo com o

arranjo tridimensional destas esferas: grupos tetraédricos e grupos octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxônio junto aos cátions. Nos grupos tetraédricos, geralmente são Si^{4+} e Al^{3+} e esporadicamente Fe^{3+} e Fe^{2+}. Nos grupos octaédricos, geralmente Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} e esporadicamente Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} e Li^{+}. Os grupos tetraédricos ligados entre si formam folhas hexagonais, enquanto que os grupos octaédricos ligam-se formando folhas octaédricas. As dimensões destas duas formações (tetraédrica e octaédrica) são naturalmente ajustadas para que haja o devido acoplamento das fases cristalinas e consequentemente a formação dos diversos tipos de argilominerais [21, 120, 122, 123, 128].

De acordo com a classificação da *Association International Pour l'Étude des Argiles* - AIPEA, a maior parte das argilas naturais apresenta estrutura lamelar. Dos sete grupos de minerais argilosos cristalinos que ocorrem na natureza, seis têm modelos organizados em folhas e camadas (estrutura lamelar) e são designados filossilicatos (do grego phyllon, folha). Na Tabela 8 é apresentada a classificação dos argilominerais [119, 120, 133]. Estas argilas têm suas estruturas divididas da seguinte forma: camadas 1:1; camadas 2:1; camadas 2:2 ou 2:2:1 (Tabela 8). A nomenclatura 1:1 e 2:1 indica o número de camadas de tetraedros e octaedros [SiO_4:$Al_2(OH)_6$] que compõem a estrutura do argilomineral [133, 134].

Tabela 8. Classificação dos argilominerais [133].

Grupo	Espécies	Estrutura
Caulinita	Nacrita, Diquita, Caulinita, Haloisita	1:1
Ilita	Celadomita, Fengita, Roscoelita, Fussita, Paragonita, Muscovita	2:1
Clorita	Dioctaédrica, ditrioctaédrica e trioctaédrica	2:2:1
Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica e trioctaédrica	2:1
Esmectita	Dioctaédrica: Beidelita, Montmorillonita, Nontronita,Volconscoíta; Trioctaédrica:Stevensita, Hectorita, Saponita, Sauconita, Pimelita, Medmontila.	2:1
Septiolita e Paligorskita	Trioctaédricas	–

As esmectitas são formadas por duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica, ligadas entre si por átomos de oxigênios comuns às duas folhas (Tabela 8). Ambas as folhas são contínuas nas direções “a” e “b” e estão empilhadas umas sobre as outras de forma ordenada ou não. Na Figura 9 é ilustrada a estrutura da Montmorillonita destacando as fases tetraédrica e octaédrica [119, 122, 128].

Há um desequilíbrio eletrônico natural entre as camadas devido ao número de cátions que compõem a estrutura das argilas, cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária. Esta deficiência é compensada, principalmente, por cátions hidratados localizados entre as lamelas. Estes cátions não estão definitivamente presos e podem ser trocados por outros cátions através de um processo de troca-iônica. Os cátions de troca mais comuns são Na^{+}, Ca^{+2} e Mg^{+2} [120, 122, 133].

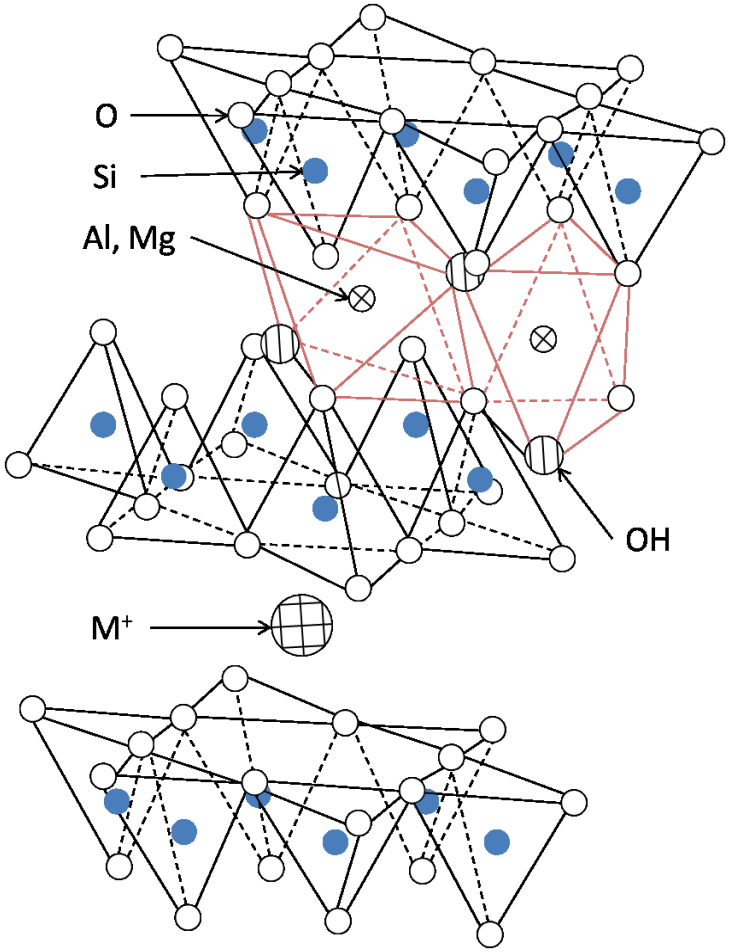


Figura 9. Representação esquemática da estrutura da Montmorillonita [Adaptado de 128, 133 e 134].

A distância interlamelar varia com o tipo de cátion e com a quantidade de água presente, mas não altera os valores das reflexões cristalinas. Portanto, argilominerais do tipo 2:1 não apresentam distância interplanar basal fixa como ocorre com a caulinita [133]. Os cristais de Montmorillonita são de dimensões muito reduzidas ($d_{part.}$ ~ 0,5 μm). Entre estas camadas estruturais (espaço interlamelar) existem cátions trocáveis coordenados por moléculas de água com arranjos orientados e regulares. A ligação entre camadas é devido a forças de van der Waals. Por exemplo, quando o cátion interlamelar é o Na^{+}, este espaçamento é de 12,5 Å e quando o cátion é o Ca^{+2}, o espaçamento é de 15,5 Å [122].

Na Montmorillonita, a penetração de água e/ou outras moléculas polares entre as lamelas ocasiona o aumento do espaço basal (distância entre as lamelas) e isso implica na hidratação dos cátions presentes na estrutura cristalina da argila, que são facilmente trocados por outros nestas condições. [30, 119]. Por exemplo, a Bentonita sódica, quando imersa em água pode aumentar em até 20 vezes o volume da argila seca, enquanto que a Bentonita cálcica não apresenta o fenômeno de expansão de forma tão acentuada [120, 133].

As lamelas de alumino-silicatos carregadas negativamente são bases conjugadas de oxiácidos. As superfícies das argilas podem ter características fortemente ácidas. Isto porque as moléculas de água podem ser dissociadas pela polarização exercida pelos cátions, com quem elas estão coordenadas. Assim, a quantidade de cátions trocáveis presentes na superfície é responsável pela acidez de Brønsted. Nas argilas, a acidez de Lewis está relacionada aos íons de alumínio superficiais, parcialmente coordenados, que substituem os íons silício nas folhas tetraédricas. Ocasionalmente, os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted podem estar relacionados à presença ou ausência de água [21, 119].

A ativação ácida é uma das formas empregadas para modificar as características químicas e texturais das argilas. A ativação ácida possibilita, de uma forma geral, um aumento na área superficial da argila. Isto se deve à destruição parcial de sua estrutura, à substituição ou remoção de cátions trocáveis, e ao desenvolvimento de mesoporos. Portanto, a ativação ácida tem sido usada para sintetizar sólidos mais ácidos e mais porosos. Estas

propriedades são importantes e possibilitam o uso desses materiais modificados como catalisadores e suportes em diversos tipos de reações [21, 119, 120, 128].

Quando a Montmorillonita é ativada com ácido, ocorre uma troca iônica dos cátions interlamelares e o íon H_3O^+, oriundo do ácido mineral, gerando a argila ácida (H^+–Argila). Nesta ativação ácida, os íons Al^{+3} e Mg^{+2} podem ser deslocados das camadas octaédricas da argila e transferidos para o espaço interlamelar, onde passariam, também, a atuar como sítios ácidos [120].

Dessa forma, a ativação ácida propicia a atividade catalítica das argilas através da geração de sítios ácidos. Isto pode ocorrer, sobretudo, em temperaturas de tratamento superiores a 150 °C [94]. Devido ao modo como os sítios ácidos são gerados nos argilominerais, alguns autores afirmam que a acidez de Brønsted presente nas Montmorillonitas é muito sensível ao teor de água e por isto devem ser ativadas termicamente em condições brandas [120] Estudos atribuem a acidez das argilas tratadas com ácidos, principalmente, aos prótons dissociados das moléculas de água coordenadas aos íons metálicos da estrutura e recomenda que sejam mantidas as moléculas de água de hidratação destas argilas [120]. São consideradas temperaturas altas aquelas acima de 70 °C, porque nessa temperatura ocorre a perda de água adsorvida entre as camadas das Esmectitas e corre-se o risco de comprometer a estrutura do argilomineral [21, 133, 135]. Por exemplo, o efeito da temperatura no tratamento ácido de uma argila natural brasileira sobre as características estruturais da argila ácida gerada foi estudado. Os autores observaram que o tratamento ácido à temperatura de 95 °C afetou consideravelmente a estrutura do argilomineral em relação ao tratamento feito à temperatura ambiente, e que os teores dos elementos estruturais como Al^{3+}, Fe^{3+} e Mg^{2+} foram sensivelmente reduzidos. Também foi observada a perda de resolução da reflexão d_{001} por difração de raios X [94, 128].

A maior parte das argilas ácidas disponíveis comercialmente são parcialmente delaminadas e possuem área específica e porosidade maiores do que as suas precursoras, devido à ruptura da estrutura lamelar. As argilas ácidas comerciais mais comuns são a K10 e a KSF, fornecidas pela Aldrich [21, 94, 125]. A argila Montmorillonita K10, empregada neste trabalho, passa por uma ativação ácida com um ácido mineral a alta temperatura. Este tratamento

resulta em troca iônica, desaluminização e extração de ferro e magnésio. A estrutura é parcialmente destruída, o que resulta em perda de cristalinidade. A análise textural mostra que a desaluminização por ácidos fortes leva a criação de altas áreas superficiais devido à presença de mesoporos, enquanto a microporosidade permanece baixa. De acordo com o fabricante, após os tratamentos, a Montmorillonita K10 tem a seguinte composição química: SiO_2 (43,77%), Al_2O_3 (18,57%), CaO (1,02%), Na_2O (1,03%) e H_2O (35,61%), com capacidade de troca catiônica entre 80 e 120 meq/100g e área superficial entre 220 e 270 m^2/g [93].

Segundo a literatura, a argila KSF (não empregada neste trabalho) é obtida tratando-se uma Montmorillonita com ácido sulfúrico à temperatura ambiente. Este tratamento resulta na substituição do Na^+, Ca^{+2} e Mg^{+2} por prótons com uma extração suave de Al^{+3}, Mg^{+2} e Fe^{+3} da estrutura. Os autores comprovaram que a estrutura da Montmorillonita permaneceu pouco alterada [21].

As argilas, de um modo geral, possuem grande capacidade de realizar troca iônica. Os íons presentes na superfície, entre as camadas e dentro dos seus retículos cristalinos, podem ser trocados por outros íons de uma solução aquosa, por exemplo. Esta troca tem a vantagem de não modificar sua estrutura, como está ilustrado na Figura 10 [120]. A capacidade de troca iônica influi nas características físico-químicas e nas suas aplicações. Esta capacidade pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórfica no próprio retículo cristalino, das ligações químicas originais rompidas e de outras substituições [119].

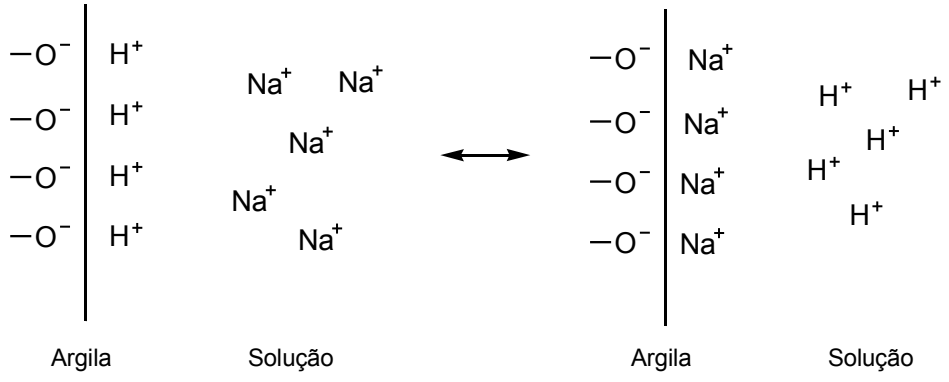


Figura 10. Representação de um processo de troca iônica [Adaptado de 120 e 134]. .

A capacidade de troca iônica de uma Montmorillonita varia de 80 a 150 meq/100g, e isso se deve, com maior frequência, à substituição de Al^{3+} em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg^{2+} e Fe^{2+} e, em menor frequência à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} em folhas tetraédricas. Além disso, a matéria orgânica contida nas argilas e nos solos pode ter sua capacidade de troca iônica chegando até 300 meq/100g; zeólitas e vermiculitas possuem capacidade de troca iônica nesta ordem. Na Tabela 9 é apresenta a capacidade de troca iônica de diversos tipos de argilas [119, 120].

Tabela 9. Capacidade de troca iônica de diferentes argilas [120].

Tipo de Argila	Capacidade de troca iônica (meq/100g argila)
Caulinita	3 a 15
Haloisita dihidrogenada	5 a 10
Haloisita tetrahidrogenada	10 a 40
Ilita ou Clorita	10 a 40
Montmorillonita	80 a 150
Vermiculita	100 a 150

A possibilidade de modificar suas características torna as argilas, e especialmente a Montmorillonita, muito versáteis e ao mesmo tempo singulares para usos em transformações químicas. Apesar da Montmorillonita ser amplamente estudada e empregada em diversos tipos de reações químicas poucos trabalhos reportam o emprego desta argila para a transformação de óleos e gorduras em biocombustível.

Nesse contexto, na Tabela 10 são apresentados trabalhos recentes sobre o emprego da Montmorillonita como catalisador ácido heterogêneo na obtenção de biodiesel. Os estudos encontrados reportam o emprego de duas rotas: a transesterificação e a esterificação. Contudo, não foram encontrados trabalhos relatando a ocorrência de ambas as rotas simultaneamente na conversão de óleos e gorduras ácidas para a obtenção de biodiesel. Também

não foram encontrados estudos empregando a Montmorillonita para catalisar as transformações do sebo bovino em biodiesel.

Tabela 10. Emprego da argila Montmorillonita como catalisador para a obtenção de biodiesel.

Catalisador	Fonte	Condições ótimas de reação	Rendimento em biodiesel	Ref.
MMTc (K10b)	Soja	T = 196 ºC; t = 2 h etanol:óleo = ND C = 3 % (m/m)	49 % [a]	[86]
MMTc (KSFb)	Palma	T = 190 ºC; t = 3 h metanol:óleo = 8:1 C = 3 % (m/m)	80 %	[87]
MMT c (KSFb)	Colza	T = 220 ºC; t = 4 h metanol:óleo = 30:1 C = 5 % (m/m)	100 % [a]	[88]
KSF/0b KSF b KP10 b K10 b	Ácido octadecanóico	T = 150 ºC; t = 4 h Etanol: Taxa fluxo = 0,02 mol/min C = 0,1 % (m/m)	100 % 85 % 80 % 60 %	[89]
Ti/MMTc	Ácido decanóico	T = 70 ºC; t = 12 h metanol:ácido = 250:1 C = 100 % (m/m)	98 %	[90]
KF/MMTc	Soja	T = 70 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 9:1 C = 40 % (m/m)	67 % [a]	[91]
ZrSO4/Na-MMTc	Ácido dodecanóico	T = 160 ºC; t = 2 h metanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	95 % [a]	[92]
		T = 160 ºC; t = 2 h etanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	83 % [a]	
H3PO4/MMTc K10b	Ácido dodecanóico	T = 160 ºC; t = 2 h etanol:óleo = 12:1 C = 12 % (m/m)	97 % [a] 95 % [a]	[93]
KF/esmectita	Soja	T = 80 ºC; t = 1 h metanol:óleo = 9 :1 C = 20 % (m/m)	97 % [a]	[94]
H2SO4/esmectita	Ácido dodecanóico	T = 100 ºC; t = 4 h metanol:óleo = 1,5:1 C = 40 % (m/m)	99 % [a]	[94]
MMTc (K10b)	Karanja (Pongamia pinnata)	T = 120 ºC; t = 24 h metanol:óleo = 10:1 C = 11,5 % (m/m)	47 %	[136]
H2SO4/MMTc (K10 b)	Ácido octadecanóico	T = 90 ºC; t = 3 h metanol:óleo = 6:1 C = 10 % (m/m)	95 % [a]	[137]

[a]Apresentado pelos autores como conversão; [b]série de Montmorillonitas modificadas quimicamente. [c]Montmorillonita; ND = Não disponível; T = temperatura; t = tempo; C = concentração do catalisador; MC = Massa de catalisador

A maior parte dos trabalhos apresentados na Tabela 10 emprega o metanol [87, 88, 90, 91, 94, 136, 137] como agente de alcoólise. Contudo, álcoois como o etanol [86, 92, 93], propanol e butanol [89, 94] têm sido investigados e elevados rendimentos e conversões com o emprego da Montmorillonita têm sido obtidos.

Nesta Tese, a argila Montmorillonita (K10) foi testada como catalisador ácido sólido na conversão do sebo bovino em biodiesel. Os estudos sobre as rotas químicas e as condições reacionais empregadas para atingir a completa conversão da matéria-prima graxa estão apresentados no capítulo 4, a seguir. Os resultados efetivamente alcançados e as discussões estão apresentados no capítulo 5.

4. Materiais e Métodos

4.1. Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 11 sem qualquer tratamento prévio.

Tabela 11. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagente	Pureza	Fornecedor
Sebo bovino	–	Frimasa (Salvador-BA)
Óleo de soja	Refinado	Bunge (Comércio Local)
Óleo de mamona	Refinado	Bióleo–Bariri Com. Óleos
Óleo de coco	Refinado	Copra Alimentos
Óleo de canola	Refinado	Liza (Com. Local)
Óleo de dendê	*In natura*	Cepêra (Com. Local)
Metanol	99,5%	Dinâmica
Etanol	>95,0 %	Dinâmica
n-Propanol	>99,0 %	Dinâmica
i-Propanol	>99,0 %	Dinâmica
n-Butanol	>99,4 %	Vetec
s-Butanol	>99,0 %	Vetec
Ácido sulfúrico	98,0%	Dinâmica
Hidróxido de potássio	>85%	Labsynth
Montmorillonita (K10)	–	Sigma-Aldrich
Trioctanoato de glicerila	99%	Sigma-Aldrich
n-Heptano	99,8%	Quimex
Hexano	98,5%	Dinâmica
Éter etílico	99,5%	Dinâmica
Sulfato de magnésio	98 %	Vetec

4.2. Reatores

Para os experimentos realizados foram empregados dois tipos de reatores. O primeiro consistiu de um reator de vidro de 2 L, encamisado,

acoplado a um condensador de refluxo, munido de agitação mecânica, controle de temperatura, dosador automático de soluções, que opera à pressão ambiente (Figura 11).

O segundo reator foi de aço inox de 200 mL, dotado de um “poço” para medição da temperatura interna do sistema reacional e manômetro (Figura 12). Em conjunto com este reator foi usada uma chapa de aquecimento provida de um sensor controlador de temperatura do tipo proporcional integral e derivativo (PID) e agitação magnética.

Figura 11. Reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo - RVCR.

Figura 12. Reator pressurizado de aço inoxidável – RP.

O sensor de temperatura da chapa de aquecimento foi instalado no poço do reator e a altura do poço do reator foi ajustada de forma que sua extremidade inferior (fundo) permanecesse submersa na mistura dos reagentes daquele sistema reacional. Este ajuste possibilitou um controle mais preciso da temperatura no meio reacional. O aquecimento do reator de aço inox foi feito em sua base sem o emprego de uma camisa ou qualquer outro tipo de isolamento térmico. Apesar de haver maior perda de calor pelas laterais do reator, quando comparado aos equipamentos encamisados ou com mantas de isolamento térmico, a variação da temperatura dentro do sistema durante a reação foi pequena (± 2 ºC).

O fato do sensor de temperatura estar no poço do reator possibilitou

uma resposta de correção da temperatura menos lenta. Por exemplo, por ocasião da adição do álcool (que estava à temperatura ambiente) ao triglicerídeo ou ácido graxo (previamente aquecidos dentro do reator) observou-se um abaixamento da temperatura do sistema reacional de, aproximadamente, 20 ºC para as temperaturas testadas. Contudo, o conjunto controlador de temperatura (PID) e chapa de aquecimento foram capazes de restabelecer a temperatura inicial fixada em aproximadamente 10 min. É importante considerar este tempo de recomposição da temperatura inicial para as reações que ocorreram em tempos pequenos (por exemplo, 20, 55 e 90 min, seção 5.2 e 5.3). Entretanto, os resultados obtidos podem ser comparados entre sí, pois todos os experimentos realizados estiveram sujeitos às mesmas perturbações na temperatura inicial.

4.3. Procedimentos gerais para a metanólise do sebo bovino

4.3.1. Hidróxido de potássio como catalisador

Todos os experimentos de metanólise do sebo bovino (SB) empregando o hidróxido de potássio como catalisador básico foram desenvolvidos no reator de vidro (Figura 11) em sistema batelada [53].

Os experimentos foram desenvolvidos conforme os Planejamentos Fatorial Completo e Matriz de Doehlert descritos nas seções 4.7.1 e 4.7.2, respectivamente. As condições reacionais (tempo, temperatura, razão molar metanol:SB e razão mássica KOH:SB) para os experimentos envolvendo Planejamento Fatorial Completo estão apresentadas na Tabela 17 e a série de experimentos está apresentada na Tabela 18 (seção 5.2). De forma semelhante, as condições reacionais para o Planejamento Matriz de Doehlert estão apresentadas na Tabela 23 e os experimentos estão relacionados na Tabela 24 (seção 5.3).

Inicialmente, uma massa de SB, fixada em 500 g, foi carregada no reator e mantida a 50 ºC por 30 min para que o material fundisse

completamente. Após a fusão do SB acionou-se a agitação mecânica e ajustou-se a temperatura reacional. Paralelamente, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio foi preparada conforme a concentração estipulada para o desenvolvimento do experimento. Em seguida, adicionou-se essa solução alcoólica de hidróxido de potássio ao sebo previamente aquecido, iniciando-se a reação de transesterificação dos triglicerídeos. Ao final da reação, a mistura permaneceu em repouso durante 1 h ou até que houvesse a separação entre a fase do biodiesel e a da glicerina (decantação). A glicerina formada foi separada e estocada. O produto da metanólise do SB, que permaneceu no reator, foi neutralizado com 100 mL de uma solução de cloreto de amônio (5%, m/m) e, após isso, lavado mais três vezes com água destilada para remoção de impurezas residuais. Após a lavagem, adicionou-se o agente secante, sulfato de magnésio ($MgSO_4$), à fase orgânica para absorção da água residual da mistura. Finalmente, a mistura foi transferida para um frasco de polietileno (1 L) e estocada em um freezer.

4.3.2. Montmorillonita (K10), natural e modificada, como catalisador

Os experimentos catalíticos empregando a argila Montmorillonita K10, natural e modificada, foram desenvolvidos no reator de aço inox (Figura 12) em sistema batelada. Estes experimentos foram conduzidos neste reator porque o mesmo opera hermeticamente fechado e suporta temperaturas e pressões mais elevadas que aquelas do reator de vidro. Os experimentos foram desenvolvidos conforme o Planejamento Fatorial Completo e Matriz de Doehlert descritos nas seções 4.7.1 e 4.7.2, respectivamente.

As condições reacionais (tempo, temperatura, razão molar metanol:SB e razão mássica KOH:SB) para os experimentos de transesterificação envolvendo Planejamento Fatorial Completo estão apresentadas na Tabela 33 e a série de experimentos está apresentada na Tabela 34 (seção 5.7). As condições reacionais para os experimentos de transesterificação envolvendo Planejamento Matriz de Doehlert estão apresentadas na Tabela 38 e os experimentos estão relacionados na Tabela 39 (seção 5.8).

De forma semelhante, as condições reacionais (tempo, temperatura, razão molar metanol:SB e razão mássica KOH:SB) para os experimentos de esterificação envolvendo Planejamento Fatorial Completo estão apresentadas na Tabela 42 e a série de experimentos está apresentada na Tabela 43 (seção 5.9). As condições reacionais envolvendo Planejamento Matriz de Doehlert estão apresentadas na Tabela 47 e os experimentos estão relacionados na Tabela 48 (seção 5.10).

As reações entre misturas de AGSB e SB da seção 5.6.4 foram desenvolvidas conforme a metodologia aplicada para as reações de transesterificação e esterificação, descritas acima. As misturas sintéticas de AGSB:TG foram 2,5:97,5; 5:95: 10:90; 25:75; 50:50 e 75:25 (%, m/m). A massa de cada uma destas misturas empregadas nos experimentos foi 5,0 g. As misturas foram submetidas à alcoólise na presença de 2,2 mL de metanol e 2,5 g do catalisador K10 (quando usado). As reações foram conduzidas a 150 °C durante 6 h.

Inicialmente pesou-se 5,0 g da massa da matéria-prima (sebo bovino (SB) ou ácidos graxos do sebo bovino (AGSB)) e transferiu-se para o reator. Fundiu-se o material dentro do reator (50 °C por 30 min) e acrescentou-se o catalisador sólido. Fechou-se o reator e ajustou-se a temperatura reacional. Após a temperatura estabilizar, o álcool metílico foi adicionado e iniciou-se a contagem do tempo de reação. Apesar de ter sido observado um abaixamento da temperatura do sistema reacional em todos os experimentos, por ocasião da adição do álcool (que estava à temperatura ambiente), o sistema de aquecimento do reator de aço inox (controlador de temperatura (PID) e chapa de aquecimento) foi capaz de restabelecer a temperatura inicial fixada em um tempo de aproximadamente 10 min. Deste modo, o início da reação foi considerado a partir do momento da adição do álcool no sistema reacional

Em todos os experimentos realizados a agitação magnética empregada foi constante e igual a 1000 rpm, que é a maior velocidade de agitação alcançada pelo equipamento. Ao fim do tempo reacional, o produto obtido foi dissolvido em 10 mL de hexano e centrifugado durante 5 min e 2500 rpm para separação do catalisador sólido. Após essa etapa, o produto da reação foi lavado com água destilada e novamente centrifugada. O processo de lavagem com água destilada e centrifugação foi repetido por mais duas vezes. Em

seguida, a fase orgânica foi transferida para um evaporador rotativo onde todos os voláteis foram extraídos usando aquecimento (50 °C) e baixo vácuo (200 mmHg). O produto da reação foi transferido para um frasco de polietileno e estocado com o agente dessecante sulfato de magnésio anidro. Após esse tratamento as amostras foram analisadas.

4.3.3. Recuperação dos catalisadores K10 e H2SO4-K10 para os testes de reuso

Após as reações de transesterificação e esterificação serem realizadas, para investigar o reuso dos catalisadores K10 e H2SO4-K10 (seção 5.11), a mistura final foi solubilizada em hexano e centrifugada durante 5 min a 2500 rpm. Em seguida, o catalisador foi separado da fase orgânica, levado à estufa a 120 °C por 2 h para secagem. Depois de seco o catalisador foi desaglomerado, dando origem a um pó finamente dividido e de coloração marrom clara. O catalisador recuperado foi transferido para um frasco de vidro e mantido em dessecador até a próxima reação. Para fins de diferenciação entre os catalisadores novos (K10 e H2SO4-K10) e reusados, os catalisadores recuperados foram denominados de R-K10 e R-H2SO4-K10. No fluxograma da Figura 13 apresentam-se as etapas de recuperação do catalisador, do solvente e o tratamento da fase orgânica (biodiesel).

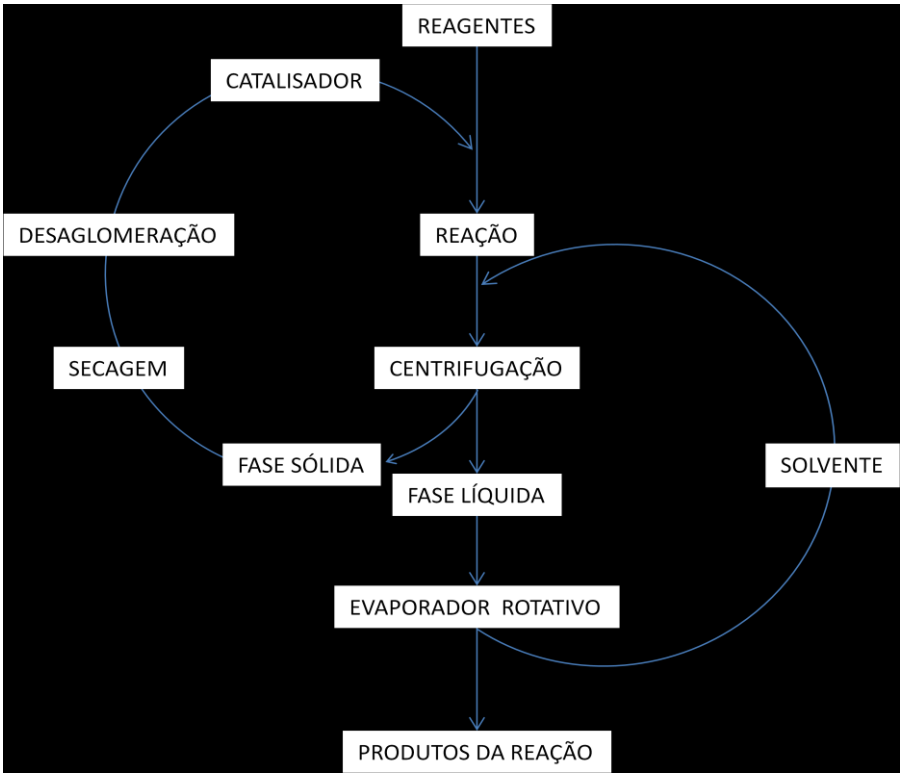


Figura 13. Fluxograma de recuperação do catalisador, do solvente e do tratamento da fase orgânica.

4.4. Síntese de ácidos graxos

Os ácidos graxos do sebo bovino (AGSB) e os ácidos graxos do óleo de soja (AGOS) utilizados nos experimentos deste trabalho foram sintetizados em duas etapas distintas: a saponificação dos glicerídeos seguida da hidrólise dos sabões formados, como reportado na literatura [138]. A saponificação dos glicerídeos foi desenvolvida em um béquer de 1 L onde foram adicionados 200 g de SB. A temperatura foi ajustada e estabilizada em 70 °C. Em seguida, foram acrescentados no béquer 250 mL de uma solução de NaOH 30% (m/m). Conduziu-se a reação em um banho-maria, sob agitação mecânica contínua, por 4 h até a saponificação completa dos glicerídeos do SB. Depois de completada a reação o sabão foi transferido para um béquer de 2 L e diluído com água destilada até o volume de 1,5 L. Com o uso de agitação mecânica, a mistura foi homogeneizada e obteve-se um sabão líquido diluído.

A reação de hidrólise dos sabões foi realizada após a saponificação dos glicerídeos do SB. Ao sabão líquido diluído foram adicionados, cuidadosamente, 300 mL de HCl 3 mol L^{-1}, até a formação de uma massa branca, pastosa e homogênea, que é o ácido graxo. Esta massa de ácidos graxos foi transferida para um béquer de 1 L, e aquecida a 70°C. A massa permaneceu aquecida até a efetiva separação da água residual contida no ácido graxo. Em seguida, o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação e lavado diversas vezes com água destilada quente para remoção do HCl. A lavagem da massa de ácidos graxos foi interrompida quando o pH da água de lavagem ficou próximo ao pH da água destilada o que ocorreu após, aproximadamente, oito lavagens (pH entre 5 e 6). O ácido graxo foi diluído com éter etílico (ou diclorometano) na proporção de 1:1. Foi adicionado sulfato de magnésio ($MgSO_4$, agente secante) sob agitação por 10 min. Em seguida, a mistura foi filtrada e o sulfato de magnésio separado da fase líquida. Para a remoção de parte das impurezas encontradas na massa de ácidos graxos, adicionou-se carvão ativado e agitou-se a mistura por, aproximadamente, 30 min. A mistura foi filtrada e o carvão ativado foi separado. Finalmente, a solução foi transferida para um balão de vidro e o solvente foi separado dos ácidos graxos empregando-se um evaporador rotativo por 4 h, sob vácuo e temperatura de 60 °C. Após resfriados, os ácidos graxos foram transferidos para um frasco e estocados em um freezer.

4.5. Modificação da Montmorillonita para emprego na transesterificação e esterificação metílica

A modificação da Montmorillonita (K10) foi feita com o emprego do ácido sulfúrico [94]. Uma suspensão de 10% (m/v) de argila em uma solução de H_2SO_4 8 mol.L^{-1} foi mantida sob agitação constante a 90° C por 2 h. Terminado esse tempo, a suspensão foi resfriada e o líquido foi removido por filtração a vácuo. Em seguida, a argila foi submetida a lavagens sucessivas até a água de lavagem apresentar o mesmo pH da água destilada. Em seguida o material úmido foi mantido na estufa (100°C) até que estivesse seco. Logo após, o material foi desaglomerado e estocado em um frasco hermeticamente

fechado. Esse novo catalisador obtido pela ativação da K10 por ácido sulfúrico foi denominado H_2SO_4-K10 [128, 133, 135]

4.6. Procedimentos analíticos

4.6.1. Caracterização do sebo bovino

As propriedades do SB foram determinadas de acordo com os Métodos Oficiais da *American Oil Chemists' Society* (AOCS) [139] apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Métodos da AOCS empregados para as análises do sebo bovino [139]

Análise	Método
Ácidos graxos livres	Ca 5a-40
Umidade	Ca 2b-38
Índice de saponificáveis	Cd 3-25
Material insaponificável	Ca 6a-40
Impurezas insolúveis	Ca 3a-46
Índice de peróxido	Cd 8-53
Índice de iodo	Cd 1-25

4.6.2. Caracterização do biodiesel de sebo bovino

As propriedades do biodiesel de SB foram determinadas segundo os métodos apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Métodos empregados para as análises do biodiesel de sebo bovino.

Análise	Método
Glicerol livre	ABNT 15341
Glicerol total	ABNT 15344
Enxofre total	ASTM D5453
Ponto de fulgor	ASTM D93
Viscosidade	ASTM D445
Massa específica	ASTM D1298
Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D6371

4.6.3. Determinação da pureza do biodiesel por Cromatografia Gasosa (CG)

Os ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação dos triglicerídeos foram analisados por cromatografia gasosa (CG), empregando-se um instrumento Varian CP–3800 GC equipado com sistema de injeção capilar *on column* operando, inicialmente, de 90 a 380°C (100ºC/min) e volume injetado de amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar VF-5ht Varian com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,1 µm de espessura. A programação da temperatura foi a seguinte: temperatura inicial 50 °C (1 min); aquecimento de 50 a 180 °C a uma taxa de 15 °C/min; aquecimento de 180 a 230 °C a uma taxa de 7 °C/min; aquecimento de 230 a 380 °C a uma taxa de 30 °C/min (10 min). O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 380 °C. Gás hélio, ultra puro (99,999%), foi usado como gás de arraste. A pureza (*P*, %) em termos de

FAME foi quantificada na presença de trioctanoato de glicerila (padrão interno) e calculada através da Equação 1:

$$P(\%) = \frac{m_{PI}.A_S.F}{m_S.A_{PI}}.100 \qquad \text{Equação 1}$$

onde: m_{PI} é a massa do padrão interno, A_S é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra, F é o fator de resposta, A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno e m_S é a massa da amostra a ser analisada.

Um cromatograma típico obtido através da injeção de uma amostra biodiesel metílico de sebo bovino (BMSB), empregando-se o método cromatográfico descrito acima está apresentado na Figura 14. Observa-se que na Figura 14 os FAME do sebo bovino eluem primeiro na coluna sendo, então, detectados pelo detector FID do cromatógrafo. Em seguida, os picos dos monoglicerídeos aparecem seguidos pelos diglicerídeos e pelos triglicerídeos.

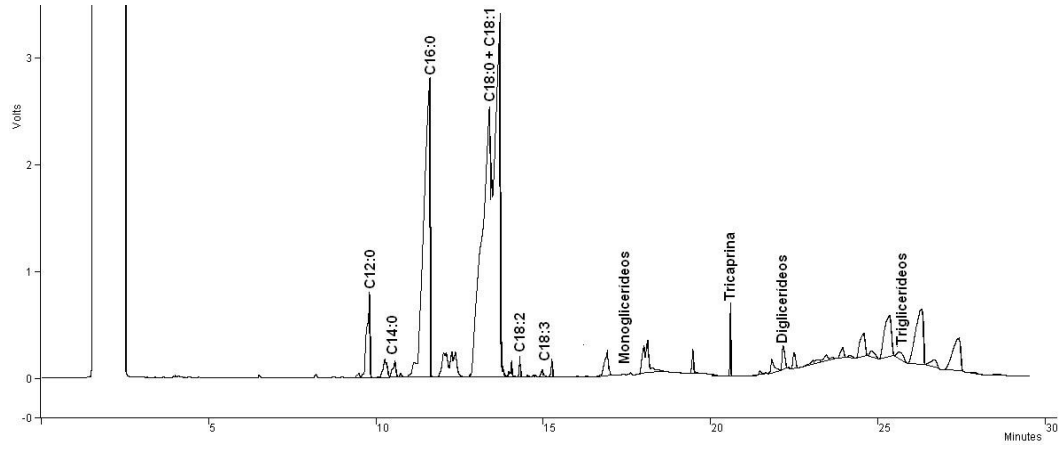


Figura 14. Cromatograma típico do biodiesel metílico de sebo bovino.

Na Tabela 14 são apresentados os tempos de retenção característicos de cada grupo de substâncias que podem ser encontradas em uma amostra de biodiesel. O pico que elui primeiro, com tempo de retenção igual a 2,2 min, é referente ao solvente da amostra, que nesse caso é o n-heptano.

Tabela 14. Tempos de retenção dos ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos em uma amostra de BMSB.

Componentes	Tempo de retenção (min.)
Ésteres metílicos de sebo bovino	entre 9,1 e 15,6
Monogligerídeos	entre 16,8 e 18,7
Padrão Interno (Trioctanoato de glicerila)	20,5
Diglicerideos	entre 21,0 e 22,5
Triglicerídeos	entre 23,4 e 27,5

O rendimento do biodiesel (*R*, %), relacionado com a quantidade de mistura perdida (triglicerídeos e FAME) dentro do reator depois das etapas de purificação (neutralização, lavagem e secagem), foi calculado através da Equação 2,

$$R(\%) = \frac{m_r}{m_t}.100 \qquad \text{Equação 2}$$

onde: m_f é a massa real do biodiesel obtido e m_t é a massa teórica do biodiesel [12, 44, 140, 141].

4.6.4. Determinação da composição do sebo bovino por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

A análise da composição do sebo bovino em termos de ácidos graxos foi realizada pelo Laboratório de Energética Química do Departamento de Engenharia e Arquitetura da Universidade Salvador. A análise foi realizada empregando-se um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-17A acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu GC-MS modelo QP5050A. Uma amostra de 10 mg de biodiesel metílico de sebo bovino foi dissolvido em 1 mL de hexano. Uma alíquota de 1 µL da solução de hexano foi injetada no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas com uma coluna capilar

DB-5HT (5% fenil 95% metil-polysiloxano), com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e filme com 0,1 µm de espessura. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 300 ºC. A razão de *split* foi 1:50. A programação da coluna foi: temperatura inicial de 80 ºC (1 min), aquecimento de 80 ºC a 200 ºC a uma taxa de 4ºC/min, permanência em 200°C por 1 min, aquecimento de 200 ºC a 300 ºC a uma taxa de 12 ºC/min, permanência em 300°C por 8 min. As análises com o detector de massas foram mantidas no modo *scan*, com tempo de aquisição de 49,39 min e tempo de corte de solvente em 8 min; intervalo de massas de aquisição, 40 a 450 Da ; energia de 70 eV; voltagem do detector de 1.3 kV; detector do tipo quadrupolo; gás de arraste hélio (1,5mL/min). Os ácidos graxos foram identificados através da comparação do espectro de massas de um cromatograma de íons totais obtido da biblioteca interna do equipamento (Wiley 229).

4.6.5. Determinação do percentual de FAME em ácidos graxos

A atividade dos catalisadores foi avaliada calculando-se a pureza (*P*, %) do biodiesel (% em FAME) obtido na reação de esterificação metílica dos AGSB ou AGOS. O cálculo da pureza foi realizado através de titulação ácido-base empregando-se uma solução 0,1 mol.L^{-1} de KOH, uma solução 1:1 (v/v) de éter etílico:etanol e fenolftaleína como indicador. Para a análise foram pesados 0,5 g do produto da reação de esterificação dos ácidos graxos em um Erlenmeyer e, em seguida, foram adicionados 10 mL da solução 1:1 éter etílico:etanol e 3 gotas de fenolftaleína. Então, titulou-se a mistura com a solução 0,1 mol.L^{-1} de KOH até que o meio se tornasse rosa, ou seja, até que se alcançasse o ponto de viragem. O volume de solução gasto na neutralização dos ácidos graxos foi anotado e o cálculo da pureza foi realizado conforme a Equação 3.

$$P(\%) = \frac{v_i - v_f}{v_i} \qquad \text{Equação 3}$$

onde: v_i é o volume de titulante gasto no branco (ácidos graxos antes da reação) e v_f é o volume de titulante gasto para neutralizar os produtos da reação de esterificação.

4.6.6. Determinação do percentual de FAME em misturas sintéticas de ácidos graxos e sebo bovino

Os ésteres metílicos obtidos a partir das reações simultâneas de transesterificação e esterificação foram analisados por cromatografia gasosa e o teor de ácidos graxos livres presentes no produto final foi analisado por titulação ácido-base. A pureza (*P*, %) em termos de FAME foi quantificada empregando-se a Equação 4:

$$P(\%) = \frac{m_{PI}.A_S.F}{m_S.A_{PI}}.[(1-\mathrm{x}) + \mathrm{x}.(2\mathrm{p}-1)].100 \qquad \text{Equação 4}$$

onde: m_{PI} é a massa do padrão interno, A_S é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra, F é o fator de resposta, A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno, m_S é a massa da amostra a ser analisada, x é o percentual de AGL presentes na mistura inicial e p é o percentual de AGL que reagiram (calculado de acordo com a Equação 3).

4.6.7. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG) dos catalisadores

As análises termogravimétricas (ATG/ATD) foram realizadas no aparelho Shimadzu TA-60WS, em atmosfera de N_2 (20 mL/min); com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25 a 900°C.

4.6.8. Difração de Raios X (XRD)

Os perfis de difração dos catalisadores foram obtidos em um Difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuKα, λ = 1,5406 Å, voltagem de 30,0 kV e corrente de 30,0 mA, ângulo 2θ variando de 3 a 80°, velocidade de corrida de 2º/min e passo de 0,02º.

4.6.9. Área Superficial e Volume de Poros

Os catalisadores foram caracterizados através de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Nova 2200e, Quantachrome Instruments). Antes da análise, os catalisadores foram degaseificados a vácuo a 200 °C durante 24 h. Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.6.10. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em um espectrômetro de marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, analisadas em pastilhas de KBr , com capacidade para 64 varreduras e resolução de 8 cm^{-1}. A região espectral selecionada foi infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}).

4.7. Estratégia de otimização

O desenvolvimento e otimização do processo de obtenção do biodiesel metílico do sebo bovino (BMSB) foi realizado utilizando-se o Planejamento Fatorial Completo, a Matriz de Doehlert e a Metodologia de Superfície de Resposta. O Planejamento Fatorial Completo e o Planejamento Matriz de Doehlert foram desenvolvidos para estudar o efeito das variáveis e a das interações entre as variáveis sobre o processo [142, 143]. A Metodologia de Superfície de Resposta foi aplicada para otimizar o processo de obtenção de FAME. Todos os experimentos de transesterificação dos triglicerídeos (TG) do sebo bovino (SB) e esterificação dos AGSB para a produção de FAME foram realizados de acordo com o procedimento geral anteriormente descrito na seção 4.3. As variáveis reacionais estudadas, definidas como fatores (*k*), foram a razão molar (*M,* metanol:SB e metanol:AGSB, mol/mol), razão mássica (*C*, catalisador:SB, % m/m), tempo de reação (*t*, min) e temperatura do sistema (*T*, °C). As respostas avaliadas foram a pureza (*P*, %) e o rendimento (*R***,** %) do biodiesel da mistura final obtida. Todos os dados experimentais foram processados empregando-se o software *Statistica* [144].

4.7.1. Planejamento Fatorial Completo

Através de um Planejamento Fatorial Completo investigou-se a influência dos quatro fatores ($k = 4$) em dois níveis ($n = 2$) para a transesterificação do SB e a esterificação dos AGSB. O número total de experimentos necessários para esse planejamento experimental é dado por $n^k = 2^4 = 16$. Adicionalmente, foram realizadas quatro repetições no ponto central, para avaliação do erro experimental, totalizando vinte experimentos [41, 53, 140, 141].

Os fatores estudados e os respectivos níveis empregados nos experimentos, além das estimativas dos efeitos e interações estão apresentados em Tabelas nas seções 5.2, 5.7 e 5.9. O Gráfico de Pareto foi construído de forma que os comprimentos das barras são proporcionais aos

valores absolutos dos efeitos e das interações estimados, os quais ajudam a comparar a importância relativa de cada um destes no sistema reacional estudado (Teste t, bilateral, α = 0,05). A significância dos efeitos foi checada pela Análise da Variância (ANOVA), com o Teste *F* e, adicionalmente, usando os níveis de significância *P-valor* (α = 0,05) [41, 145].

Um modelo linear matemático, representado por uma equação polinomial de primeira ordem (Equação 5), foi desenvolvido para descrever as relações entre a variável resposta (pureza ou rendimento) e as variáveis independentes das condições da metanólise [16, 87]

$$Z = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i X_i + \sum_{i<j=1}^{4} \beta_{ij} X_i X_j \qquad \text{Equação 5}$$

onde: Z é a resposta pureza ou rendimento; β_0 é o termo constante, β_i e β_{ij} são os coeficientes do termos lineares e de interações do modelo, respectivamente; X_i, X_j (i=1, 4; j=1, 4; i≠j) representam as variáveis independentes codificadas [146].

4.7.2. Planejamento Matriz de Doehlert

Os resultados obtidos através dos experimentos do Planejamento Fatorial Completo foram avaliados e os fatores que mais influenciaram as respostas pureza e rendimento foram investigados mais detalhadamente. O número de experimentos necessários para o Planejamento Doehlert é dado por $K^2 + K + C$, onde K é o número fatores investigados e C é o número de repetições no ponto central. Assim para esse estudo foram empregados dois fatores ($K = 2$) e quatro repetições no ponto central ($C = 4$), totalizando dez experimentos [53].

Os níveis dos fatores foram tomados com base em experimentos previamente realizados considerando Planejamento Fatorial Completo e as

reações de obtenção de biodiesel seguiram o procedimento geral (seção 4.3). O Planejamento Matriz de Doehlert realizado está apresentado com mais detalhes nas seções 5.3, 5.8 e 5.10 que se seguem.

A partir das respostas obtidas pelos experimentos da Matriz de Doehlert, um modelo quadrático (Equação 6) foi desenvolvido para descrever as relações entre a variável resposta (pureza ou rendimento) e as variáveis independentes das condições da metanólise [146, 147].

$$Z = \beta_0 + \sum_j \beta_j X_j + \sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_j \beta_{jj} X_j^2 + e \qquad \text{Equação 6}$$

onde: Z é a resposta pureza ou rendimento; β_0 é o termo constante, β_j e β_{ij} são os coeficientes do termos lineares e de interações do modelo, respectivamente; β_{jj} é o coeficiente dos termos quadráticos; X_i, X_j e X_j^2 ($i=1, 4; j=1, 4; i \neq j$) representam as variáveis independentes codificadas.

4.7.3. O critério de Lagrange

O critério de *Lagrange* foi usado para a determinação do ponto crítico da equação de segunda-ordem. O modelo de segunda ordem é obtido a partir dos resultados experimentais da Matriz de Doehlert. O critério de *Lagrange* é baseado no Hessiano (*H*) da resposta $Y = f(A, B)$, com respeito aos dois fatores A e B, como pode ser visto na Equação 7:

$$H(A_0 B_0) = \left(\frac{\partial Y}{\partial A^2}\right).\left(\frac{\partial Y}{\partial B^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B}\right)^2 \qquad \text{Equação 7}$$

O ponto critico (a_0, b_0) é um ponto de máximo se $H(a_0, b_0) > 0$ e $\partial^2 Y/\partial A^2\ (a_0, b_0) < 0$; ele é um ponto de mínimo se $H(a_0, b_0) > 0$ e $\partial^2 Y/$

$\partial A^2\ (a_0, b_0) < 0$; um ponto de cela existe se $H(a_0, b_0) < 0$. Se a superfície de resposta tem um ponto de máximo ou de mínimo, este ponto é calculado resolvendo-se o sistema formado pelas Equação 8 e Equação 9:

$$\frac{\partial Y}{\partial A} = 0 \qquad \text{Equação 8}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial B} = 0 \qquad \text{Equação 9}$$

Os valores reais dos efeitos e das interações podem ser calculados a partir dos valores codificados empregando-se a Equação 10:

$$C_i = \left(\frac{X_i - X}{\Delta X}\right).\alpha \qquad \text{Equação 10}$$

onde: C_i é o valor codificado para o nível do fator *i*, x_i é o seu valor real no experimento, *x* é valor real no centro do domínio do experimento, Δx é o passo de variação do valor real e α é o valor codificado limite para cada fator.

5. Resultados e Discussões

Na seção 5.1 está apresentada a caracterização do SB empregado no desenvolvimento deste trabalho. Nas seções 5.2 e 5.3 estão apresentados os primeiros resultados dos experimentos catalíticos empregando-se o KOH como catalisador alcalino na obtenção de BMSB. Para a realização dos experimentos utilizou-se o Planejamento Fatorial Completo e o Planejamento Matriz de Doehlert. Os efeitos das variáveis sobre as respostas obtidas foram calculados e analisados através de testes estatísticos e metodologia de superfície de resposta. Na seção 5.4 foi realizada a caracterização do biodiesel obtido através da alcoólise alcalina do SB.

Na seção 5.5 estão apresentadas as análises de DRX, ATG e ATD, área superficial, e FTIR, que caracterizam os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

Com base nos resultados obtidos nas seções anteriores para a transesterificação alcalina do SB, foram realizados na seção 5.6 os primeiros experimentos com os catalisadores sólidos K10 e H_2SO_4-K10. Eles foram empregados na transesterificação e esterificação do SB e, inclusive, foi investigada a possibilidade da catálise da transesterificação e esterificação simultaneamente.

Nas seções 5.7 e 5.8 são apresentados os experimentos de transesterificação metílica do SB usando o H_2SO_4-K10 como catalisador. Analogamente, nas seções 5.9 e 5.10 são apresentados os resultados da esterificação metílica dos AGSB empregando-se o catalisador K10. O emprego do Planejamento Fatorial Completo e da Matriz de Doehlert possibilitou avaliar a importância dos efeitos das variáveis sobre as respostas e a metodologia de superfície de resposta.

Finalmente, na seção 5.11 são apresentados os resultados da avaliação da possibilidade da reutilização dos catalisadores sólidos na transesterificação e esterificação. Na seção 5.12 estão apresentados os experimentos catalíticos de transesterificação do SB e esterificação dos AGSB empregando-se diferentes tipos de álcoois.

5.1. Características físico-químicas do sebo bovino

A matéria-prima utilizada neste estudo é sólida, amarelada e apresenta odor peculiar. O material foi acondicionado em galões de polietileno hermeticamente fechados e armazenados à sombra, em locais secos e em temperaturas normalmente abaixo de 20 °C. A caracterização química do SB foi feita de acordo com os métodos da *American Oil Chemists' Society - AOCS* [139] e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15.

O SB analisado apresentou uma quantidade razoável de AGL (0,5 %). Segundo a literatura, o emprego de catalisadores alcalinos (por exemplo, hidróxidos e alcóxidos) na transesterificação de matérias-primas graxas com valores de AGL maiores que 0,5 % não é conveniente pois podem implicar em uma maior saponificação da mistura, maior consumo do catalisador e, consequentemente, em diminuição da pureza e rendimento do biodiesel obtidos ao final da reação.

Tabela 15. Propriedades do sebo bovino.

Ensaios	Resultados	Método
Ácidos Graxos Livres (%)	0,5	AOCS Ca 5a-40
Índice de Iodo (cg I_2/g amostra)	37	AOCS Cd 1-25
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	200	AOCS Cd 3-25
Umidade (%)	0,01	AOCS Ca 2b-38
Material Insaponificável (%)	0,5	AOCS Ca 6a-40
Impurezas Insolúveis (%)	0,16	AOCS Ca 3a-46
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	0,10	AOCS Cd 8-53

O teor de umidade da amostra, 0,01 %, também foi baixo e está dentro dos níveis adequados (< 0,05%) para a realização de uma transesterificação alcalina [31]. A água também pode causar a formação de sabão, através de reações paralelas indesejáveis, consumindo o catalisador e diminuindo sua eficiência na conversão da matéria-prima graxa [1, 56, 140, 141, 148]. De acordo com estes dois valores encontrados, pode-se inferir que o valor do

índice de acidez encontrado foi baixo devido ao baixo percentual de umidade do SB. Altos índices de acidez estão relacionados ao desenvolvimento do processo de rancidez hidrolítica e oxidativa na matéria-prima. Estes processos são desencadeados pelos altos teores de umidade no SB e pelas altas temperaturas de armazenamento [2, 4, 20, 26, 110, 140, 148].

O índice de iodo está diretamente relacionado com o grau de insaturação das moléculas de ácidos graxos, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento do numero de duplas ligações nos compostos graxos [26]. Normalmente, o índice de iodo do SB está entre 35 e 48 cg I_2/g amostra. O SB usado apresentou um valor de 37. Este baixo valor encontrado pode ser atribuído à proporção entre ácidos graxos saturados e ácidos graxos insaturados que constituem o SB. De fato, observando a composição do SB apresentado na Tabela 16, observa-se que o ácido esteárico (32,6%) está presente em quantidades maiores que o acido oléico (28,7%). Isto pode explicar o baixo nível do índice de iodo encontrado, porque o ácido esteárico é um ácido graxo saturado [110, 112]. O índice de iodo é importante porque indica o grau de estabilidade oxidativa do combustível, que é o grau de resistência à oxidação da molécula. [26] O bicombustível originado de matérias-primas com alto grau de insaturação pode causar a formação de depósitos no motor e a deterioração do óleo lubrificante. [22, 26, 110].

O índice de saponificação é uma estimativa do peso molecular médio dos ácidos graxos que constituem o SB. Ele é definido como o número de miligramas de KOH requerido para saponificar um grama de gordura (mg KOH/g amostra). Quanto maior o índice de saponificação, menor é a média do comprimento da cadeia dos triglicerídeos. O valor encontrado para o SB foi de 200 mg KOH/g, que está dentro da faixa aceitável (entre 190 e 202 mg KOH/g) para esta matéria-prima. Este valor confirma que boa parte dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do SB apresentam cadeias pequenas, ou seja, 37,7% são ácidos graxos com cadeias iguais ou menores que 16 carbonos [112].

A umidade, impurezas insolúveis e material insaponificável são calculadas para expressar a pureza da gordura. A umidade da amostra de gordura é calculada por pesagem e fervura e a perda de peso será a umidade. A recomendação é de que o conteúdo de umidade seja menor do que 1%.

Impurezas são partículas de carne e ossos que ficam aglutinadas após a filtração, ou contaminantes externos, ou resíduos dos containers. Insaponificáveis são os pigmentos e esteróis presentes no conteúdo digestivo, com origem em plantas e cereais da alimentação dos animais. O teor de insaponificáveis deve ser menor do que 1%. O somatório dos três itens não deve exceder a 3%. Observando-se a Tabela 15, temos que a soma destes três parâmetros foi de 0,67%, e, portanto, é um SB adequado e está dentro das especificações [112].

O Índice de peróxido (IP) possibilita estimar o grau de rancidez da gordura. Radicais livres presentes no meio entram em contato com oxigênio molecular e formam peróxido que, em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de hidroperóxido e outro radical livre. Os hidroperóxidos dão origem a dois radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres, dando assim uma progressão geométrica. Os valores de IP devem estar entre 0 e 20 mEq/kg e quanto maior o valor do IP maior o grau de rancidez da amostra. Na Tabela 15 pode-se observar que o índice de peróxido do SB está bem próximo de 0 (0,1 mEq/kg) indicando que a matéria-prima está bem conservada, sem sofrer degradação [22, 112].

O SB foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (seção 4.6.4) no Laboratório de Energética Química do Departamento de Engenharia e Arquitetura da Universidade Salvador. Verificou-se que o mesmo era composto majoritariamente dos ácidos esteárico, palmítico e oléico; juntamente com pequenas quantidades dos ácidos láurico, mirístico, linoléico e linolênico. O percentual de cada ácido graxo encontrado no SB está apresentado na Tabela 16. Nesta tabela, observa-se que a proporção entre os ácidos graxos saturados e insaturados é semelhante àquelas encontradas na literatura, ou seja, a maior parte dos ácidos graxos presentes no sebo bovino é saturada. A partir da composição em ácidos graxos obtidos na análise, a massa molar média do SB foi calculada e o valor encontrado foi 848,08 g/mol [22, 26, 110].

Tabela 16. Percentual de ácidos graxos na composição do sebo bovino.

Ácidos Graxos	% [a]	% [110]	% [26]
Láurico (C12:0)	3,4	0,06	-
Mirístico (C14:0)	3,2	2,69	2,68
12-Metil-Tetradecanóico (C15:0)	-	1,14	0,93
14-Metil-Pentadecanóico (C16:0)	-	1,65	-
6,7-metileno-octadecanóico (C18:0)	-	1,06	-
Palmítico (C16:0)	31,1	22,3	26,18
Palmitoleico (C16:1)	-	-	1,90
Heptadecanóico (C17:0)	-	-	1,74
Esteárico (C18:0)	32,6	41,28	33,69
Oléico (C18:1) cis	28,7	28,82	30,09
Elaídico (C18:1) trans	-	-	1,74
Linoléico (C18:2)	0,5	0,58	0,76
Linolênico (C18:3)	0,4	-	-
Araquídico (C20:0)	-	0,42	0,30
PMAG	270,03	274,90	273,41
PMTG	848,08	862,71	858,23
∑ A.G. Saturados (%, m/m)	70	71	66
∑ A.G. Insaturados (%, m/m)	30	29	34

[a] este trabalho; PMAG = Massa molar média dos ácidos graxos; PMTG = Massa molar média dos triglicerídeos

5.2. Planejamento Fatorial Completo na transesterificação alcalina do sebo bovino

Nesta seção, desenvolveu-se uma série de experimentos de transesterificação metílica do sebo bovino, usando o hidróxido de potássio como catalisador. Embora este trabalho tenha seu foco principal na investigação da Montmorillonita como catalisador na produção do biodiesel metílico de sebo bovino, os experimentos desenvolvidos nesta seção se

justificam pela importância da catálise homogênea para obtenção comercial do biodiesel.

Além disso, apesar do sebo bovino ser a segunda matéria-prima mais empregada para a produção de biodiesel no Brasil [109], até o presente momento não se encontram muitos trabalhos na literatura científica relatando a produção de biodiesel metílico de sebo bovino através da transesterificação alcalina homogênea, conforme apresentado anteriormente na Tabela 7 da seção 3.5.

Semelhantemente, até então, não foram reportados trabalhos empregando as ferramentas estatísticas Planejamento Fatorial Completo e Planejamento Matriz de Doehlert na produção de BMSB. Neste sentido, o emprego destas duas ferramentas estatísticas na obtenção do biodiesel metílico de sebo bovino através da catálise homogênea foi de caráter inédito.

Neste contexto, experimentos prévios de obtenção de biodiesel de sebo bovino empregando-se o hidróxido de potássio como catalisador foram realizados conforme a metodologia apresentada na seção 4.3.1. Para investigar os efeitos relativos de cada variável (k, fatores) sobre a pureza (P, %) e o rendimento (*R*, %) do produto obtido ao fim da reação foi empregado um Planejamento Fatorial Completo, conforme descrito na seção 4.7.1 [140, 141]. Para a transesterificação alcalina do sebo bovino os fatores estudados foram a razão molar metanol:SB (*M*), razão mássica KOH:SB (*C*), tempo de reação (*t*, min) e a temperatura do sistema (*T*, °C). Os níveis máximos e mínimos de cada uma das variáveis foram escolhidos com base em experimentos prévios relatados na literatura [1, 3, 7, 12, 16, 22, 23, 26, 51, 142, 148] e estão apresentados na Tabela 17. Esta Tabela relaciona os valores reais dos fatores com os respectivos valores codificados, ou seja, -1, 0 e +1.

O SB é sólido à temperatura ambiente e isso impede que a metanólise dessa gordura animal possa ser investigada em condições mais brandas sem o emprego de solventes. Assim, a temperatura mínima empregada para estudo foi 50 °C. Por outro lado, para esse mesmo sistema, a temperatura máxima investigada não foi demasiadamente elevada, pois o metanol tem o seu ponto de ebulição igual a 62 °C. Com o objetivo de se evitar qualquer tipo de perda por evaporação no equipamento, além das questões de segurança, optou-se por trabalhar em um nível máximo de temperatura não superior a 80 °C. Desse

modo, a faixa de temperatura investigada (50 a 80°C) não foi mais ampla em vista das características dos reagentes e da capacidade de trabalho dos equipamentos utilizados nos experimentos.

Tabela 17. Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com o catalisador KOH.

		Níveis (*n*)		
Fatores (*k*)	Símbolo	-1	0	+1
Razão molar MeOH:SB(*M*)	X_M	3:1	6:1	9:1
Razão Mássica KOH:SB (*C*, %)	X_C	0,5	1,0	1,5
Tempo reacional (*t*, min)	X_t	20	55	90
Temperatura (*T*, °C)	X_T	50	65	80

Na Tabela 18 são apresentadas as condições experimentais e as respostas obtidas em cada reação para a pureza (*P*, %) e para o rendimento (*R*, %) (Reações 1 a 16). Quatro repetições no ponto central foram incluídas neste planejamento fatorial para avaliar o erro experimental (Reações 17 a 20). O conjunto das respostas obtidas a partir dos pontos fatoriais com as respostas obtidas no ponto central (repetições) torna possível avaliar a falta de ajuste do modelo. Apesar da Tabela 18 apresentar as reações de forma sequenciada e lógica, todos os experimentos foram realizados de forma aleatória a fim a minimizar erros devido a possíveis tendências sistemáticas nas variáveis. Uma análise estatística foi realizada a partir dos valores experimentais e os efeitos principais e efeitos das interações das variáveis foram calculados. A análise dos efeitos principais e das interações para as duas respostas escolhidas juntamente com o teste de significância estatística estão apresentados nas seções 5.2.1 e 5.2.2, a seguir.

Tabela 18. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do Sebo bovino com KOH.

Reação	X_M	X_C	X_t	X_T	P (%)	R (%)
1	+1	+1	+1	+1	99,2	74,1
2	+1	-1	+1	+1	97,9	93,6
3	+1	+1	+1	-1	99,6	88,7
4	+1	-1	+1	-1	97,9	93,7
5	+1	+1	-1	+1	99,5	88,2
6	+1	-1	-1	+1	94,1	94,1
7	+1	+1	-1	-1	99,6	91,9
8	+1	-1	-1	-1	90,1	82,8
9	-1	+1	+1	+1	89,5	61,3
10	-1	-1	+1	+1	71,2	64,9
11	-1	+1	+1	-1	92,3	83,3
12	-1	-1	+1	-1	89,6	73,6
13	-1	+1	-1	+1	90,0	68,9
14	-1	-1	-1	+1	68,9	79,4
15	-1	+1	-1	-1	87,8	63,8
16	-1	-1	-1	-1	77,1	87,6
17	0	0	0	0	98,2	87,6
18	0	0	0	0	99,3	91,4
19	0	0	0	0	99,0	91,0
20	0	0	0	0	99,1	87,3

5.2.1. Análise da resposta pureza (P, %) na transesterificação alcalina do sebo bovino

Os efeitos principais e as interações de primeira e segunda ordem entre os efeitos das variáveis foram calculados a partir dos resultados experimentais obtidos para a resposta pureza (Tabela 18) e estão listados na Tabela 19. Quanto maior for o valor absoluto de um efeito maior será sua influência sobre a resposta e, consequentemente, mais importante ele se torna

dentro do sistema reacional estudado. Esses valores foram obtidos pela Análise de Regressão Múltipla com base no Método dos Mínimos Quadrados, conforme descrito na seção 4.7, a partir dos valores das variáveis codificadas. Juntamente com o cálculo dos valores dos efeitos e interações, uma análise estatística foi realizada e a probabilidade de significância do teste (*p*-valor) foi calculada. No caso da resposta pureza do biodiesel observa-se que todos os efeitos e interações apresentaram valores significantes, com exceção da interação *M*.C.*t* , cujo teste apresentou valor de *t* dentro dos limites de t_{tab} ($-3{,}18 < t_{calc} < +3{,}18$) e *p*-valor igual a 0,6058, ou seja, maior que $\alpha = 0{,}05$.

Tabela 19. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	Efeito	EP	p	Lim. Conf.		Coef.	EP	Lim. de Conf.	
				95%	95%			95%	95%
Média	91,99	0,10	<0,0001	91,67	92,31	91,99	0,10	91,67	92,31
M	13,93	0,22	<0,0001	13,22	14,65	6,97	0,11	6,61	7,32
C	8,81	0,22	<0,0001	8,10	9,53	4,41	0,11	4,05	4,76
t	3,78	0,22	0,0005	3,07	4,50	1,89	0,11	1,53	2,25
T	-2,96	0,22	0,0009	-3,68	-2,25	-1,48	0,11	-1,84	-1,12
M.C	-4,37	0,22	0,0003	-5,08	-3,65	-2,18	0,11	-2,54	-1,83
M.t	-0,93	0,22	0,0255	-1,65	-0,22	-0,47	0,11	-0,82	-0,11
M.T	3,83	0,22	0,0004	3,11	4,54	1,91	0,11	1,56	2,27
C.t	-2,86	0,22	0,0011	-3,57	-2,14	-1,43	0,11	-1,79	-1,07
C.T	2,68	0,22	0,0013	1,97	3,40	1,34	0,11	0,98	1,70
t.T	-2,45	0,22	0,0017	-3,16	-1,73	-1,22	0,11	-1,58	-0,87
M.C.t	-0,13	0,22	0,6058	-0,84	0,59	-0,06	0,11	-0,42	0,29
M.C.T	-3,78	0,22	0,0005	-4,50	-3,07	-1,89	0,11	-2,25	-1,53
M.t.T	1,37	0,22	0,0089	0,65	2,08	0,68	0,11	0,33	1,04
C.t.T	1,10	0,22	0,0161	0,39	1,82	0,55	0,11	0,19	0,91

EP = Erro Padrão; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β0, βM, *etc.).*

De forma a identificar mais claramente quais foram os efeitos individuais e as interações entre os efeitos que mais influenciaram a resposta pureza do biodiesel foi construído o gráfico de Pareto (Figura 15). Este gráfico foi construído a partir dos valores do teste de significância estatística (Teste *t*), bilateral, com um de nível de significância igual a 5% ($\alpha = 0{,}05$). Através do gráfico de Pareto, observou-se que a razão molar metanol:SB (*M*), a razão mássica KOH:SB (*C*) e o tempo reacional (*t*) foram, nessa ordem, os efeitos que mais influenciaram a resposta pureza. O aumento dos valores desses

fatores do nível mais baixo (-1) para o nível mais alto (+1) levou, nesse caso, a um aumento no valor final da pureza da mistura [12]. Isto quer dizer que esses três fatores (*M, C* e *t*) influenciaram positivamente a pureza. De fato a literatura relata que a razão molar metanol:SB (*M*) é um dos efeitos que mais influenciam a pureza final [12, 140, 148], o rendimento [1, 17] e a conversão [28] nos sistemas reacionais.

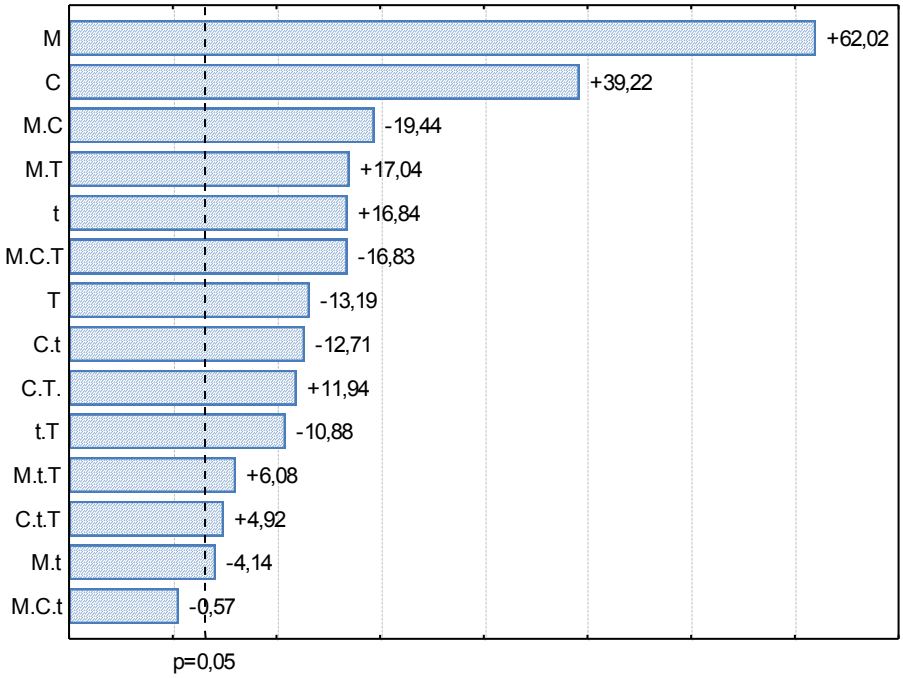


Figura 15. Gráfico de Pareto para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Onde: M = Razão molar MeOH:SB ; C = Razão mássica KOH:SB ; t = tempo reacional; T = temperatura da reação; Curv = curvatura; M.C, M.T, C.t, C.T, t.T e M.t são as interações de primeira ordem entre os fatores; M.C.T, M.t.T, C.t.T, M.C.t são as interações de segunda ordem entre os fatores.

Ao contrário do comportamento apresentado por estes três fatores, um aumento na temperatura de reação (*T*), influenciou negativamente a pureza do biodiesel. Isso quer dizer que um aumento na temperatura resultou na diminuição da quantidade de FAME presentes na mistura ao final da reação. Esse resultado diverge daqueles encontrados na literatura [1, 28, 32, 148] onde, para a obtenção de biodiesel pela rota da transesterificação alcalina e diferentes matérias-primas graxas, o uso de temperaturas mais elevadas

implica, invariavelmente, em maiores percentuais de ésteres alquílicos no produto da reação. O comportamento observado para o efeito da temperatura nos experimentos realizados pode estar relacionado aos equipamentos empregados. Por exemplo, apesar do conjunto reator-condensador estar bem acoplado e vedado, livre de vazamentos, o grande volume interno do conjunto pode ter contribuído para que o equilíbrio líquido-vapor do metanol contido no sistema reacional tivesse diminuído a concentração do álcool na fase líquida. Diversos trabalhos na literatura investigando o aumento da razão molar metanol:óleo na transesterificação indicam a importância da concentração do álcool dentro do sistema catalítico sobre a resposta no percentual de ésteres. Um aumento na concentração do álcool implica em um aumento no teor de biodiesel. Inclusive no gráfico de Pareto da Figura 15 obtido a partir deste Planejamento Fatorial, a título de exemplo nesta discussão, observou-se que o fator que mais influenciou positivamente a resposta pureza foi a razão molar metanol:SB (*M*) [17].

Outro ponto que poderia contribuir para um efeito negativo mais pronunciado da temperatura sobre a pureza do biodiesel seria o mau funcionamento do condensador do conjunto. Porém, durante os experimentos realizados com a temperatura da reação fixada em seu nível superior (80°C), observou-se que o condensador realizava de forma eficiente a troca térmica com os vapores do álcool. O bom funcionamento do condensador possibilitou que o metanol da fase vapor fosse condensado e retornasse à fase líquida do sistema catalítico continuando, desse modo, sua reação com o SB. Portanto, infere-se aqui que o bom funcionamento do condensador não está relacionado aos efeitos negativos da temperatura sobre a resposta pureza.

De acordo com o gráfico de Pareto, Figura 15, todos os efeitos foram significativos para a resposta pureza. Adicionalmente, todas as interações de primeira e segunda ordem apresentaram significância estatística com exceção da interação *M.C.t* que foi insignificante ao nível de 95%. A interação entre os efeitos *M* e *C* apresentou-se bastante significativa com valor do efeito negativo, embora os valores dos efeitos individuais encontrados fossem positivos. Essa influência negativa da interação *M.C* sobre a pureza pode ser atribuída à maior formação de moléculas de água no meio reacional. Isso ocorre quando se usa uma concentração maior de KOH que reage com o metanol para formar a

espécie ativa metóxido (ver Figura 5) [12]. Devido à presença de mais moléculas de água no meio reacional, reações paralelas e indesejáveis podem ocorrer como, por exemplo, a hidrólise dos triglicerídeos e a saponificação dos ácidos graxos livres e triglicerídeos (ver Figura 6) [1, 140, 141]. Isso leva ao maior consumo do catalisador e, consequentemente à diminuição do grau de pureza do BMSB. A interação *M.T* também foi importante, e na ordem dos efeitos e interações foi a quarta que mais influenciou a resposta pureza. Embora o efeito individual de *T* tenha se mostrado negativo, como já discutido anteriormente, a interação entre os efeitos *M.T* apresentou-se com valor positivo.

Os modelos lineares obtidos a partir dos valores codificados e reais dos fatores para a resposta pureza estão apresentados na Equação 11 e na Equação 12, respectivamente

Para investigar a precisão do modelo estatístico foi realizada a ANOVA para a resposta pureza. Através da ANOVA, obteve-se o valor do teste *F* para a regressão linear e para a Falta de Ajuste do modelo e os respectivos *p*-valores (probabilidade de significância do teste). O teste *F* para a regressão linear é definido como a razão da média quadrática devido à regressão sobre a média quadrática devido ao resíduo. O valor de *F* obtido para a regressão foi F_{Calc} = 2,20 (Tabela 20). Nesse caso, o valor do F_{Calc} da regressão apresentou-se menor que o F_{tab} ($F_{(14,\ 5,\ 5\%)}$ = 4,63) e o *p*-valor acima do valor de α = 0,05.

$$P(\%) = 91{,}99 + 6{,}97X_M + 4{,}41X_C + 1{,}89X_t - 1{,}48X_T - 2{,}18X_MX_C - 0{,}47X_MX_t + 1{,}91X_MX_T - 1{,}43X_CX_t + 1{,}34X_CX_T - 1{,}22X_tX_T - 0{,}06X_MX_CX_t - 1{,}89X_MX_CX_T + 0{,}68X_MX_tX_T + 0{,}55X_CX_tX_T \quad \text{Equação 11}$$

$$(r^2 = 0{,}8606)$$

$$P(\%) = 94{,}62 - 2{,}78M - 15{,}52C + 0{,}61t - 0{,}66T + 4{,}12MC - 0{,}03Mt + 0{,}1MT - 0{,}21Ct + 0{,}57CT - 0{,}007tT - 0{,}001MCt - 0{,}08MCT + 0{,}0004MtT + 0{,}002CtT \quad \text{Equação 12}$$

$$(r^2 = 0{,}8605)$$

Em relação à Falta de Ajuste, o teste *F* é definido como a razão da média quadrática devido à Falta de Ajuste sobre a média quadrática devido ao Erro Puro. O valor do teste *F* para a Falta de Ajuste calculado foi F_{Calc} = 589,61 (Tabela 20). Onde o F_{Calc} da Falta de Ajuste mostrou-se muito maior que o F_{tab} ($F_{(2, 3, 5\%)}$ = 9,55) e, consequentemente, o *p*-valor apresentou-se abaixo de α = 0,05. Assim, através destes resultados obtidos pela ANOVA para a resposta pureza podemos concluir que o modelo não é preditivo nem significativo ao nível de confiança de 95% e que a Falta de Ajuste é significante dentro da faixa avaliada. Embora o modelo linear apresente um coeficiente de determinação razoável para a pureza (r^2 = 0,8606), um modelo quadrático deve ser investigado.

Tabela 20. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	P
Regressão	1472,99	14	105,21	2,20	0,1967
β_M	776,63	1	776,63	3846,46	<0,0001
β_C	310,64	1	310,64	1538,54	<0,0001
β_t	57,28	1	57,27	283,67	0,0005
β_T	35,14	1	35,14	174,04	0,0009
β_{MC}	76,28	1	76,28	377,79	0,0003
β_{Mt}	3,47	1	3,47	17,17	0,0255
β_{MT}	58,62	1	58,61	290,31	0,0004
β_{Ct}	32,63	1	32,63	161,63	0,0010
β_{CT}	28,79	1	28,79	142,57	0,0013
β_{Tt}	23,92	1	23,92	118,45	0,0017
β_{MCt}	0,07	1	0,07	0,33	0,6058
β_{MCT}	57,21	1	57,21	283,35	0,0005
β_{MtT}	7,46	1	7,46	36,94	0,0089
β_{CtT}	4,88	1	4,88	24,17	0,0161
Resíduos	238,69	5	47,79		
F. Ajuste	238,09	2	119,05	589,61	0,0001
Erro Puro	0,61	3	0,20		
Total	1711,69	19			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; F(14, 5, 5%): 4,63, F(2, 3, 5%): 9,55; α = 0,05

5.2.2. Análise da resposta rendimento (R, %) na transesterificação alcalina do sebo bovino

A partir dos dados experimentais listados na Tabela 18 para a resposta rendimento foram realizados os cálculos dos efeitos principais e as interações de primeira e segunda ordem entre os efeitos das variáveis. Os valores dos efeitos de cada fator e suas interações estão apresentados na Tabela 21. De forma semelhante à seção 5.2.1, estes valores foram obtidos pela Análise de Regressão Múltipla com base no Método dos Mínimos Quadrados, (seção 4.7), empregando-se os valores codificados das variáveis. Além do cálculo dos valores dos efeitos e interações uma análise estatística foi realizada e a probabilidade de significância do teste (*p*-valor) foi calculada. No caso da resposta rendimento do biodiesel, observa-se que apenas os efeitos *M, C* e *T* e as interações *C.T*, *t.T*, *M.C.t* e *M.C.T* apresentaram valores significantes. Os demais efeitos e interações apresentaram *p*-valores maiores que α = 0,05.

Tabela 21. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	Efeito	EP	p	Lim. Conf. 95%	Lim. Conf. 95%	Coef.	EP	Lim. de Conf. 95%	Lim. Conf. 95%
Média	82,36	0,49	<0,0001	80,81	83,91	82,36	0,49	80,81	83,91
M	15,54	1,09	0,0007	12,08	19,00	7,77	0,54	6,04	9,50
C	-6,19	1,09	0,0108	-9,65	-2,73	-3,09	0,54	-4,82	-1,36
t	-2,94	1,09	0,0737	-6,40	0,52	-1,47	0,54	-3,20	0,26
T	-5,11	1,09	0,0182	-8,57	-1,65	-2,56	0,54	-4,29	-0,83
M.C	0,86	1,09	0,4856	-2,60	4,32	0,43	0,54	-1,30	2,16
M.t	1,21	1,09	0,3461	-2,25	4,67	0,61	0,54	-1,12	2,34
M.T	3,34	1,09	0,0546	-0,12	6,80	1,67	0,54	-0,06	3,40
C.t	1,59	1,09	0,2404	-1,87	5,05	0,79	0,54	-0,94	2,52
C.T	-3,69	1,09	0,0427	-7,15	-0,23	-1,84	0,54	-3,57	-0,11
t.T	-6,24	1,09	0,0105	-9,70	-2,78	-3,12	0,54	-4,85	-1,39
M.C.t	-8,51	1,09	0,0043	-11,97	-5,05	-4,26	0,54	-5,99	-2,53
M.C.T	-3,69	1,09	0,0427	-7,15	-0,23	-1,84	0,54	-3,57	-0,11
M.t.T	0,66	1,09	0,5854	-2,80	4,12	0,33	0,54	-1,40	2,06
C.t.T	-3,26	1,09	0,0576	-6,72	0,20	-1,63	0,54	-3,36	0,10

EP = Erro Padrão; *t* = teste *t*-student; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.);* $t_{tab(3,5\%)}$=±3,18

O gráfico de Pareto da Figura 16 apresenta os efeitos que mais influenciaram o rendimento final do biodiesel: a razão molar metanol:SB (*M*), a razão mássica KOH:SB (*C*) e a temperatura (*T*). Semelhantemente ao encontrado para a resposta pureza, a variável *M* foi a que mais contribuiu positivamente para a resposta rendimento [16, 17]. Além disso, no caso do rendimento e entre os efeitos e interações que se apresentaram significativos, *M f*oi o único fator que apresentou influência positiva sobre a resposta rendimento. Os demais efeitos e interações significativos, quando passaram de seu nível mínimo para o nível máximo, implicaram em uma diminuição nos valores do rendimento final do biodiesel. Assim, observou-se que o aumento da razão molar metanol:SB (*M)* favorece o deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação no sentido dos produtos (FAME e glicerina). Isto, por sua vez, significa um aumento na quantidade de ésteres na mistura final da reação.

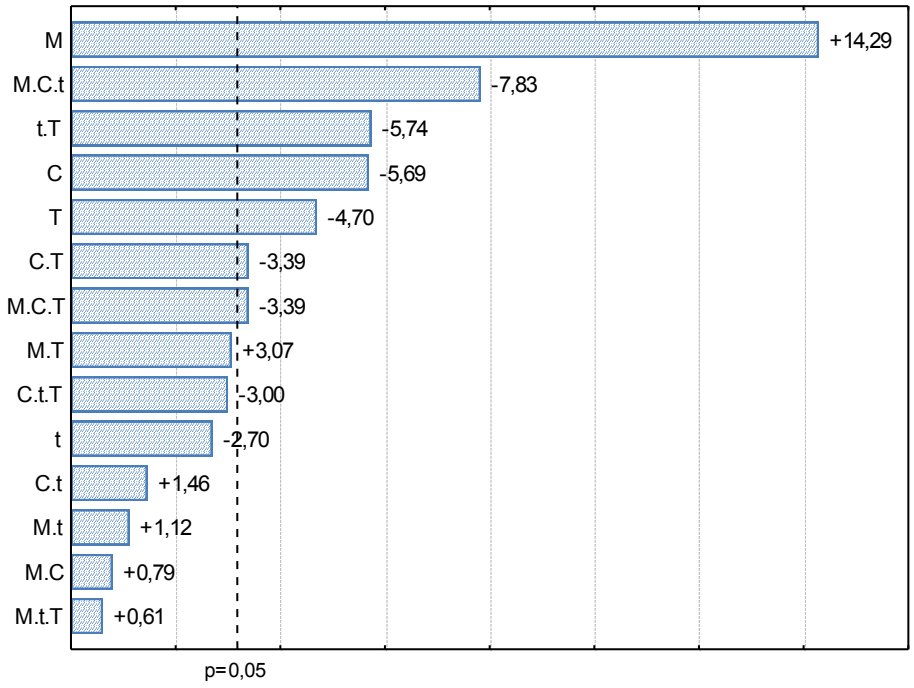


Figura 16. Gráfico de Pareto para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

M = Razão molar MeOH:SB; C = Razão mássica KOH:SB; *t* = tempo reacional; *T* = temperatura da reação; Curv = curvatura; *M*.C, *M*.*T*, C.*t*, C.*T*, *t*.*T* e *M*.*t* são as interações de primeira ordem entre os fatores; *M*.C.*T*, *M*.*t*.*T*, C.*t*.*T*, *M*.C.*t* são as interações de segunda ordem entre os fatores.$t_{(3,\ 5\%)}$=±3,18

De acordo com o gráfico de Pareto, a concentração do catalisador, *C*, é o segundo fator mais importante no processo de obtenção de biodiesel. Tanto para a pureza quanto para o rendimento. Como já visto na seção 5.2.1, para a resposta pureza, a concentração do catalisador apresentou um efeito positivo [12, 28, 41]. Entretanto, para o rendimento este fator implicou em um efeito negativo. Observa-se que um aumento na quantidade de KOH aumenta a quantidade de sabões produzidos através da saponificação dos triglicerídeos. Isto consome parte do catalisador presente no sistema reacional. Os sabões de potássio dissolvem-se na fase glicerol devido à sua polaridade [12, 16, 20, 22, 140, 141]. Isto, invariavelmente, implica em um aumento na solubilidade dos FAME no glicerol. Como resultado, o rendimento em biodiesel diminui.

O terceiro fator mais importante foi a temperatura, *T*, tendo uma influência negativa sobre o rendimento. O efeito da temperatura é o mesmo da concentração do catalisador. O rendimento do biodiesel também diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento da saponificação dos triglicerídeos e subsequente dissolução dos FAME no glicerol. O aumento da temperatura também resulta no aumento da solubilidade dos FAMEs no glicerol [12]. O fator tempo, *t*, em relação aos demais fatores, foi o que menos influenciou a resposta rendimento. O gráfico de Pareto da Figura 16 mostra que sua influência foi negativa, porém, insignificante. Por esta razão, um aumento no valor desta variável não modifica a resposta rendimento significantemente. Isto diverge da maioria dos resultados encontrados na literatura, onde o aumento do rendimento está relacionado com o aumento do tempo reacional [1, 32].

Com exceção das interações *M.C.t* e *t.T*, as interações de primeira e segunda ordem apresentaram pouca ou nenhuma significância estatística. Estas interações (*M.C.t* e *t.T*) têm influência negativa sobre a resposta rendimento e são, inclusive, mais significantes que os simples efeitos de *C, T* e *t* e suas correspondentes interações.

Os modelos lineares obtidos a partir dos valores codificados e reais dos fatores para a resposta pureza estão apresentados na Equação 13 e na Equação 14, respectivamente. Evidentemente, essas equações são válidas somente dentro das faixas experimentais estudadas. A validade do modelo estatístico foi investigada através da ANOVA para a resposta rendimento. Através da ANOVA obteve-se o valor do teste *F* para a regressão linear e para

a Falta de Ajuste do modelo e os respectivos *p*-valores. O valor de *F* obtido para a regressão foi F_{Calc} = 2,27 (Tabela 22). Nesse caso, o valor do F_{Calc} da regressão apresentou-se menor que o F_{tab} ($F_{(14,\ 5,\ 5\%)}$ = 4,63) e o *p*-valor mostrou-se acima do valor de α = 0,05.

$$R(\%) = 82{,}36 + 7{,}77X_M - 3{,}09X_C - 1{,}47X_t - 2{,}56X_T + 0{,}43X_{MC} + 0{,}61X_{Mt} + 1{,}67X_{MT} + 0{,}79X_{Ct} - 1{,}84X_{CT} - 3{,}12X_{tT} - 4{,}26X_{MCt} - 1{,}84X_{MCT} + 0{,}33X_{MtT} - 1{,}63X_{CtT}\ (r^2 = 0{,}8638) \quad \text{Equação 13}$$

$$R(\%) = 146{,}18 - 9{,}46M - 75{,}36C - 0{,}54t - 0{,}58T + 10{,}07MC + 0{,}07Mt + 0{,}11MT + 0{,}94Ct + 0{,}59CT - 0{,}001tT - 0{,}08MCt - 0{,}08MCT + 0{,}0002MtT - 0{,}006CtT\ (r^2 = 0{,}8638) \quad \text{Equação 14}$$

Tabela 22. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	*1919,94*	*14*	*137,14*	*2,27*	*0,1875*
B_M	*965,66*	*1*	*965,66*	*204,19*	*0,0007*
β_C	*153,14*	*1*	*153,14*	*32,38*	*0,0108*
β_t	*34,52*	*1*	*34,52*	*7,30*	*0,0737*
β_T	*104,55*	*1*	*104,55*	*22,11*	*0,0182*
β_{MC}	*2,98*	*1*	*2,98*	*0,63*	*0,4856*
β_{Mt}	*5,88*	*1*	*5,88*	*1,24*	*0,3461*
β_{MT}	*44,56*	*1*	*44,56*	*9,42*	*0,0546*
β_{Ct}	*10,08*	*1*	*10,08*	*2,13*	*0,2404*
β_{CT}	*54,39*	*1*	*54,39*	*11,50*	*0,0427*
β_{Tt}	*155,63*	*1*	*155,63*	*32,91*	*0,0105*
β_{MCt}	*289,85*	*1*	*289,85*	*61,29*	*0,0043*
β_{MCT}	*54,39*	*1*	*54,39*	*11,50*	*0,0427*
β_{MtT}	*1,76*	*1*	*1,76*	*0,37*	*0,5854*
β_{CtT}	*42,58*	*1*	*42,58*	*9,00*	*0,0576*
Resíduos	*302,64425*	*5*	*60,52885*		
F. Ajuste	*288,46*	*2*	*144,23*	*30,50*	*0,0102*
Erro Puro	*14,19*	*3*	*4,73*		
Total	*2222,59*	*19*			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(14,\ 5,\ 5\%)}$: 4,63, $F_{(2,\ 3,\ 5\%)}$: 9,55; α = 0,05

O valor do teste *F* calculado para a Falta de Ajuste foi F_{Calc} = 30,5 (Tabela 22). Onde o F_{Calc} da Falta de Ajuste mostrou-se maior que o F_{tab} ($F_{(2, 3, 5\%)}$ = 9,55), consequentemente apresentando *p*-valor menor que α = 0,05. Assim, de forma semelhante aos resultados obtidos para a resposta pureza, podemos concluir que este modelo também não é preditivo tampouco significativo ao nível de confiança de 95% para a resposta rendimento. Adicionalmente, a Falta de Ajuste do modelo mostrou-se significante dentro da faixa estudada. Portanto, embora o modelo linear apresente um coeficiente de determinação razoável para o rendimento (r^2 = 0,8638), um modelo quadrático precisa ser investigado.

5.3. Planejamento Matriz de Doehlert na transesterificação alcalina do sebo bovino

De acordo com o Planejamento Fatorial Completo realizado, um modelo de segunda ordem é necessário para correlacionar os parâmetros em estudo com as respostas pureza (*P*, %) e rendimento (*R*, %), devido à significância da Falta de Ajuste do modelo encontrado nas ANOVAs das duas respostas. Portanto, empregou-se o Planejamento Matriz de Doehlert a fim de investigar o efeito dos fatores sobre as respostas pureza e rendimento. Esse tipo de planejamento experimental, onde os pontos que representam as condições experimentais configuram um hexágono, permite determinar o modelo quadrático para as respostas investigadas.

Nesta seção, decidiu-se por otimizar os fatores razão molar metanol:SB (*M*) e razão mássica KOH:SB (*C*, %) porque foram as duas variáveis que mais influenciaram as respostas pureza e rendimento final do biodiesel. As outras duas variáveis tempo (*t*) e temperatura (*T*) foram fixadas em seus níveis mínimos 20 min e 50 ºC, respectivamente. Evidentemente, ao fixar as variáveis tempo e temperatura nesta nova série de experimentos supõe-se que poderá haver uma mudança significativa nos valores dos efeitos relativos das variáveis razão molar metanol:SB (*M*) e razão mássica KOH:SB (*C*, %) para cada uma das respostas.

O fator tempo de reação (*t*) foi fixado em seu menor nível (20 min), pois segundo o gráfico de Pareto da Figura 16, sua influência sobre o rendimento do biodiesel não é significante. A influência do fator tempo sobre a resposta pureza é significante, como pode ser visto no gráfico de Pareto da Figura 15. Contudo, optou-se por fixar o tempo de reação em seu menor nível, pois a diferença entre os valores de tempo nos níveis mínimo e máximo é considerável (20 e 90 min): cerca de 4,5 vezes maior. Adicionalmente, a mudança desta variável do nível mínimo para nível máximo não é tão vantajosa quando se observam os resultados da resposta pureza. Além disto, para a escolha do valor mínimo da variável tempo (20 min) levou-se em conta o gasto de energia deste sistema reacional em uma possível escala industrial. De forma semelhante ao Planejamento Fatorial Completo, o Planejamento Matriz de Doehlert apresenta as respostas pureza e rendimento simultaneamente, de forma que os resultados dos experimentos possam ser analisados em conjuntamente (seção 5.3.3).

Semelhantemente, fixou-se o fator temperatura (*T*) em seu menor nível, 50 °C, pois a temperatura tem influência negativa sobre ambas as respostas pureza (Figura 15) e rendimento do biodiesel (Figura 16). É importante enfatizar que, para o caso de uma única fase (fase líquida), a influência da temperatura no rendimento do processo deveria ser positiva. Porém, como apresentado na seção anterior, o modelo mostra uma influência negativa da temperatura porque alguns experimentos foram realizados a 80°C. Nesta temperatura e trabalhando com refluxo, a concentração de metanol no meio reacional é aquela que corresponde à concentração do equilíbrio líquido-vapor e não àquela fixada no planejamento dos experimentos. Consequentemente, é a concentração do metanol e não a temperatura, como variável, que afeta o rendimento do processo.

Os valores reais e codificados dos níveis dos fatores razão molar metanol:SB (*M*) e razão mássica KOH:SB (C) empregados no Planejamento Matriz de Doehlert estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Níveis dos fatores da matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do sebo bovino com KOH.

Fatores (*k*)	Níveis	
Razão Molar metanol:SB	*M*	X_M
	3:1	-1
	4,5:1	-0,5
	6:1	0
	7,5:1	+0,5
	9:1	+1
Razão Mássica KOH:SB,	*C* (%)	X_C
	0,5	-0,866
	1	0
	1,5	+0,866

O planejamento experimental usado para construir a Matriz de Doehlert está apresentado na Tabela 24 (reações 21 a 26). Para avaliar o erro experimental, adicionalmente, foram realizadas quatro repetições no ponto central (reações 27 a 30). Este planejamento para a Matriz de Doehlert totalizou dez experimentos e o procedimento para realizar as reações de transesterificação metílica do SB dos experimentos da Matriz de Doehlert foi o mesmo que aquele descrito anteriormente na seção 4.3.1. Junto ao planejamento experimental, a Tabela 24 traz as respostas obtidas em cada reação para a pureza (*P*, %) e para o rendimento (*R*, %). De maneira análoga ao Planejamento Fatorial Completo realizado anteriormente (seção 5.2), todos os experimentos foram realizados aleatoriamente.

A partir dos valores experimentais obtidos para as respostas pureza e rendimento, foram calculados os valores dos efeitos das variáveis e dos efeitos das interações das variáveis. Também foi realizada uma análise estatística usando o teste da probabilidade de significância (*p*-valor*).* De outro modo, o conjunto das respostas obtidas a partir dos pontos fatoriais com as respostas obtidas no ponto central (repetições), através da ANOVA, torna possível avaliar

a significância do modelo quadrático.

Tabela 24. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do sebo bovino com KOH.

Reação	X_M	X_C	P (%)	R (%)
21	-1	0	87,7	99,0
22	-0,5	+0,866	94,6	88,6
23	+0,5	+0,866	99,4	88,4
24	+1	0	98,4	81,2
25	+0,5	-0,866	89,7	91,6
26	-0,5	-0,866	86,3	99,8
27	0	0	93,7	85,7
28	0	0	94,2	88,2
29	0	0	93,3	86,6
30	0	0	94,1	84,9

t = 20 min e T = 50 °C, para todos os experimentos.

Assim, os efeitos e suas interações, os gráficos de Pareto, os modelos quadráticos obtidos, bem como os resultados das ANOVA para as respostas pureza e rendimento estão apresentados nas seções 5.3.1 e 5.3.2, respectivamente. Posteriormente, na seção 5.3.3, uma avaliação dos modelos quadráticos obtidos foi realizada analisando-se as respostas para a pureza e para o rendimento simultaneamente.

5.3.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert

Os dados experimentais apresentados na Tabela 24 para a resposta pureza foram empregados no cálculo dos efeitos principais e interações entre os efeitos das variáveis razão molar metanol:SB e razão mássica KOH:SB.

Estes efeitos calculados estão listados na Tabela 25. Assim como no Planejamento Fatorial Completo, estes valores foram obtidos pela Análise de Regressão Múltipla com base no Método dos Mínimos Quadrados, empregando-se os valores codificados das variáveis. Adicionalmente, na Tabela 25 são apresentados os valores dos erros-padrão e a probabilidade de significância do teste (*p*-valor). No caso da resposta pureza do biodiesel, observa-se que os coeficientes lineares de *M* e *C* são bastante significantes e apresentam valores aproximados, indicando a igual importância destes efeitos dentro do sistema reacional. Embora estes efeitos lineares simples sejam bastante significativos, o valor da interação entre eles (*M*.*C*), apesar de ser positivo, não apresentou significância. Os coeficientes dos efeitos lineares mostraram-se mais importantes que os seus respectivos coeficientes quadráticos. Conforme os dados da Tabela 25, os coeficientes quadráticos M^2 e C^2 são negativos e causam um impacto negativo sobre a resposta pureza. Apesar disso, ambos os coeficientes quadráticos apresentaram pouca ou nenhuma significância estatística. Isso quer dizer que não alteram significativamente o valor final da pureza.

Tabela 25. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	*Efeito*	*EP*	*p*	*Lim. Conf.* 95%	95%	*Coef.*	*EP*	*Lim. Conf.* 95%	95%
Média	93,82	0,21	<0,0001	93,17	94,48	93,82	0,21	93,17	94,48
M	4,92	0,24	0,0002	4,16	5,67	2,46	0,12	2,08	2,84
M^2	-0,40	0,18	0,1117	-0,97	0,17	-0,20	0,09	-0,48	0,08
C	8,96	0,41	0,0002	7,65	10,27	4,48	0,21	3,82	5,14
C^2	-2,24	0,54	0,0250	-3,94	-0,53	-1,12	0,27	-1,97	-0,27
M.C	0,71	0,41	0,1836	-0,60	2,02	0,36	0,21	-0,30	1,01

EP = Erro Padrão; *t* = teste *t*-student; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.);* $t_{tab(3,\ 5\%)}$=±3,18

Com os valores das estimativas dos coeficientes (lineares e quadráticos) das variáveis e sua interação encontrados na Tabela 25,

construiu-se o modelo quadrático para a resposta pureza. Este modelo quadrático está representado pela Equação 15 e foi obtida a partir dos valores codificados dos fatores *M* e *C* nos experimentos da Tabela 24. Semelhantemente, o modelo quadrático para a resposta pureza foi obtido as partir dos valores reais dos fatores. Este modelo está representado pela Equação 16.

$$P(\%) = 93{,}82 + 2{,}46X_M - 0{,}20X_{M^2} + 4{,}48X_C - 1{,}12X_{C^2} + 0{,}36X_M X_C \quad (r^2 = 0{,}9902) \qquad \text{Equação 15}$$

$$P(\%) = 70{,}21 + 2{,}23M + 15{,}07C - 0{,}09M^2 - 4{,}47C^2 + 0{,}47MC \quad (r^2 = 0{,}9901) \qquad \text{Equação 16}$$

Para investigar a validade do modelo estatístico dado pela Equação 15 foi realizada uma Análise da Variância com base no teste *F* e usando os níveis de significância α=0,05. Através da ANOVA (Tabela 26) avaliou-se a Regressão e a Falta de Ajuste do modelo por meio dos seus respectivos testes *F* e *p*-valores. O valor de *F* obtido para a Regressão foi F_{Calc} = 80,60 (Tabela 26). O valor do teste *F* para os experimentos da Matriz de Doehlert foi $F_{(5,4,5\%)}$ = 6,26. Nesse caso, o valor calculado obtido pela ANOVA foi maior que o valor do teste, ou seja, $F_{Calc} > F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se menor que α = 0,05, ($p < \alpha$). Analogamente, calculou-se o valor de *F* para a Falta de Ajuste (F_{Calc} = 30,5; Tabela 26). O valor do teste *F* encontrado foi $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$ = 10,13. Observou-se que o valor calculado foi menor que o valor do teste *F*, ou seja, $F_{Calc} < F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se maior que α = 0,05 ($p > \alpha$).

Assim, com base nos testes realizados para a Regressão e para a Falta de Ajuste, podemos concluir que o modelo quadrático para a resposta pureza, é preditivo e muito significativo ao nível de confiança de 95%. Com relação à Falta de Ajuste do modelo, os testes da ANOVA indicam que ela é insignificante dentro da faixa de valores investigada.

Outro fato que devemos destacar é o alto valor do coeficiente de determinação (r^2) encontrado para o modelos da Equação 15. O parâmetro r^2 é

uma medida da qualidade do ajuste do modelo e ele varia entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 for o valor de r^2, melhor é a qualidade do ajuste do modelo. Assim, com o alto valor do coeficiente de determinação igual a 0,9902 (Equação 15) temos mais uma indicação da significância do modelo obtido para a resposta pureza a partir dos experimentos envolvendo o Planejamento Matriz de Doehlert.

Tabela 26. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
Regressão	*157,12*	*5*	*31,44*	*80,60*	*0,0004*
β_M	*72,52*	*1*	*72,52*	*426,53*	*0,0002*
β_M^2	*0,85*	*1*	*0,85*	*4,99*	*0,1117*
β_C	*80,28*	*1*	*80,28*	*472,18*	*0,0002*
β_C^2	*2,96*	*1*	*2,96*	*17,43*	*0,0250*
$\beta_{M.C}$	*0,50*	*1*	*0,50*	*2,96*	*0,1836*
Resíduos	*1,56*	*4*	*0,39*		
F. Ajuste	*1,05*	*1*	*1,05*	*6,18*	*0,0889*
Erro Puro	*0,51*	*3*	*0,17*		
Total	*158,37*	*9*			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(5,4,5\%)}$:6,26 ; $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$: 10,13; α = 0,05

Na Figura 17 é apresentada a superfície de resposta referente ao modelo quadrático da Equação 15, onde a pureza está em função dos fatores *M* e *C*. A aplicação do Critério de Lagrange (seção 4.7.3) para determinar o ponto crítico do modelo resultou em um ponto de máximo ($H(M_0, C_0) = 0{,}77$ e $\delta^2 P/\delta M^2 = -0{,}40$).

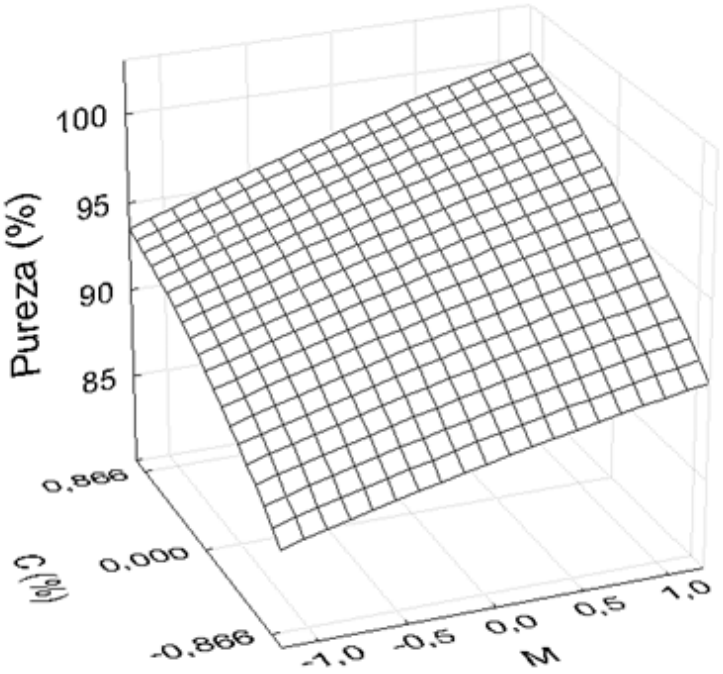


Figura 17. Superfície de resposta para a pureza em função dos valores de *M* e *C* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Em seguida, as coordenadas do ponto de máxima pureza foram calculadas através da resolução do sistema formado pelas Equação 17 e Equação 18 e os valores codificados encontrados foram $X_M = 9{,}29$ e $X_C = 3{,}49$. Substituindo-se estes valores na Equação 10, obtiveram-se os valores reais de $M = 34{:}1$ e $C = 3\%$. Consultando a Tabela 23, verifica-se que ambos os valores reais obtidos extrapolam aqueles da faixa experimental estudada. Portanto, o ponto de máxima pureza não pode ser visualizado no gráfico da Figura 17. O valor da pureza que correspondente ao ponto de máximo é $P = 112\%$. Evidentemente, este valor obtido extrapola o valor máximo da pureza real que é de 100%, e o modelo da Equação 15 só é verdadeiro dentro do domínio experimental estudado.

$$\frac{dP(\%)}{dM} = 2{,}46 - 0{,}4X_M + 0{,}36X_C \qquad \text{Equação 17}$$

$$\frac{dP(\%)}{dC} = 4{,}48 - 2{,}24X_C + 0{,}36X_M \qquad \text{Equação 18}$$

No gráfico da Figura 18 são apresentados os valores experimentais da pureza do BMSB versus os valores preditos obtidos através do modelo matemático (Equação 15). Com relação à capacidade preditiva, o modelo ajustado mostra um bom desempenho (r^2 = 0,9901), como já foi constatado pela ANOVA realizada. Como pode ser visualizado neste gráfico, os valores preditos estão dispostos em linha diagonal, com linearidade satisfatória. Isto quer dizer que as previsões do modelo quadrático se aproximam bastante dos valores reais observados da pureza.

De forma semelhante o gráfico da Figura 19 traz os valores obtidos a partir do modelo quadrático versus os valores de seus respectivos resíduos. Podemos observar que os valores dos desvios encontrados no gráfico são bastante pequenos, reforçando o bom ajuste alcançado por deste modelo.

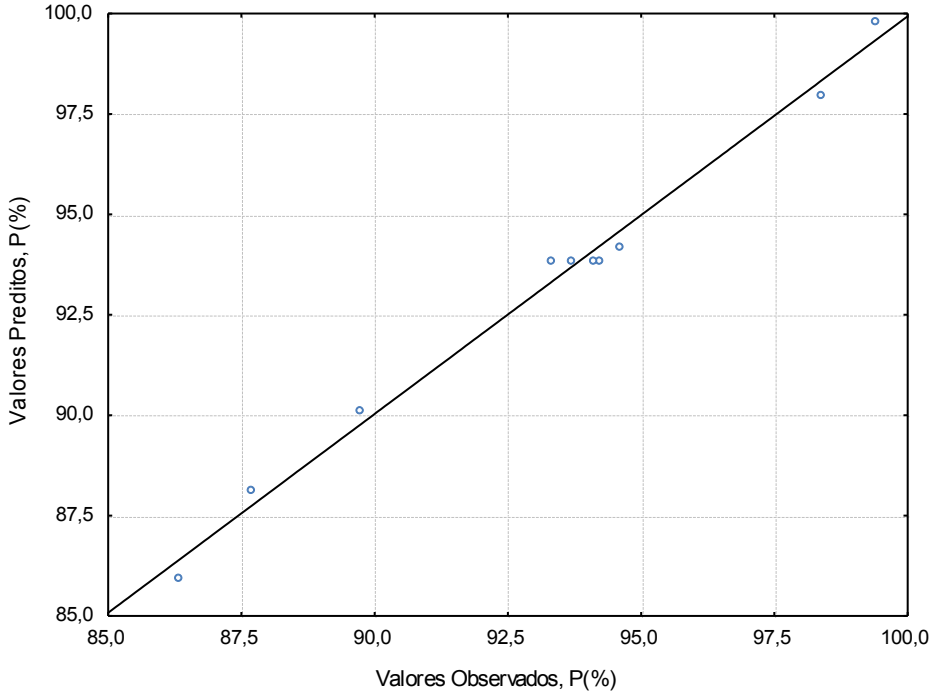


Figura 18. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

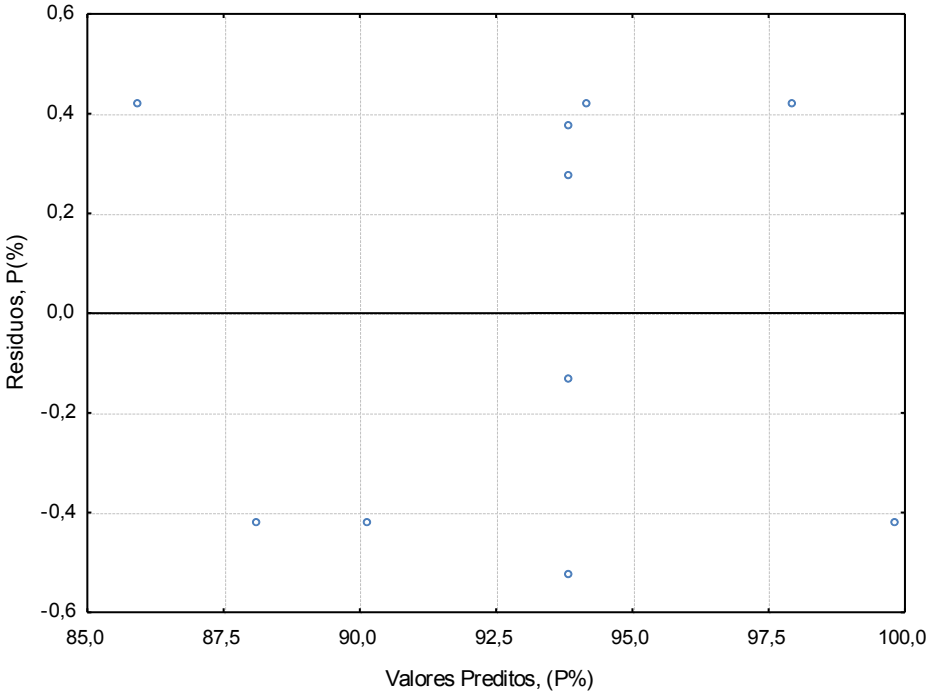


Figura 19. Gráfico dos valores preditos e resíduos para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

5.3.2. Análise da resposta rendimento (R, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert

Os dados experimentais da Tabela 24 para a resposta rendimento foram empregados no cálculo dos efeitos principais e interações entre os efeitos das variáveis razão molar metanol:SB (*M*) e razão mássica KOH:SB (*C*). As estimativas dos efeitos estão listadas na Tabela 27. Estes valores foram obtidos pela Análise de Regressão Múltipla com base no Método dos Mínimos Quadrados, empregando-se os valores codificados das variáveis. Adicionalmente, na Tabela 27 são apresentados os valores dos erros-padrão e da probabilidade de significância do teste (*p*-valor).

Segundo os dados, observa-se que os coeficientes lineares de *M* e *C* são significantes, porém ambos apresentam valores negativos. Isto quer dizer que o aumento das concentrações destes fatores no meio reacional implica na diminuição do rendimento da reação. Esse fato ocorre mais intensamente com as variações de *M* do que para as variações de *C*, visto que o coeficiente daquela variável é maior que desta última. Apesar destes dois efeitos lineares serem significativos, a interação entre eles (*M.C*) que é positiva, foi a que menos causou impacto sobre a resposta além de não apresentar significância estatística. Outro efeito que apresentou o mesmo comportamento foi M^2.

Tabela 27. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	*Efeito*	*EP*	*p*	*Lim. Conf.*		*Coef.*	*EP*	*Lim. de Conf.*	
				95%	95%			95%	95%
Média	86,34	0,71	0,0001	84,08	88,60	86,34	0,71	84,08	88,60
M	-7,34	0,82	0,0029	-9,95	-4,73	-3,67	0,41	-4,97	-2,36
M^2	1,86	0,61	0,0565	-0,10	3,82	0,93	0,31	-0,05	1,91
C	-7,24	1,42	0,0146	-11,76	-2,72	-3,62	0,71	-5,88	-1,36
C^2	9,65	1,84	0,0136	3,79	15,52	4,83	0,92	1,89	7,76
M.C	3,97	1,42	0,0681	-0,55	8,49	1,98	0,71	-0,27	4,24

EP = Erro Padrão; *t* = teste *t*-student; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.);* $t_{tab(3,\ 5\%)}$=±3,18

Com os valores das estimativas dos coeficientes (lineares e quadráticos) das variáveis e sua interação encontrados na Tabela 27 construiu-se o modelo quadrático para a resposta rendimento. Este modelo quadrático está representado pela Equação 19 e obtida a partir dos valores codificados dos fatores *M* e *C* nos experimentos da Tabela 24. Semelhantemente, o modelo quadrático para a resposta rendimento foi obtido as partir dos valores reais dos fatores. Este modelo está representado pela Equação 20.

$$Y(\%) = 86{,}34 - 3{,}67X_M + 0{,}93X_{M^2} - 3{,}62X_C + 4{,}83X_{C^2} + 1{,}98X_{MC} \quad (r^2 = 0{,}9343) \qquad \text{Equação 19}$$

$$Y(\%) = 158{,}32 - 10{,}05M - 61{,}73C + 0{,}41M^2 + 19{,}31M^2 + 2{,}65M.C \quad (r^2 = 0{,}9343) \qquad \text{Equação 20}$$

Para investigar a validade do modelo estatístico dado pela Equação 19 foi realizada uma Análise da Variância com base no teste *F* e usando os níveis de significância α=0,05. Através da ANOVA (Tabela 28) avaliou-se a Regressão e a Falta de Ajuste do modelo por meio dos seus respectivos testes *F* e *p*-valores. O valor de *F* obtido para a Regressão foi F_{Calc} = 16,57. O valor do teste *F* para os experimentos da Matriz de Doehlert foi $F_{(5,4,5\%)}$ = 6,26. Nesse caso, o valor calculado obtido pela ANOVA foi maior que o valor do teste, ou seja, $F_{Calc} > F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se menor que α = 0,05, ($p < \alpha$). Analogamente, calculou-se o valor de *F* para a Falta de Ajuste (F_{Calc} =7,37; Tabela 28). O valor do teste *F* encontrado foi $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$ = 10,13. Observou-se que o valor calculado foi menor que o valor do teste *F*, ou seja, $F_{Calc} < F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se maior que α = 0,05 ($p > \alpha$).

Assim, com base nos testes realizados para a Regressão e para a Falta de Ajuste, podemos concluir que o modelo quadrático para a resposta pureza é preditivo e muito significativo ao nível de confiança de 95%. Os testes da ANOVA também indicam que a Falta de Ajuste do modelo é insignificante dentro da faixa de valores investigada (Tabela 23 e Tabela 24).

Outro fato que devemos destacar são os altos valores do coeficiente de determinação (r^2) encontrados para os modelos das Equação 19 e Equação 20. Com os altos valores do coeficiente de determinação (r^2 = 0,9343) temos mais uma indicação da significância do modelo obtido para a resposta rendimento a partir da Matriz de Doehlert.

Tabela 28. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
Regressão	303,36	5	60,67	16,57	0,0088
B_M	161,52	1	161,52	80,17	0,0029
B_M^2	18,45	1	18,45	9,16	0,0565
B_C	52,40	1	52,40	26,01	0,0146
β_C^2	55,24	1	55,24	27,42	0,0136
$B_{M.C}$	15,75	1	15,75	7,82	0,0681
Resíduos	14,63	4	3,66		
F. Ajuste	14,85	1	14,85	7,37	0,0729
Erro Puro	6,04	3	2,01		
Total	317,99	9			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(5,4,5\%)}$:6,26 ; $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$: 10,13; α = 0,05

A superfície de resposta referente ao modelo quadrático da Equação 19 está apresentado no gráfico da Figura 20. Neste gráfico o rendimento está em função dos fatores *M* e *C*. A aplicação do Critério de *Lagrange* para determinar o ponto crítico do modelo resultou em um ponto de mínimo ($H(M_0, C_0) = 14{,}05$ e $\delta^2 P/\delta M^2 = 1{,}86$). Em seguida, as coordenadas do ponto de mínimo rendimento foram calculadas através da resolução do sistema formado pelas Equação 21 e Equação 22 e os valores codificados encontrados foram $X_M = 2{,}01$ e $X_C = -0{,}03$. Portanto, segundo a Equação 10, os verdadeiros valores de *M* e *C* são $12{:}1$ e 1%, respectivamente.

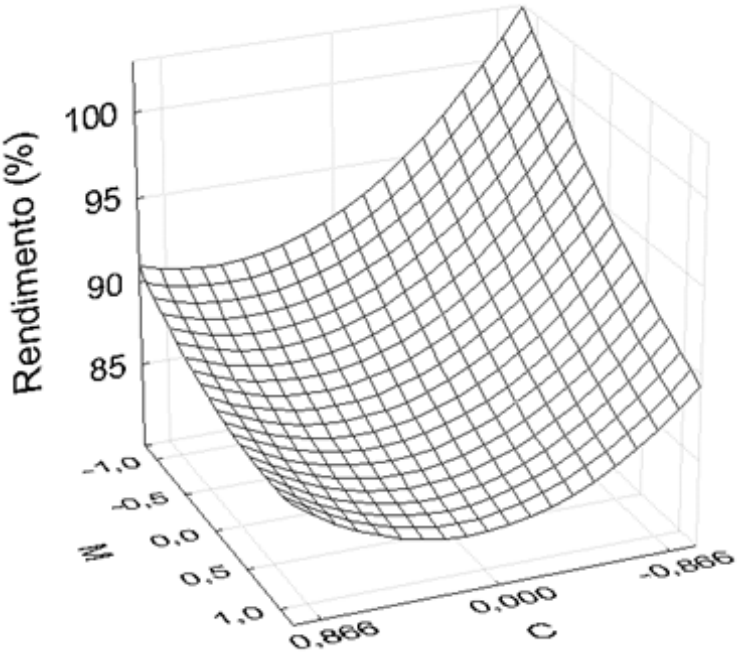


Figura 20. Superfície de resposta para o rendimento em função dos valores de *M* e *C* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

Consultando a Tabela 23, verifica-se que o valor real obtido para a razão molar metanol:SB (*M*) está fora do intervalo estudado. Isso indica que, o ponto de mínimo não pode ser visualizado no gráfico da Figura 20. De acordo com o modelo quadrático, o valor do rendimento que correspondente a este ponto crítico é $R = 82{,}71\%$. Evidentemente, o modelo da Equação 15 só é verdadeiro dentro do domínio experimental estudado.

$$\frac{dY(\%)}{dM} = -3{,}67 + 1{,}86X_M + 1{,}98X_C \qquad \text{Equação 21}$$

$$\frac{dY(\%)}{dC} = -3{,}62 + 1{,}98X_M + 9{,}66X_C \qquad \text{Equação 22}$$

No gráfico da Figura 21 são apresentados os valores experimentais da pureza do BMSB versus os valores preditos obtidos através do modelo matemático (Equação 19). Com relação à capacidade preditiva, o modelo

ajustado mostra um bom desempenho (r^2 = 0,9343), como já foi constatado pela ANOVA realizada. Como pode ser visualizado neste gráfico, os valores preditos estão dispostos em linha diagonal, com linearidade satisfatória. Isto quer dizer que as previsões do modelo quadrático se aproximam bem dos valores reais observados da pureza.

Analogamente, o gráfico da Figura 22 traz os valores obtidos a partir do modelo quadrático versus os valores de seus respectivos resíduos. Observa-se que os valores dos desvios não são maiores que 2%, consistindo em um bom ajuste alcançado por este modelo.

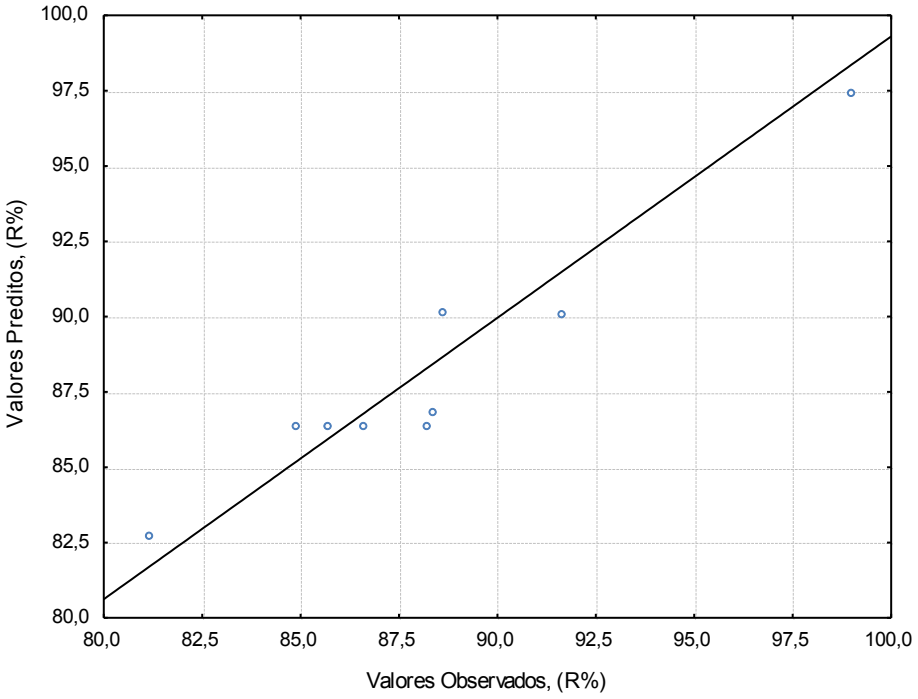


Figura 21. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

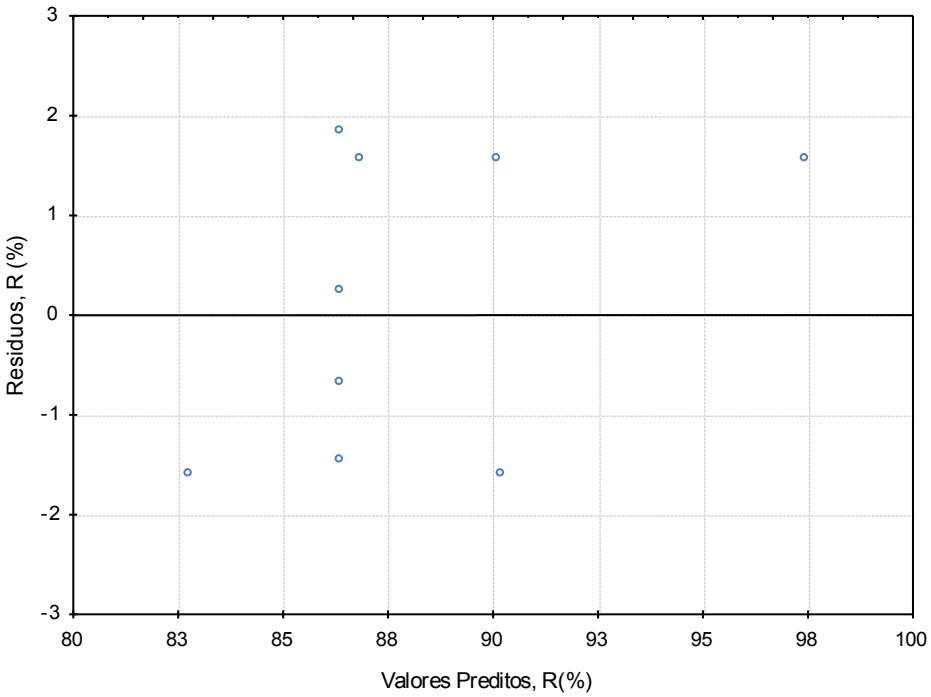


Figura 22. Gráfico dos valores preditos e resíduos para a resposta rendimento na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

5.3.3. Pureza x Rendimento

Após a obtenção e avaliação dos modelos para as respostas pureza e rendimento através da Matriz de Doehlert, as respostas foram avaliadas conjuntamente. O processo de obtenção do biodiesel se torna mais desejável à medida que se obtém uma mistura reacional com alto teor de FAME (maior pureza) e com baixo percentual de perda de produto durante o processo (maior rendimento final). Portanto, para realizar o estudo em conjunto das respostas traçou-se o gráfico das curvas de contorno da pureza e do rendimento (Equação 15 e Equação 19, respectivamente) em um mesmo gráfico, o qual está apresentado na Figura 23.

Para a produção de biodiesel metílico de sebo bovino em nível industrial, as melhores condições reacionais devem ser definidas para cada caso. As especificidades de cada planta industrial como, por exemplo, o custo das matérias-primas, custo do catalisador, custo de energia (relacionado a

fatores como, por exemplo, o tempo (*t*) e temperatura (*T*) da reação) e características operacionais da planta deverão ser consideradas se forem analisadas em conjunto com as condições reacionais apresentadas na Figura 23.

No Brasil, as especificações para a comercialização do biodiesel são determinadas pela Resolução nº 14 da ANP [8]. De acordo com esta resolução, a quantidade mínima de ésteres contida no biodiesel (pureza) deve ser de 96,5% em massa. A área em azul dentro do gráfico delimita, segundo o modelo quadrático obtido para a pureza, a região onde pode-se obter o BMSB com pureza igual ou maior que aquela especificada pela resolução nº 14 da ANP. Desse modo, diversas condições reacionais podem ser empregadas para atender a esta especificação. Contudo, as condições de operação escolhidas para a produção industrial do biodiesel de sebo bovino deverão ser definidas do modo mais economicamente vantajoso possível para cada produtor industrial.

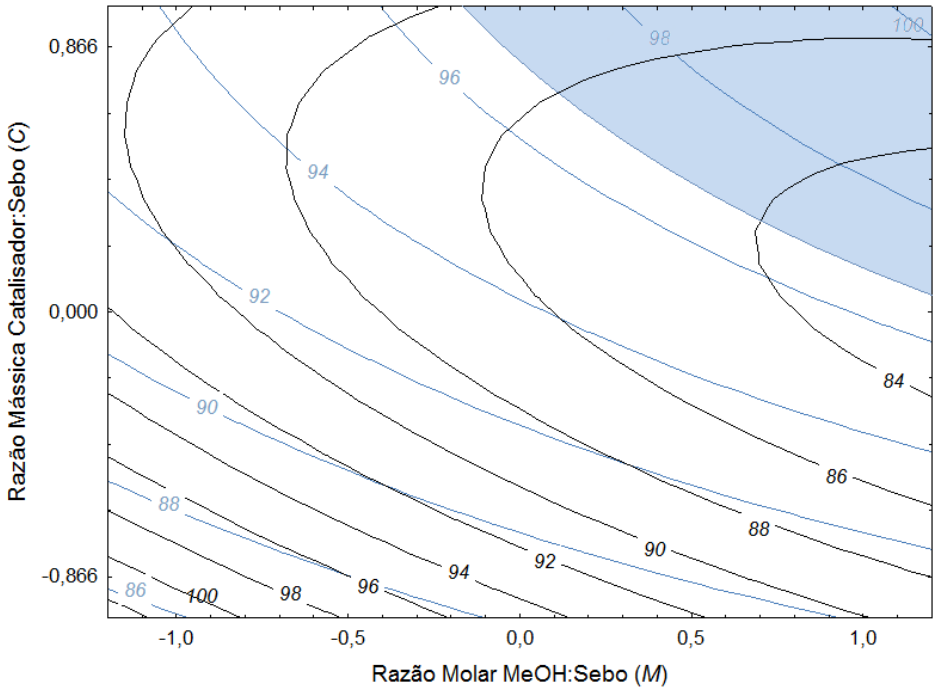


Figura 23. Gráfico das curvas de contorno para as respostas (—) pureza e (—) rendimento do biodiesel na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do KOH.

5.4. Caracterização do biodiesel metílico de sebo bovino

O biodiesel obtido através da metanólise do SB via catálise alcalina, empregando-se as condições experimentais da reação 7 (Tabela 18), foi o que apresentou maior pureza. Este BMSB foi analisado conforme os métodos listados na seção 4.6.2 e suas características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 29. O processo de produção do BMSB foi eficiente, pois o teor de ésteres encontrado foi próximo a 100%, indicando altas conversões do SB em biodiesel [22]

Tabela 29. Características físico-químicas do biodiesel metílico de sebo bovino.

Ensaio	Encontrado	Resolução nº 14 ANP [8]
Teor de ésteres (% m/m)	99,6	96,5 (mín.)
Monoglicerídeos (% m/m)	0,04	0,8
Diglicerídeos (% m/m)	0,003	0,2
Triglicerídeos (% m/m)	0,001	0,2
Glicerina livre (% m/m)	0,001	0,02 (max.)
Glicerina total (% m/m)	0,05	0,25 (max.)
Enxofre Total (mg/kg)	<30	10 (max.)
Ponto de Fulgor (°C)	156	100 (mín.)
Viscosidade a 40°C (mm^2/s)	4,9	3,0-6,0
Massa específica a 20°C, (kg/m^3)	830	850-900
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1	1
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	15	19 (max.)
Aspecto	Límpido isento de Impurezas	Límpido isento de Impurezas

Para todos os ensaios realizados, o BMSB apresentou-se dentro das especificações, com exceção da massa específica. Contudo, uma solução para

que a massa específica seja ajustada à especificação da ANP seria a mistura do BMSB com um biodiesel obtido a partir de outras matérias-primas graxas em proporções adequadas, de modo que o biodiesel resultante atenda aos padrões impostos pelas normas regulamentadoras [8, 22].

O ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), apresenta-se próximo ao limite, indicando uma maior concentração de ésteres de ácidos graxos saturados no produto. Este é um dos maiores problemas associados ao uso do BMSB como combustível. Para contornar os problemas relacionados ao escoamento do combustível nos motores diesel, é importante empregar o BMSB em regiões de clima quente, como o norte e nordeste do Brasil [26, 47, 110].

Outra importante propriedade observada é a viscosidade, e normalmente esta propriedade é maior que a do diesel convencional. A viscosidade cinemática é a medida da resistência do fluxo do combustível. No caso do biodiesel a alta viscosidade está diretamente relacionada ao teor de compostos saturados tais como os ésteres do ácido palmítico e esteárico. Assim a viscosidade pode ser usada para relacionar o perfil da composição em ácidos graxos da matéria-prima com o biodiesel produzido. Os problemas associados à alta viscosidade são a atomização pobre do combustível na câmara de combustão, combustão incompleta, depósitos de carbono no injetor e acúmulo de combustível no óleo lubrificante resultando em sérios problemas de contaminação do motor [22, 26, 47, 110].

Nas seções 5.2 e 5.3 foram realizados os estudos de transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o hidróxido de potássio como catalisador. Observou-se que o biodiesel metílico de sebo bovino obtido nestes experimentos apresentou elevadas purezas e rendimentos. De fato, os resultados encontrados para a produção do biodiesel metílico de sebo bovino estão de acordo com aqueles reportados em outros trabalhos de pesquisa [22, 26, 27, 53, 110, 113, 114, 115]. Além disto, o biodiesel produzido através do emprego do catalisador KOH estava dentro das especificações da Resolução nº 14 da ANP, com exceção da massa específica, como foi visto anteriormente na presente seção na Tabela 29.

De forma semelhante aos experimentos de transesterificação que empregaram o KOH como catalisador alcalino homogêneo, as próximas seções

trazem os resultados das investigações realizadas na obtenção de BMSB empregando-se a Montmorillonita (K10) pura e ativada (H_2SO_4) como catalisadores ácidos sólidos.

Na seção 5.5 estão apresentadas as análises de caracterização dos catalisadores. Nas seções seguintes (seções 5.6 a 5.10) estão apresentados os estudos desenvolvidos para a produção de BMSB empregando-se os catalisadores sólidos ácidos K10 e H_2SO_4. Estes catalisadores foram testados em duas rotas: a transesterificação do sebo bovino e a esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino. Os experimentos foram desenvolvidos com base no Planejamento Fatorial Completo e no Planejamento Matriz de Doehlert.

5.5. Caracterização dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10

A caracterização dos dois catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 foi realizada através das seguintes análises: determinação do espaço interlamelar por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (ATD), análise textural por adsorção de nitrogênio empregando os métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) e espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os catalisadores empregados também foram caracterizados com o objetivo de relacionar as alterações sofridas após os tratamentos e os efeitos na atividade catalítica dentro do sistema reacional.

5.5.1. Difração de Raios X (XRD)

Os catalisadores foram inicialmente caracterizados por difração de raios X. A Figura 24 e Figura 25 a apresentam os difratogramas dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos a partir dos catalisadores calcinados (24 h e 90, 400 e 600°C) com objetivo de avaliar possíveis alterações na distância interlamelar. Em todas as

curvas observa-se a presença dos picos característicos da Montmorillonita (M) e do Quartzo (Q) [46, 121, 149, 150].

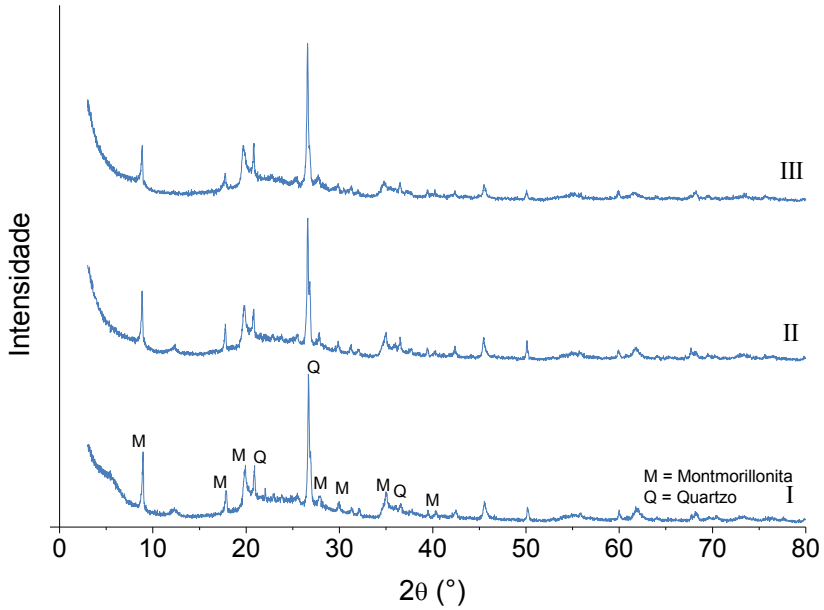


Figura 24. Difratogramas de Raios X do catalisador K10 calcinado a (I) 90°C, (II) 400°C e (III) 600°C.

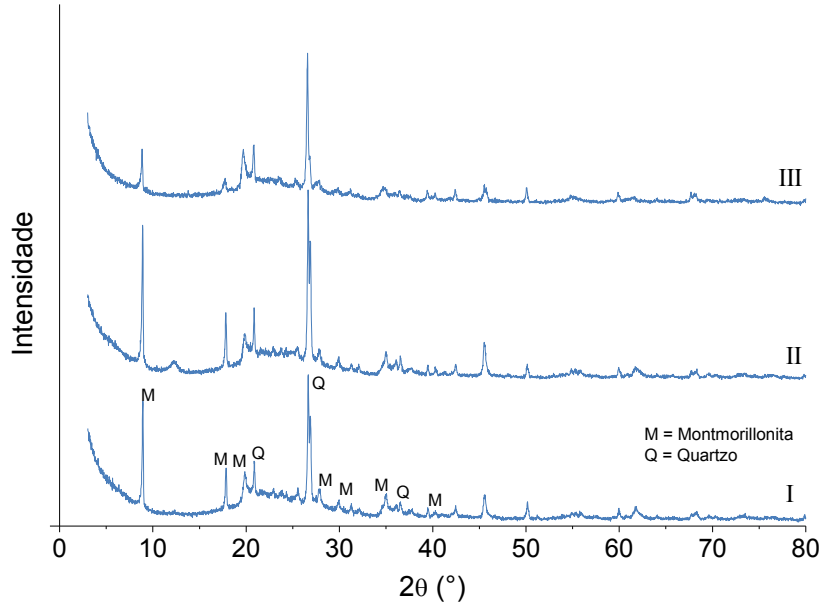


Figura 25. Difratogramas de Raios X do catalisador H_2SO_4-K10 calcinado a (I) 90°C, (II) 400°C e (III) 600°C.

Os difratogramas não apresentam alterações significativas como desaparecimento ou deslocamento de picos, para nenhum dos dois catalisadores nas temperaturas investigadas. Isto pode ser devido ao

tratamento térmico que o mesmo sofreu anteriormente durante o processo de produção industrial do catalisador. Geralmente, as alterações estão relacionadas com os fenômenos de desidratação e desidroxilação da estrutura do argilomineral, que ocorrem quando o material é calcinado em temperaturas elevadas.

Os valores do espaçamento basal (d001) estão apresentados na Tabela 30. Observam-se intensidades semelhantes do primeiro pico (2θ = 8,8°) nos dois materiais. Isto está relacionado à organização, ou seja, o empilhamento dos materiais lamelares. Os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 calcinados em menores temperaturas aparentemente seriam materiais mais ordenados. Com base nestes resultados, verifica-se que o tratamento ácido ao qual o catalisador H_2SO_4-K10 foi submetido alterou de forma pouco significativa a estrutura deste catalisador

Tabela 30. Valores dos espaçamentos basais (d001) dos materiais.

	Espaçamento basal (d, Å)	
Temperatura (°C)	K10	H_2SO_4-K10
90°C	10,01	10,02
400°C	9,99	9,92
600°C	9,88	9,90

5.5.2. Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)

A estabilidade térmica dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 foi acompanhada pelo alargamento e pelo pico máximo de temperatura de perda de água obtidos por análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG).

As curvas de ATD da argila K10 e do H_2SO_4-K10 estão apresentadas na Figura 26. As curvas de análise térmica diferencial dos catalisadores apresentaram um pico intenso na faixa de 25 a 200 °C com máximo em 69 °C (K10) e 51 °C (H_2SO_4-K10). Este pico pode ser atribuído às moléculas de água

adsorvidas à estrutura dos catalisadores. A faixa de temperatura observada está abaixo da faixa relatada na literatura, que consiste de 100 a 250 °C [94].

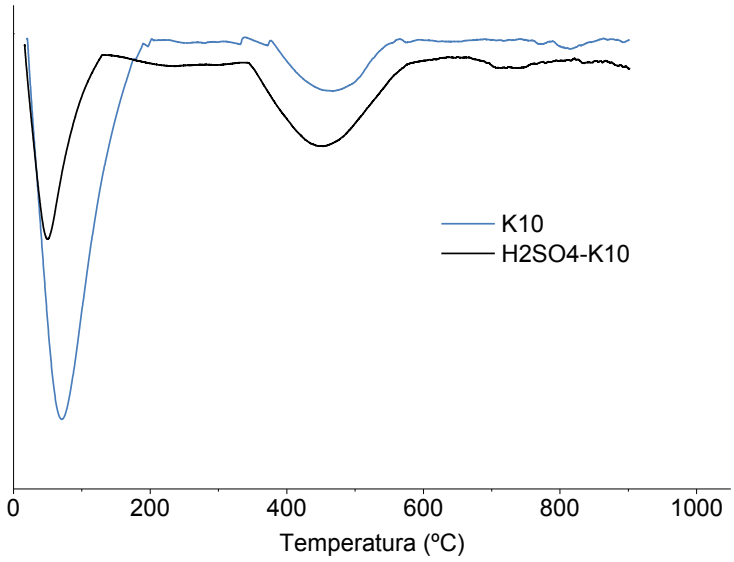


Figura 26. Curva de Análise térmica diferencial dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

O segundo pico observado, com máximo a 465 °C (K10) e 450 °C (H_2SO_4-K10), pode ser atribuído à eliminação de água por decomposição dos grupos hidroxilas da estrutura dos catalisadores. As temperaturas observadas na ATD também estão abaixo da faixa esperada. Para as esmectitas, geralmente este pico ocorre entre 500 e 550 °C [94].

Com base nestes resultados, observa-se que a perda de hidroxila em temperatura inferior para o catalisador H_2SO_4-K10 quando comparado a argila comercial K10 indica que o tratamento ácido tornou o material menos estável termicamente [94]. O fato das ATD terem sido realizadas até a temperatura limite de 900 °C, impossibilitou a visualização do pico duplo endo–exotérmico característicos da destruição do reticulado cristalino e da formação de quartzo alfa ou beta de mulita na esmectita que ocorrem entre 850 e 930 °C [133].

As curvas de análise termogravimétrica (Figura 27) corroboram com os resultados observados nas curvas de análise térmica diferencial. De acordo com o termograma, foram observadas duas regiões principais de perda de massa para os catalisadores. A perda de água interlamelar foi mais

pronunciada que a perda por decomposição das hidroxilas [94].

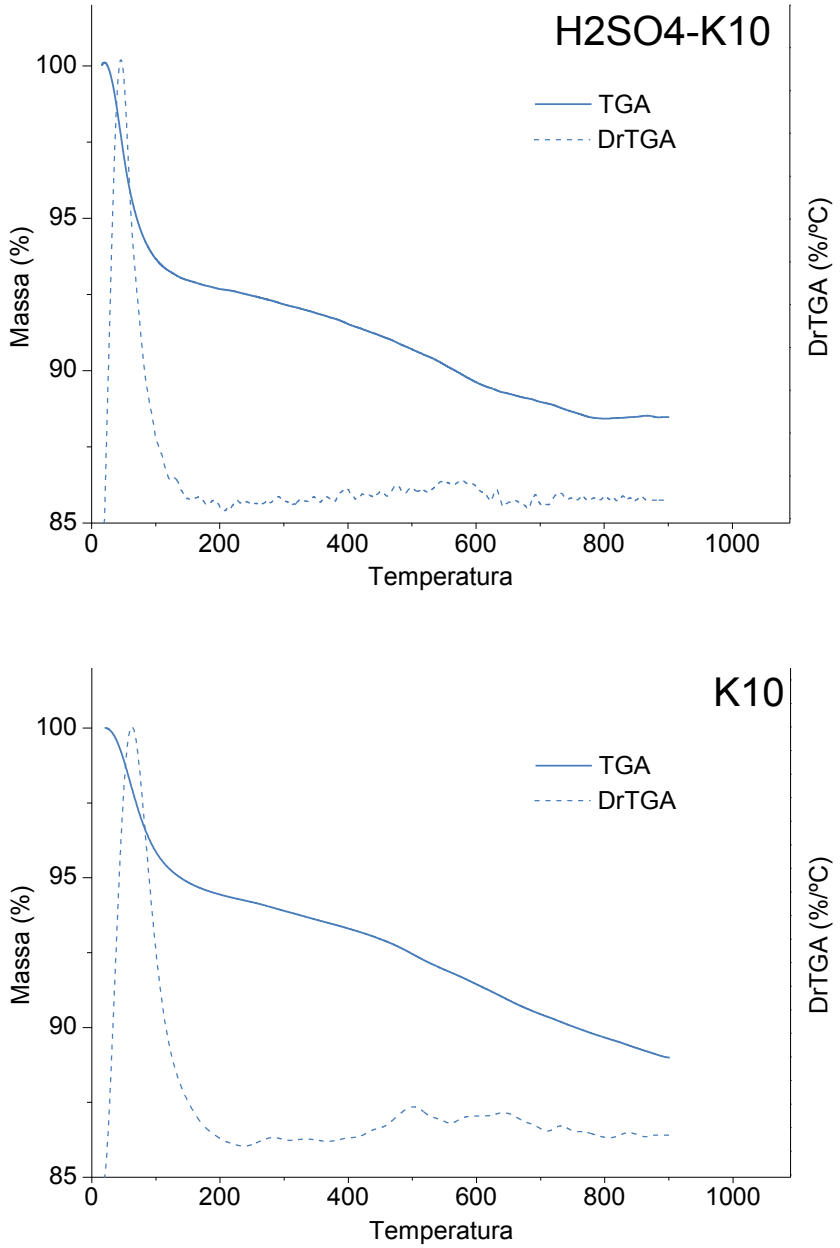


Figura 27. Análise Termogravimétrica dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

As perdas totais calculadas entre 25 e 900 °C, que foi a faixa de temperatura empregada para a ATD, foram de 9,9% e 10,5% para os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10, respectivamente. Na Tabela 31 são apresentados os percentuais de perda de massa para estas duas regiões [149].

Tabela 31. Percentual de perda de massa para os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

	Regiões de Perda de massa	
Amostras	25 – 200°C	400 – 700°C
K10	5,6%	2,9%
H_2SO_4-K10	7,4%	2,6%

5.5.3. Análise textural por adsorção de nitrogênio empregando os métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH)

Através da análise dos dados de adsorção de nitrogênio dos dois catalisadores, foram calculadas as áreas superficiais específicas segundo o método *Brunauer, Emmett* e *Teller* (BET). O método de BET é indicado para o cálculo de área específica de materiais que apresentam linearidade de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio na faixa de pressões relativas de 0,03 a 0,35. Embora a linearidade das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio de ambos os catalisadores não se enquadrem exatamente nesta faixa, uma estimativa da área específica destes materiais foi calculada através deste método. Para a determinação do volume de poros foi empregado o método de BJH (Barret, Joyner e Halenda) [21, 94, 119, 120, 128]. O valor relativamente alto da área superficial das argilas é uma de suas propriedades mais importantes características. Essa propriedade se reflete, por exemplo, na cinética dos processos de interação heterogênea sólido-fluido, os quais dependem diretamente da área específica do reagente sólido. Estes valores de área são semelhantes a outros encontrados na literatura onde, geralmente, a argila comercial K10 apresenta áreas superficiais, acima de 200 m^2/g [54, 86, 89].

Na Tabela 32 são apresentados os resultados da análise textural dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10. Observa-se que os materiais apresentam elevadas áreas superficiais. A ativação ácida na argila K10 proporcionou um aumento da área superficial de 9,9%. Isso se deve à delaminação que ocorre

quando o material sofre ataque do ácido em sua estrutura lamelar [94, 149].

Tabela 32. Análise Textural dos catalisadores.

	K10 [a]	H_2SO_4-K10 [a]
Área específica BET (m²/g)	235	258
Área específica BJH (m²/g)	178	171
Volume microporoso (cm^3/g)	< 0,0081	< 0,0077
Volume de poros BJH (cm^3/g)	0,29	0,28
Diâmetro médio de poros BJH (Å)	40 - 60	40 - 60

[a]Catalisadores secos a 90°C/24h.

Na Figura 28 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio obtidas para os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 (secos em estufa a 90°C). Eles apresentam isotermas do tipo II. Este tipo de isoterma é típica de sólidos com poros principalmente na faixa de mesoporosos (diâmetro entre 20 e 500Å) e macroporosos (diâmetros maiores que 500Å). Observa-se entre as isotermas de adsorção-desorção um loop de histerese tipo H3 relacionado a agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda.

A curva de distribuição de volumes de poros da K10 está apresentada na Figura 29. O K10 apresenta mesoporos com diâmetro entre 40 e 60 Å (Tabela 32). Este resultado indica na estrutura desta argila (K10) existem basicamente mesoporos. Na mesma Figura é apresentada a curva de distribuição de volumes de poros do catalisador H_2SO_4-K10. Semelhantemente, apresenta poros com diâmetros na mesma faixa de valores do catalisador K10 (entre 40 e 60 Å, Tabela 32) e indicando um caráter mesoporoso similar ao K10 (sem ativação).

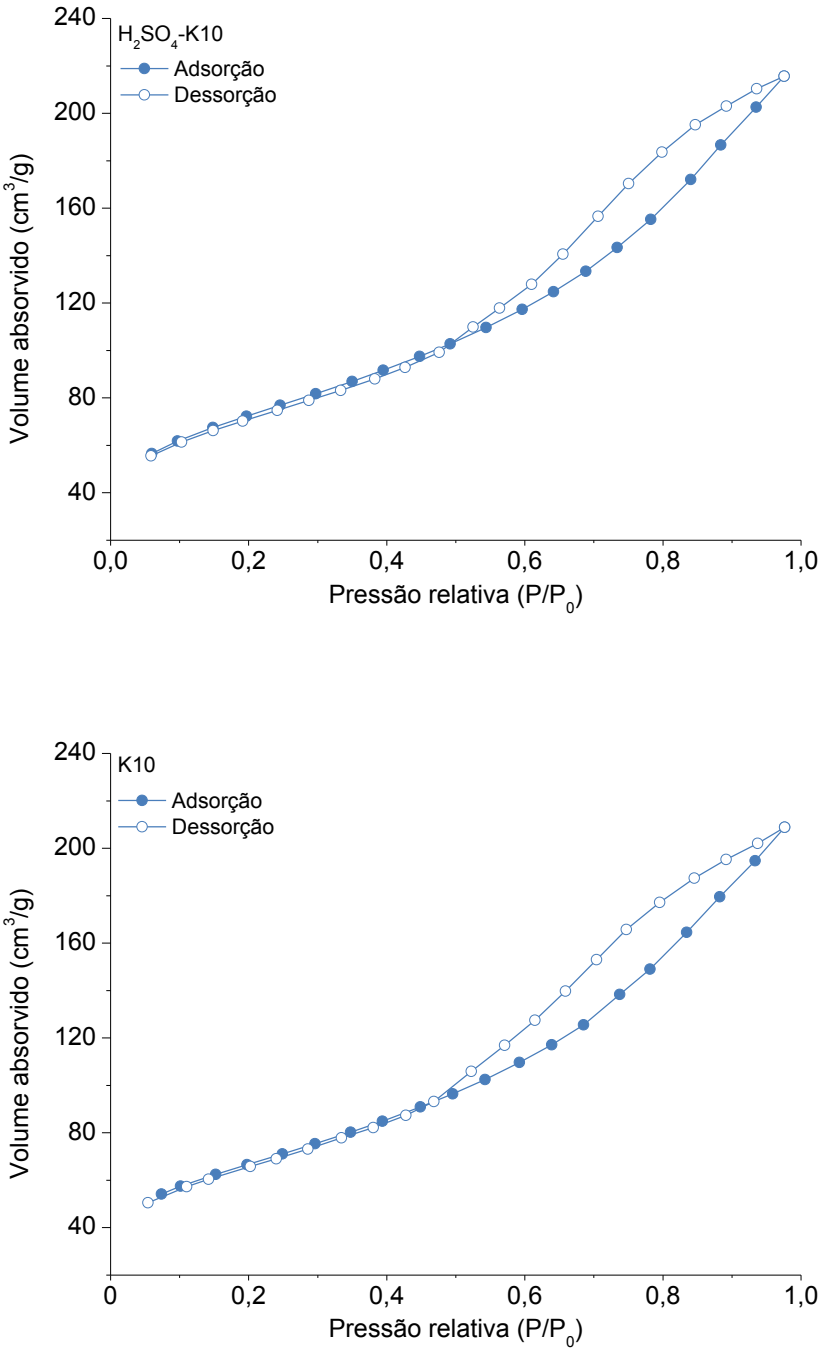


Figura 28. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

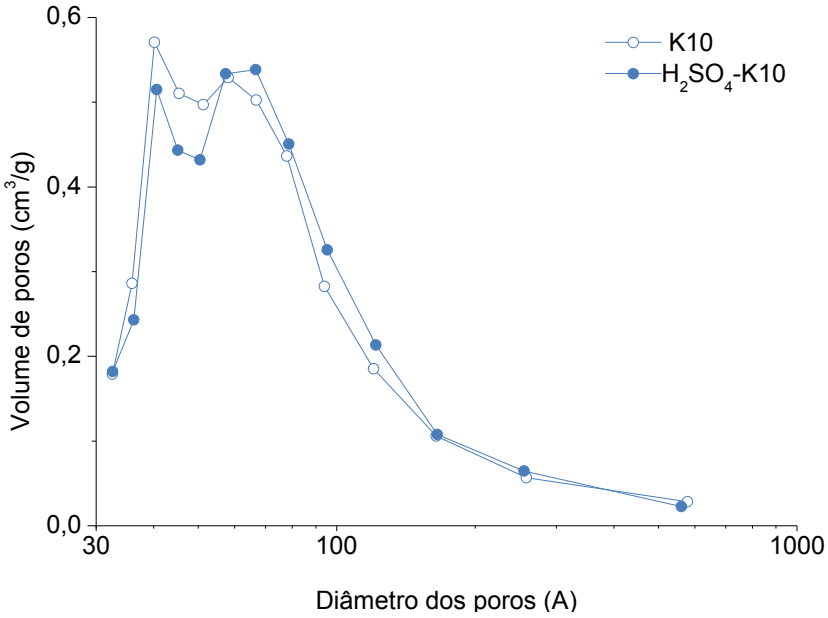


Figura 29. Curvas de distribuição de volume de poros (BJH) dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

Comparando-se as curvas dos dois catalisadores observa-se que houve uma discreta diminuição no volume de poros com diâmetros abaixo de 40 Å e um pequeno aumento no volume de poros com diâmetros acima de 60 Å.

De uma forma geral e com base nos resultados obtidos na análise textural, não existem diferenças significativas entre as estruturas dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

5.5.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 30 e na Figura 31 são apresentados os espectros obtidos da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10, respectivamente. Os gráficos mostram os espectros de infravermelho de ambos os catalisadores calcinados a diferentes temperaturas (90, 400 e 600 °C).

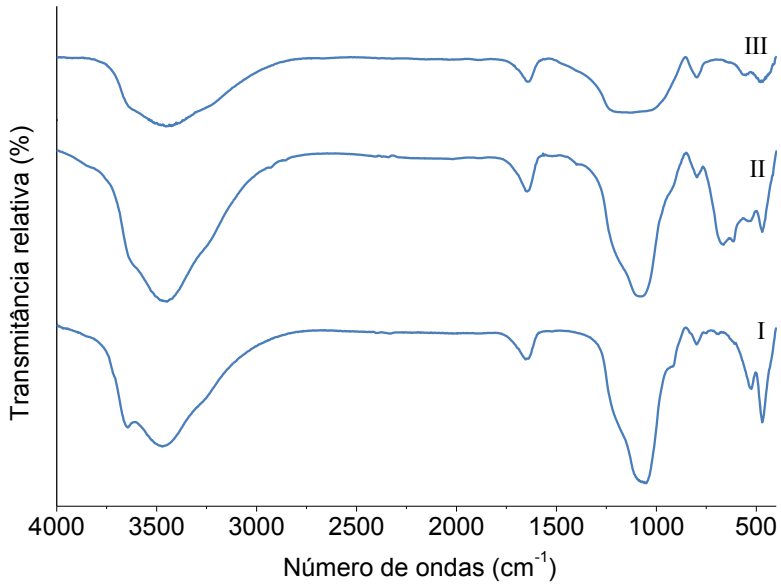


Figura 30. Espectros de infravermelho do catalisador K10 calcinado a (I) 90°C, (II) 400°C e (III) 600°C.

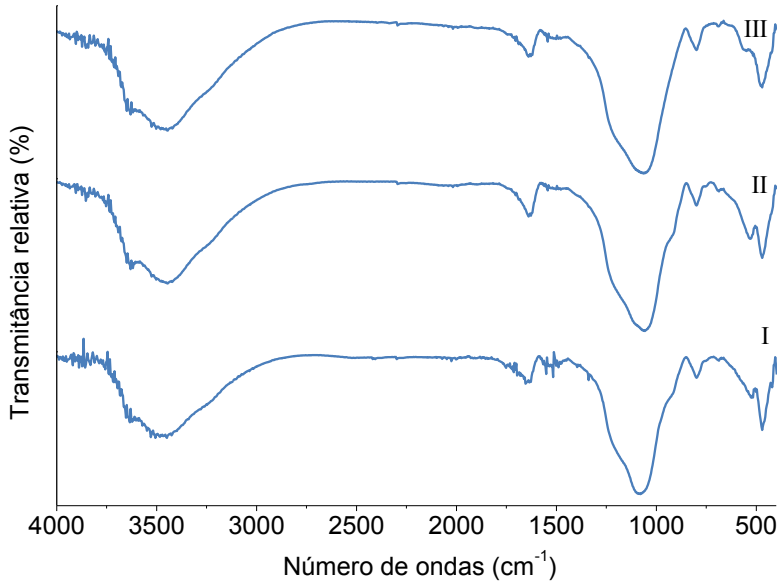


Figura 31. Espectros de infravermelho do catalisador H_2SO_4-K10 calcinado a (I) 90°C, (II) 400°C e (III) 600°C.

As faixas de banda entre 470 e 1120 cm^{-1} correspondem à estrutura do filossilicato, a qual está associada com o estiramento e deformações angulares de Si-O-Si e Si-O-Al. Essas vibrações ocorrem dentro das estruturas e não são afetadas pela presença intercalada de cátions nas argilas. Entre 471 a 525 cm^{-1}

as bandas são atribuídas à deformação angular de Si-O. As bandas entre 560 e 670 cm^{-1} referem-se ao estiramento do grupo Al-O e O-AL-O, respectivamente. As bandas de 920 e 800 cm^{-1} são relativas a camadas octaédricas (Al-O) formadoras da estrutura da esmectita. Outras bandas características do estiramento do grupo Si-O (folha tetraédrica) aparecem na faixa de 1040 a 1100 cm^{-1} [149, 151].

Embora os espectros de infravermelho obtidos não forneçam medidas quantitativas, algumas comparações podem ser feitas. Por exemplo, Após a ativação do catalisador com H2SO4 (8 mol.L-1) observa-se que houve uma pequena diminuição entre as bandas das faixas entre 1040 a 1100 cm-1 e 560 a 670 cm-1, indicando uma discreta lixiviação das espécies de Silício.

As moléculas de água apresentam basicamente três tipos de vibração: os estiramentos simétrico, assimétrico e a deformação angular do grupo H-O-H. A faixa de 1600 a 1700 cm^{-1} corresponde à deformação angular do H-O-H, enquanto a faixa de 3100 a 3700 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H. A intensidade destas faixas foi reduzida devido à desidratação e desidroxilação da estrutura dos catalisadores a qual foi desencadeada pelo processo de calcinação. A banda a 3620 cm^{-1} é atribuída aos grupos OH internos das folhas tetra e octaédricas; e bandas na faixa de 3625 a 3650 cm^{-1} referem-se ao grupo silanol da camada externa da estrutura [121, 152,].

Por exemplo, comparando-se os espectros do K10 calcinado a 400ºC e a 600 ºC (espectros II e III da Figura 30, respectivamente), observa-se que as bandas entre 1600 e 1700 cm-1 são levemente menores para o catalisador K10 quando calcinado a 600 ºC em relação ao calcinado a 400 ºC. Isto indica perda de água que está coordenada com espécies interlamelares. Esta perda de água concorda com pico endotérmico observado na análise térmica diferencial realizada (entre 400 e 600 ºC, Figura 26) e com a perda de massa (entre 400 e 600 ºC) observada no termograma da Figura 27. Este fenômeno é observado quando se comparam as bandas entre 1600 e 1700 cm-1 do catalisador H2SO4-K10 (espectros II e III da Figura 31).

5.6. Uso da Montmorillonita K10 pura e ativada na obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino

Duas rotas foram investigadas para se avaliar a atividade catalítica da argila Montmorillonita K10 pura e ativada (H_2SO_4-K10) na obtenção de BMSB: a transesterificação do SB e esterificação dos AGSB. Os dois catalisadores investigados nos experimentos são aqueles secos em estufa a 90 ºC antes do uso (representados pelo algarismo I nas caracterizações das seções 5.5.1 e 5.5.4). Os catalisadores calcinados a 400 e 600 °C não foram investigados neste trabalho. Paralelamente, foram realizados experimentos sem emprego destes catalisadores para avaliar a possível ocorrência de autocatálise. Para fins de comparação, os experimentos de transesterificação e de esterificação também foram realizados com o OS. Adicionalmente, estudou-se a atividade catalítica da argila K10 na metanólise de misturas sintéticas de SB com AGSB em diferentes percentuais, simulando o emprego de SB com alto índice de acidez. Os resultados obtidos a partir dos experimentos desta seção permitiram concluir sobre quais catalisadores são mais adequados para cada tipo de rota empregada.

5.6.1. Avaliação dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na transesterificação metílica do sebo bovino

Inicialmente, investigou-se a atividade dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10, ambas secas a 90 ºC em estufa antes do uso, na transesterificação metílica do sebo bovino. As temperaturas empregadas nos experimentos foram 100, 125 e 150 °C. A razão molar foi 9:1 (metanol:SB) e a razão mássica 0,5:1 (catalisador:SB). O tempo reacional foi de 6 h para todos os experimentos. As variáveis reacionais (temperatura, razão molar metanol:SB, razão mássica catalisador:SB e tempo) foram escolhidas com base em experimentos prévios de transesterificação que empregam a argila Montmorillonita para a obtenção de biodiesel [86, 87, 88, 91, 94, 136]. As reações foram desenvolvidas conforme a metodologia descrita na seção 4.3.2 e os resultados obtidos estão

apresentados na Figura 32.

Nestas condições reacionais, observou-se que o aumento da temperatura na transesterificação metílica do SB implicou em uma maior pureza do biodiesel obtido (Figura 32). Essa tendência ocorre tanto para o uso do catalisador K10 quanto para o catalisador H_2SO_4-K10. As purezas obtidas com o emprego da K10 foram 51, 75 e 97% em FAME (a 100, 125 e 150 °C, respectivamente). Empregando-se o catalisador H_2SO_4-K10, as purezas obtidas foram 79, 94 e 98% em FAME (a 100, 125 e 150°C, respectivamente).

Na metanólise do SB, a 100 °C, o emprego do H_2SO_4-K10 apresentou pureza maior que aquela onde se empregou a argila K10. Nas condições reacionais empregadas, o uso do primeiro catalisador é bastante vantajoso quando comparado ao uso do segundo nessa temperatura reacional.

Com o aumento da temperatura reacional de 100 para 125 °C as purezas das misturas reacionais obtidas com o uso de ambos os catalisadores aumentaram. Entretanto, quando se comparam as purezas obtidas a 100 °C com aquelas obtidas a 125 °C, observou-se que a vantagem do uso da H_2SO_4-K10 em relação ao K10 diminuiu levemente. Todavia, a vantagem continua existindo e o uso da H_2SO_4-K10 continua resultando em boas conversões em FAME.

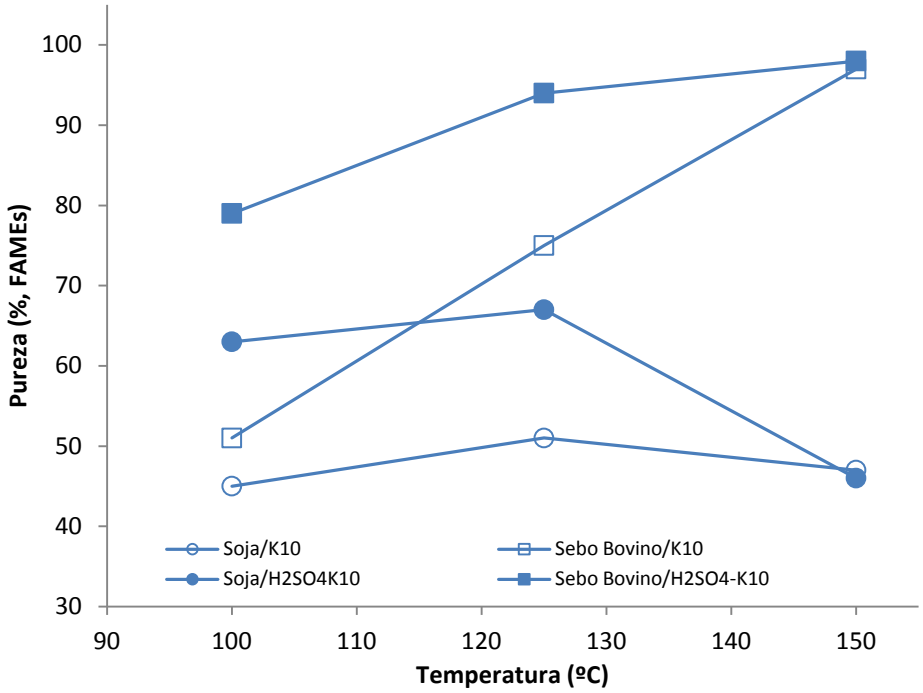


Figura 32. Transesterificação metílica do sebo bovino e do óleo de soja empregando-se os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

Condições da reação: Razão molar Metanol:Triglicerídeo = 9:1; Razão mássica Catalisador: Triglicerídeo = 0,5:1; t = 6h.

Na sequência destes experimentos, observou-se que as purezas obtidas a 150 °C pelos dois catalisadores, na metanólise do sebo bovino, são praticamente iguais. Ambos os catalisadores possibilitam excelentes purezas nessa temperatura reacional e concluí-se que, sob estas condições reacionais, o uso do catalisador K10 passa a ser mais econômico que o H_2SO_4-K10 (Figura 32). De fato, nestes experimentos o aumento da temperatura tem resultado no aumento das purezas, como observado na literatura [94].

Para fins de comparação, conduziu-se a transesterificação metílica do OS em condições reacionais idênticas àquelas empregadas para o sebo bovino, conforme apresentado na Figura 32. As purezas obtidas com o emprego da K10 foram 45, 51 e 47% em FAME (a 100, 125 e 150 °C, respectivamente). Empregando-se o catalisador H_2SO_4-K10, as purezas obtidas foram 63, 67 e 46% em termos de FAME (a 100, 125 e 150 °C, respectivamente).

Semelhantemente à transesterificação metílica do sebo bovino,

observou-se que o aumento da temperatura na transesterificação metílica do OS, de 100 para 125 °C implica em um aumento da pureza do biodiesel final obtido. Contudo, os aumentos nestas purezas foram menos acentuados que naquelas observadas na transesterificação metílica do sebo bovino. Essa tendência ocorreu tanto para o uso do catalisador K10 quanto para o catalisador H_2SO_4-K10 (Figura 32). Adicionalmente, os valores obtidos com o emprego do H_2SO_4-K10 apresentaram-se superiores aos obtidos com o K10, seguindo a mesma tendência daquelas purezas encontradas para a metanólise do sebo bovino nessas duas temperaturas estudadas.

Porém, o aumento da temperatura reacional de 125 para 150 °C, na transesterificação metílica do OS não resultou no aumento da pureza em termos de FAME. Pelo contrário, as purezas obtidas com o emprego dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 foram iguais ou menores que aquelas obtidas a 100 e 125 °C. Observou-se que a 150 °C os dois catalisadores apresentaram praticamente as mesmas purezas.

Nas condições reacionais estudadas, todos os resultados obtidos na transesterificação metílica do OS foram inferiores àqueles obtidos na transesterificação metílica do SB, independente do catalisador usado. Com exceção da reação investigada à 100 °C empregando-se o H_2SO_4-K10 como catalisador

5.6.2. Avaliação dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na esterificação metílica dos ácidos graxos do sebo bovino

Os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 foram avaliados na esterificação metílica dos AGSB. As temperaturas empregadas nos experimentos foram 100, 125 e 150° C. A razão molar foi 3:1 (metanol:AGSB) e a razão mássica 0,5:1 (catalisador:AGSB). O tempo reacional foi 4 h para todos os experimentos. As variáveis reacionais (temperatura, razão molar metanol:SB, razão mássica catalisador:SB e tempo) foram escolhidas com base em experimentos prévios de esterificação que empregam a argila Montmorillonita para a obtenção de biodiesel [89, 90, 92, 93, 94, 137]. As reações foram desenvolvidas conforme a

metodologia descrita na seção 4.3.2 e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33

A esterificação metílica dos AGSB, empregando-se os catalisadores K10 e o H_2SO_4-K10, apresentou altas purezas em FAME. As purezas obtidas com o emprego da K10 foram 96, 99 e 97% a 100, 125 e 150 °C, respectivamente. As purezas obtidas com o emprego do catalisador H_2SO_4-K10 foram 99, 99 e 95% a 100, 125 e 150 °C, respectivamente.

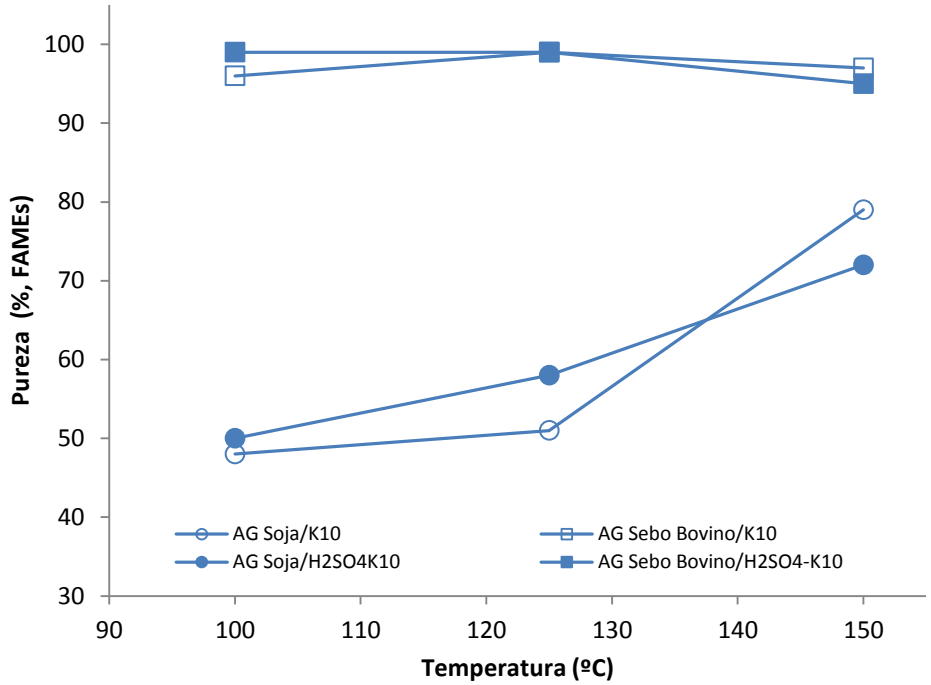


Figura 33. Esterificação metílica dos ácidos graxos do sebo bovino e dos ácidos graxos do óleo de soja empregando-se os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10.

Condições da reação: Razão molar Metanol:Ácidos Graxos = 3:1; Razão Mássica Catalisador:Ácidos Graxos = 0,5:1; *t* = 4h

Observou-se que com o aumento da temperatura reacional (100, 125 e 150 °C) os valores das purezas obtidas, para os sistemas catalíticos que empregam o K10 e o H_2SO_4-K10, na esterificação dos AGSB, permanecem elevados e constantes (> 95%). Na prática, estes dois catalisadores testados apresentaram os mesmos resultados, de modo que o uso do K10 na esterificação metílica dos AGSB é mais vantajoso economicamente que o uso

do H_2SO_4-K10.

Os valores de pureza obtidos pelo uso do K10 e o H_2SO_4-K10 na transesterificação do SB (Figura 32) frente àqueles obtidos na esterificação dos AGSB (Figura 33) foram menores a 100 ou 125°C. Contudo, observa-se que a 150 °C, os resultados obtidos para a obtenção de FAME foram praticamente iguais quando se usam ambos os catalisadores nas duas rotas investigadas.

Para fins de comparação, conduziu-se a esterificação metílica dos AGOS em condições reacionais idênticas àquelas empregadas na esterificação dos AGSB, conforme apresentado na Figura 33.

Analisando-se os resultados obtidos na esterificação metílica dos AGOS, percebe-se que o aumento da temperatura implicou no aumento da pureza, independente do catalisador empregado (K10 ou H_2SO_4-K10). As purezas alcançadas com o emprego da K10 foram 48, 51 e 79% em FAME a 100, 125 e 150 °C, respectivamente. Empregando-se o catalisador H_2SO_4-K10 as purezas foram 50, 58 e 72% em FAME a 100, 125 e 150°C, respectivamente.

Os valores de pureza obtidos com o emprego do catalisador H_2SO_4-K10 na esterificação metílica dos AGOS apresentaram-se mais elevados que aqueles obtidos com o uso do K10 nas mesmas condições reacionais (100 e 125 °C). Esse mesmo comportamento foi observado na transesterificação metílica do OS e na transesterificação metílica do SB sob as mesmas temperaturas investigadas (100 e 125 °C). Porém, na esterificação dos AGOS, a 100 e 125°C, a diferença entre os rendimentos reacionais obtidos com o uso desses dois diferentes catalisadores apresentou-se menos acentuada que aquelas observadas na rota de transesterificação. Entretanto, quando a esterificação metílica dos AGOS foi investigada a 150 °C, observou-se que maiores purezas eram obtidas no sistema catalítico que empregava o K10 e não o H_2SO_4-K10, como foi observado a 100 e 125 °C.

Nas condições reacionais estudadas, as purezas finais obtidas na esterificação metílica do AGOS foram inferiores àqueles obtidos na esterificação metílica dos AGSB, independente do catalisador usado.

5.6.3. Transesterificação e esterificação metílica sem o uso de catalisadores.

Para fins de comparação, a transesterificação metílica do SB e do OS sem o uso de catalisador foram realizadas nas mesmas condições reacionais que aquelas empregadas na investigação dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 (seção 5.6.1).

As purezas alcançadas na transesterificação do SB sem o uso de catalisador foram menores que 5% em termos de FAME a 100°C e iguais a 8% a 125 e 150°C. Todos os valores obtidos na transesterificação do OS foram menores que 5% em FAME (a 100, 125 e 150°C). O gráfico da Figura 34 apresenta os resultados das séries de reações de transesterificação sem uso de catalisadores. Observou-se que os rendimentos obtidos na transesterificação do SB são levemente superiores àqueles obtidos com o uso do OS. Ambas as séries de experimentos apresentaram conversões muito baixas em todas as temperaturas investigadas e, na prática, nenhuma diferença há entre as purezas alcançadas.

Comparando-se os resultados obtidos na transesterificação do SB com uso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 (Figura 32) com aqueles obtidos na transesterificação do SB sem o uso de catalisadores (Figura 34) conclui-se que o uso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na transesterificação do SB é vantajoso nas três temperaturas estudadas. Principalmente na temperatura de 150 °C onde altas conversões foram alcançadas. O mesmo pode ser observado na transesterificação metílica do OS com uso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 (Figura 32) em relação às reações de transesterificação sem o uso destes dois catalisadores (Figura 34). Neste caso, observou-se que a vantagem é mais acentuada nas temperaturas de 100 e 125 °C.

Paralelamente, investigou-se a esterificação metílica dos AGSB e dos AGOS sem a presença de catalisadores. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições reacionais que aquelas empregadas na investigação dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 (seção 5.6.2). Diferente da transesterificação, a esterificação pode ser auto-catalisada devido à presença de ácidos de Brønsted (o próprio ácido graxo) no meio reacional [52].

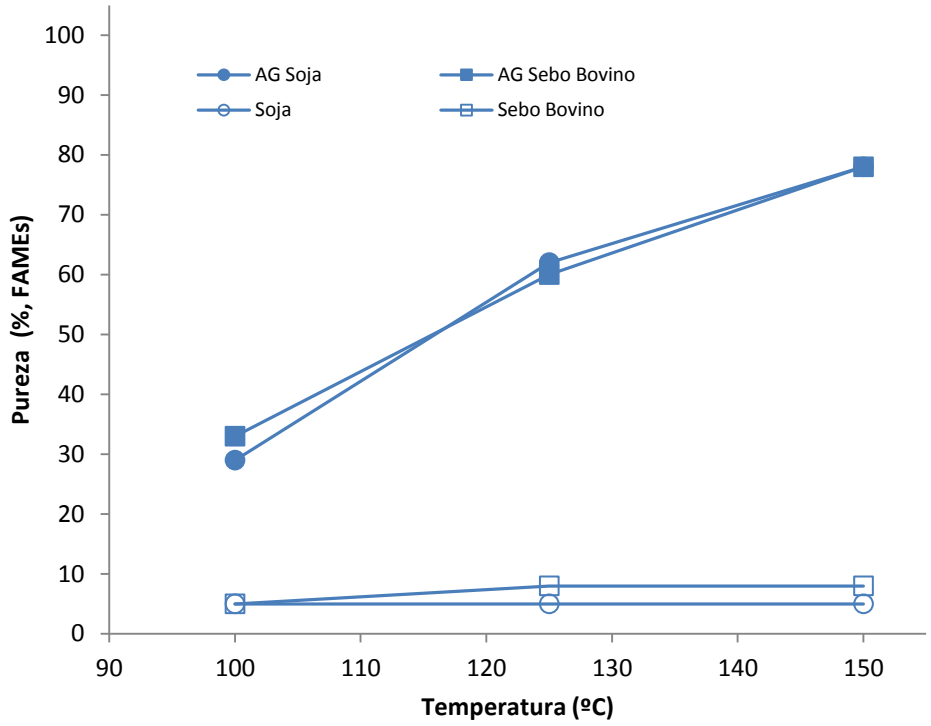


Figura 34. Transesterificação metílica do (□) sebo bovino e do (○) óleo de soja sem catalisador. Esterificação metílica dos (■) ácidos graxos do sebo bovino e dos (●) ácidos graxos da soja sem emprego de catalisador.

Condições da reação de transesterificação: Razão molar Metanol:Triglicerídeo = 9:1; Razão Mássica Catalisador: Triglicerídeo = 0,5:1; *t* = 6h. Condições da reação de esterificação: Razão molar Metanol:Ácidos Graxos = 3:1; Razão Mássica Catalisador:Ácidos Graxos = 0,5:1; *t* = 4h

As purezas alcançadas na esterificação metílica dos AGSB sem catalisador foram 33, 60 e 78% em FAME (a 100, 125 e 150 °C, respectivamente). As purezas obtidas na esterificação metílica dos AGOS sem catalisador foram 29, 62 e 78% em FAME (a 100, 125 e 150°C, respectivamente). Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 34.

As reações de esterificação metílica dos AGSB e dos AGOS sem o uso de catalisadores apresentaram bons resultados. Nas duas séries de reações investigadas os resultados foram bastante semelhantes. Observa-se que, em ambos os casos, com o aumento da temperatura do sistema reacional há também um aumento do rendimento em FAME.

Comparando-se as purezas obtidas na esterificação dos AGSB com uso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 (Figura 33) com os resultados obtidos

na esterificação sem o uso de catalisadores (Figura 34), conclui-se que na esterificação dos AGSB é vantajoso o uso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 para alcançar altas purezas em todas as temperaturas estudadas, principalmente, nas menores temperaturas investigadas, ou seja, a 100 e 125 °C.

Em relação à esterificação metílica dos AGOS, observou-se que somente na temperatura reacional de 100 °C, o uso do K10 ou do H_2SO_4-K10 implica em purezas superiores àquelas obtidas sem o uso dos dois catalisadores. Então, o uso de catalisadores nessa temperatura é vantajoso. Nas outras temperaturas estudadas, 125 e 150 °C, os resultados obtidos sem o uso de catalisadores são levemente maiores ou iguais àqueles obtidos com o uso do K10 ou do H_2SO_4-K10. Então, o uso de catalisadores nessas temperaturas não é vantajoso.

5.6.4. Reações de transesterificação e esterificação simultâneas.

Como observado anteriormente, dentro das condições reacionais estudadas, os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 foram ativos na transesterificação do sebo bovino (Figura 32) e na esterificação dos AGSB (Figura 33). Entretanto, estes catalisadores apresentaram-se mais ativos no sistema reacional que emprega os AGSB [52].

Para investigar a possibilidade de catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação, diversas misturas sintéticas de AGSB:SB (2,5:97,5; 5:95: 10:90; 25:75; 50:50 e 75:25, % m/m) foram submetidas à metanólise na presença do catalisador K10, a 150 ºC; durante 6h. As reações foram desenvolvidas conforme a metodologia descrita na seção 4.3.2. A pureza da mistura (%, FAME) foi calculada conforme o método descrito na seção 4.6.6 e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35. Nestes experimentos o catalisador K10 foi empregado no lugar do H_2SO_4-K10 porque o mesmo apresentou-se bastante ativo a 150 °C nas reações de transesterificação e esterificação (Figura 32 e Figura 33, quando as variáveis *C, M* e *t*, permaneciam constantes) e porque as purezas alcançadas foram tão

altas quanto aquelas obtidas com o uso do H_2SO_4-K10. Para fins de comparação, realizou-se a metanólise de cada mistura AGSB:SB sem o emprego de catalisador no sistema reacional.

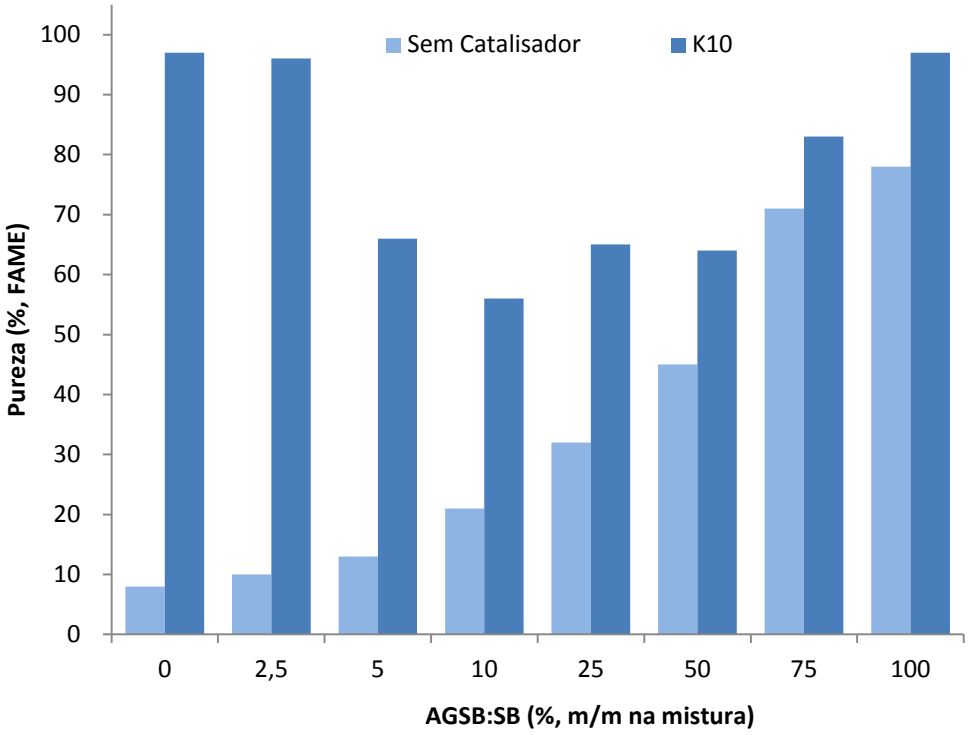


Figura 35. Purezas obtidas na produção de biodiesel a partir de misturas sintéticas de ácidos graxos de sebo bovino:sebo bovino empregando-se o K10.

Condições da reação: massa da mistura AGSB:SB = 5 g; volume de metanol = 2,2 mL; massa de catalisador = 2,5 g; *T* = 150 ºC; *t* = 6 h.

Foi observado que os experimentos desenvolvidos sem o uso do catalisador K10 apresentaram um aumento nos valores da pureza na medida em que o percentual dos AGSB na mistura AGSB:SB aumentava. De fato, observa-se que as purezas das reações de transesterificação do SB sem o emprego de catalisador são extremamente baixas quando comparadas com as purezas obtidas na esterificação dos AGSB sob as mesmas condições reacionais (Figura 34). Assim, pode-se inferir que o aumento nos valores das purezas obtidas para as misturas AGSB:SB está ligado, principalmente, ao aumento do teor de AGSB nesta mistura. Como a presença de AGSB no meio reacional (AGSB, SB e metanol) possibilita a ocorrência de autocatálise então o aumento da concentração dos AGSB favorece a autocatálise das espécies

AGSB e SB presentes nas misturas. Como foi visto na seção 5.6.3, este fenômeno ocorre nas reações de esterificação devido à presença de ácidos de Brønsted (o próprio ácido graxo) no meio reacional. Diferentemente do que ocorre na transesterificação sem o emprego do catalisador onde o ataque nucleofílico do álcool ao carbono da carbonila não é favorecido (Figura 4). Outro aspecto que pode estar ligado ao aumento das purezas das misturas que contêm elevados teores de AGSB é que estas espécies químicas, os AGSB, são mais solúveis no álcool que os TG. Assim, problemas relacionados à transferência de massa entre os reagentes são menores para os sistemas reacionais onde se empregam metanol:AGSB (esterificação) do que para aqueles que empregam metanol:SB (transesterificação), favorecendo a cinética da reação.

Todos os experimentos da Figura 35 em que foram empregados o catalisador K10 apresentaram purezas superiores aos respectivos experimentos realizados sem o uso deste catalisador. Este mesmo comportamento é observado quando se comparam as purezas obtidas nas reações de transesterificação do SB e esterificação dos AGSB com emprego do catalisador K10 (Figura 33) e sem o emprego do catalisador (Figura 34).

De forma que a diferença observada entre as purezas dos experimentos realizados com e sem o K10 foram maiores quando as misturas AGSB:SB apresentaram menores teores de AGSB presentes na mistura. De outro modo, observou-se que as diferenças entre as purezas foram menores quando o percentual de AGSB na mistura AGSB:SB aumentou. Portanto, pode-se deduzir que o efeito da autocatálise continua sendo importante para a obtenção de BMSB, à medida em que o teor de AGSB aumenta nas misturas AGSB:SB, mesmo com o emprego do catalisador K10 no sistema reacional.

O gráfico da Figura 35 também revela que quando o percentual de AGSB na mistura ASGB:SB está entre 5 e 50% (m/m) ocorre uma diminuição nos valores da pureza para os experimentos realizados com o uso do catalisador K10. Essa diminuição dos valores da pureza pode ser atribuída à competição entre os triglicerídeos, ácidos graxos, água e glicerol pelos sítios ativos presentes no catalisador. Isso fica claro quando os resultados obtidos na metanólise das misturas empregando-se o catalisador são comparados com os resultados obtidos em experimentos sem uso de catalisador. Além disto, a

formação de água no sistema, que é um produto da esterificação dos AGSB, pode levar à hidrólise dos TG presentes no meio reacional. Esta hidrólise dos TG é uma reação que ocorre de forma paralela à esterificação e transesterificação (Figura 6). Neste caso, a hidrólise não é desejável no sistema reacional, pois concorre com as duas reações principais, transesterificação e esterificação, diminuindo assim a pureza final em termos de FAME.

5.7. Planejamento Fatorial Completo na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10

De acordo com os experimentos de transesterificação metílica realizados anteriormente (seções 5.6.1 e 5.6.3), os sistemas reacionais que usaram o catalisador H_2SO_4-K10 apresentaram purezas maiores que aquelas onde se empregaram o K10 ou onde não se empregou nenhum catalisador. Portanto, para estudar a transesterificação metílica do sebo bovino de forma mais detalhada, optou-se pelo emprego do catalisador H_2SO_4-K10. Para este estudo, foi realizado um Planejamento Fatorial Completo para investigar quais são os efeitos dos fatores razão molar metanol:SB (*M*), razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*), tempo (*t*) e temperatura (*T*) sobre a pureza (*P,* %) do biodiesel obtido. O critério de escolha dos níveis máximos e mínimos de cada uma destas variáveis está baseado nos melhores resultados obtidos a partir de experimentos prévios de transesterificação metílica que empregaram a Montmorillonita (K10) pura e ativada (H_2SO_4-K10) [86, 87, 88, 91, 94, 136]. Além disso, os resultados mais promissores alcançados nos experimentos das seções 5.6.1 e 5.6.3 também serviram de referência.

Os níveis máximos e mínimos das variáveis estão apresentados na Tabela 33. Esta Tabela relaciona os níveis dos valores reais das variáveis com seus respectivos valores codificados.

Tabela 33. Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com o catalisador H_2SO_4-K10.

Fatores (*k*)	Símbolo	Níveis (*n*)		
		-1	0	+1
Razão molar metanol:SB (*M*)	X_M	6:1	7,5:1	9:1
R. Mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*, %)	X_C	10	30	50
Tempo reacional (*t*, h)	X_t	2	4	6
Temperatura (*T*, °C)	X_T	100	125	150

As condições experimentais e a pureza (*P*, %) do biodiesel obtido em cada experimento estão apresentadas na Tabela 34. Os experimentos 17 a 20 são os pontos centrais e foram incluídos neste Planejamento Fatorial Completo para possibilitar a avaliação do erro experimental.

Tabela 34. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com emprego do catalisador H_2SO_4-K10. (continua)

Reação	X_M	X_C	X_t	X_T	*P(%)*
1	-1	-1	-1	-1	5
2	-1	-1	+1	-1	7
3	-1	-1	-1	+1	11
4	-1	-1	+1	+1	14
5	+1	-1	-1	-1	7
6	+1	-1	+1	-1	10
7	+1	-1	-1	+1	14
8	+1	-1	+1	+1	19
9	-1	+1	-1	-1	43
10	-1	+1	+1	-1	45
11	-1	+1	-1	+1	61
12	-1	+1	+1	+1	71

Tabela 35. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a transesterificação metílica do sebo bovino com emprego do catalisador H_2SO_4-K10. (conclusão)

Reação	X_M	X_C	X_t	X_T	*P(%)*
13	+1	+1	-1	-1	37
14	+1	+1	+1	-1	79
15	+1	+1	-1	+1	73
16	+1	+1	+1	+1	98
17	0	0	0	0	42
18	0	0	0	0	49
19	0	0	0	0	45
20	0	0	0	0	46

5.7.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Fatorial Completo na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10

Os efeitos principais e as interações de primeira e segunda ordem entre os efeitos das variáveis foram calculados a partir dos resultados experimentais obtidos para a resposta pureza (Tabela 34) e estão apresentados na Tabela 36. Paralelamente, uma análise estatística foi realizada e a probabilidade de significância do teste (*p*-valor) foi calculada.

O gráfico de Pareto da Figura 36 foi construído para identificar mais claramente quais foram os efeitos e as interações entre os efeitos que mais influenciaram a resposta pureza. Através deste gráfico observou-se que a razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*), a temperatura (*T*), o tempo reacional (*t*) e a razão molar MeOH:SB (*M*) foram, nessa ordem, os efeitos que mais influenciaram a resposta pureza. Todos estes efeitos simples foram significantes.

Neste estudo, a variável mais importante foi a razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*). Ela foi a que apresentou maior valor absoluto. Por ter valor

positivo, sua influência sobre a resposta é positiva e um aumento da concentração de catalisador no meio reacional significa um aumento no valor da pureza do biodiesel. De fato, em todos os experimentos de transesterificação alcalina realizados anteriormente (itens 5.2 e 5.3), o fator razão mássica esteve entre os efeitos de maior impacto sobre as respostas estudadas. Naqueles experimentos o valor do efeito de *C* foi positivo para a resposta pureza.

Tabela 36. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10

Fator	*Efeito*	*EP*	*p*	*Lim. Conf.*		*Coef.*	*EP*	*Lim. Conf.*	
				95%	95%			95%	95%
Média	38,80	0,65	0,0001	36,75	40,85	38,80	0,65	36,75	40,85
M	10,00	1,44	0,0062	5,41	14,59	5,00	0,72	2,70	7,30
C	52,50	1,44	0,0001	47,91	57,09	26,25	0,72	23,95	28,55
t	11,50	1,44	0,0041	6,91	16,09	5,75	0,72	3,45	8,05
T	16,00	1,44	0,0016	11,41	20,59	8,00	0,72	5,70	10,30
M.C	6,75	1,44	0,0185	2,16	11,34	3,38	0,72	1,08	5,67
M.t	7,25	1,44	0,0152	2,66	11,84	3,62	0,72	1,33	5,92
M.T	1,75	1,44	0,3121	-2,84	6,34	0,88	0,72	-1,42	3,17
C.t	8,25	1,44	0,0106	3,66	12,84	4,13	0,72	1,83	6,42
C.T	8,75	1,44	0,0090	4,16	13,34	4,38	0,72	2,08	6,67
t.T	-0,75	1,44	0,6392	-5,34	3,84	-0,38	0,72	-2,67	1,92
M.C.t	6,50	1,44	0,0204	1,91	11,09	3,25	0,72	0,95	5,55
M.C.T	1,00	1,44	0,5382	-3,59	5,59	0,50	0,72	-1,80	2,80
M.t.T	-3,00	1,44	0,1292	-7,59	1,59	-1,50	0,72	-3,80	0,80
C.t.T	-1,50	1,44	0,3751	-6,09	3,09	-0,75	0,72	-3,05	1,55

EP = Erro Padrão; *t* = teste *t*-student; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.);* $t_{tab(3,\ 5\%)}$=±3,18

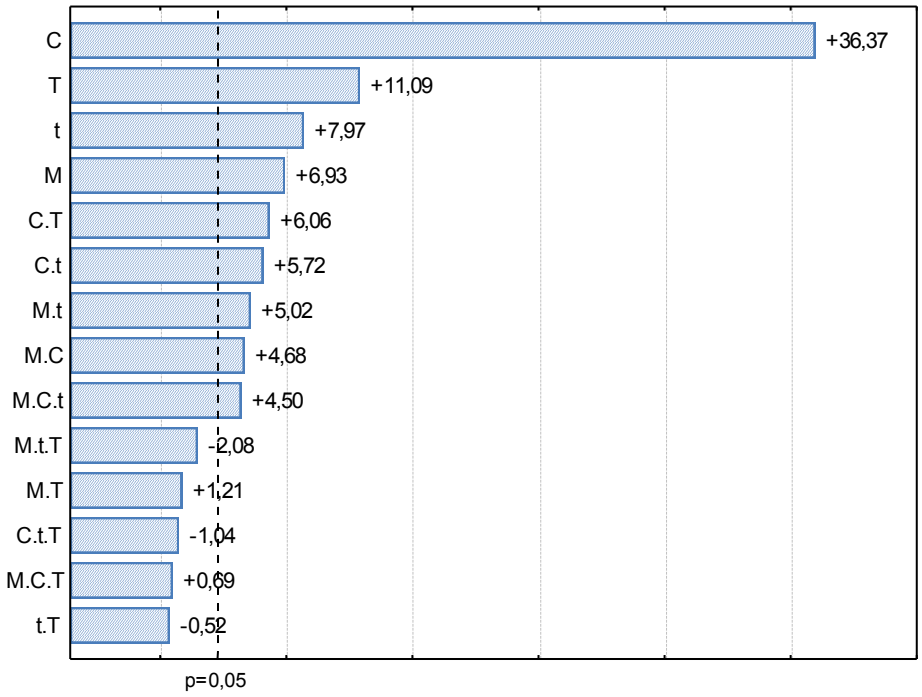


Figura 36. Gráfico de Pareto para o Planejamento Fatorial Completo para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10.

Onde: *M* = Razão molar MeOH:SB; *C* = Razão mássica H_2SO_4-K10:SB; *t* = tempo reacional; *T* = temperatura da reação; Curv = curvatura; *M.C*, *M.T*, *C.t*, *C.T*, *t.T* e *M.t* são as interações de primeira ordem entre os fatores; *M.C.T*, *M.t.T*, *C.t.T*, *M.C.t* são as interações de segunda ordem entre os fatores.

Em estudos anteriores, ficou demonstrado que um aumento na concentração do catalisador refletia no aumento da conversão em FAME. Entretanto, esse aumento atingia um máximo e permanecia nesse patamar ou diminuía com o aumento da concentração do catalisador. Aqui observou-se a larga faixa de aumento da concentração do catalisador H_2SO_4-K10 e o respectivo aumento da pureza do biodiesel final obtido.

A segunda variável mais importante foi a temperatura (*T*). O seu valor calculado foi significante e, ao contrário do que foi observado nos experimentos para a transesterificação alcalina (seções 5.2 e 5.3), o efeito desta variável foi positivo. Assim, o aumento na temperatura (*T*) resulta no aumento da quantidade de FAME presentes na mistura ao final da reação. Esse resultado converge com aqueles encontrados na literatura onde, para a obtenção de biodiesel pela rota da transesterificação alcalina e diferentes matérias-primas

graxas, o uso de temperaturas mais elevadas implica, invariavelmente, em maiores percentuais de ésteres alquílicos no produto da reação.

Comparando-se os experimentos realizados com o catalisador H_2SO_4-K10 com aqueles realizados com o KOH, observa-se que alguns fatores podem ter contribuído para que o efeito da temperatura tenha sido positivo neste sistema.Por exemplo, o reator de aço usado nos experimentos (Figura 12) tem um volume menor que o reator de vidro (Figura 11). Isso diferencia a concentração de metanol na fase líquida quando o equilíbrio entre as fases líquido-vapor é estabelecido dentro de ambos os reatores, o que resulta em diferentes conversões dos glicerídeos a uma determinada temperatura. De fato, estudos anteriores relatam maiores conversões em FAME através do uso de um reator de aço hermeticamente fechado trabalhando a temperaturas e pressões elevadas [32].

Outro fator importante foi que nos experimentos com o H_2SO_4-K10 foram empregadas temperaturas mais elevadas (100 à 150 °C) que aquelas empregadas com o KOH. Além disso, supõe-se que no sistema reacional aqui investigado não haja a formação de sabão, que é favorecida pelo aumento da temperatura. A formação de sabão implica em diminuição da concentração de FAME na mistura final e consequente aumento da concentração destes na fase glicerina–sabão [16, 140, 141]. Esse comportamento não foi observado nos experimentos com o H_2SO_4-K10.

O terceiro efeito mais importante foi o tempo (*t*). Esta variável foi significante e seu valor foi positivo sobre a resposta pureza. Geralmente, o aumento do tempo reacional implica em um aumento do teor de FAME na mistura final até a estabilização em um determinado nível, significando que a reação atingiu o seu equilíbrio termodinâmico. Entretanto, há na literatura relatos de diminuição na conversão de FAME com o aumento do tempo da reação, sinalizado como reversão da reação de transesterificação [51, 33].

Igualmente, a razão molar metanol:SB (*M*) teve seu efeito positivo sobre a resposta pureza. Isto foi observado em todos os experimentos anteriormente realizados (seções 5.2 e 5.3).

Todos os efeitos e interações entre os efeitos que foram significantes apresentaram valores positivos. Isto quer dizer que todas as variáveis envolvidas no sistema reacional estudado, que apresentaram significância

segundo a análise estatística, influenciaram positivamente a resposta pureza estudada.

A Equação 23 apresenta o modelo linear, obtido a partir dos valores codificados dos fatores, para a resposta pureza. Este modelo estatístico foi construído a partir das estimativas de todos os coeficientes das variáveis e suas interações encontrados na Tabela 36. Analogamente, a Equação 24 apresenta o modelo linear para a resposta pureza obtido as partir dos valores reais dos fatores. Estas equações são válidas somente dentro das faixas experimentais estudadas.

$$P(\%) = 38{,}8 + 5{,}0X_M + 26{,}25X_C + 5{,}75X_t + 8{,}0X_T + 3{,}38X_MX_C + 3{,}62X_MX_t + 0{,}88X_MX_T + 4{,}13X_CX_t + 4{,}38X_CX_T - 0{,}38X_tX_T + 3{,}25X_MX_CX_t + 0{,}5X_MX_CX_T - 1{,}5X_MX_tX_T - 0{,}75X_CX_tX_T \quad \text{Equação 23}$$

$$(r^2 = 0{,}9799)$$

$$P(\%) = 71{,}82 - 38{,}42M + 18{,}36C - 18{,}61t - 0{,}66T - 16{,}07MC + 8{,}93Mt + 0{,}36MT - 4{,}65Ct + 0{,}13CT + 0{,}17tT + 4{,}64MCt + 0{,}06MCT - 0{,}09MtT - 0{,}02CtT \quad \text{Equação 24}$$

$$(r^2 = 0{,}9772)$$

Para investigar a validade do modelo estatístico foi realizada a ANOVA para a resposta pureza (Tabela 37). Através da ANOVA obteve-se o valor do teste *F* para a regressão linear e para a Falta de Ajuste do modelo e os respectivos *p*-valores (probabilidade de significância do teste). O valor de *F* obtido para a regressão foi F_{Calc} = 17,36. Nesse caso, o valor do F_{Calc} da regressão apresentou-se maior que o F_{tab} ($F_{(14,\ 5,\ 5\%)}$ = 4,63) e o *p*-valor abaixo do valor de α = 0,05. O valor do teste *F* para a Falta de Ajuste calculado foi F_{Calc} = 16,00, onde o F_{Calc} da Falta de Ajuste mostrou-se muito maior que o F_{tab} ($F_{(2,\ 3,\ 5\%)}$ = 9,55) e, assim, o *p*-valor apresentou-se abaixo de α = 0,05.

Assim, através dos resultados obtidos pela ANOVA (Tabela 37) conclui-se que o modelo estatístico apresenta uma regressão significante ao nível de confiança de 95%. Ao mesmo tempo em que a Falta de Ajuste mostrou-se significante dentro da faixa avaliada. Embora o modelo linear apresente um bom coeficiente de determinação (r^2 = 0,9799), os resultados sugerem que um modelo quadrático deve ser investigado.

Tabela 37. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
Regressão	14181,50	14	1012,96	17,36	0,0026
β_M	400,00	1	400,00	48,00	0,0062
β_C	11025,00	1	11025,00	1323,00	0,0000
β_t	529,00	1	529,00	63,48	0,0041
β_T	1024,00	1	1024,00	122,88	0,0016
β_{MC}	182,25	1	182,25	21,87	0,0185
β_{Mt}	210,25	1	210,25	25,23	0,0152
β_{MT}	12,25	1	12,25	1,47	0,3121
β_{Ct}	272,25	1	272,25	32,67	0,0106
β_{CT}	306,25	1	306,25	36,75	0,0090
β_{Tt}	2,25	1	2,25	0,27	0,6392
β_{MCt}	169,00	1	169,00	20,28	0,0204
β_{MCT}	4,00	1	4,00	0,48	0,5382
β_{MtT}	36,00	1	36,00	4,32	0,1292
β_{CtT}	9,00	1	9,00	1,08	0,3751
Resíduos	291,7	5	58,34		
F. Ajuste	266,70	2	133,35	16,00	0,0251
Erro Puro	25,00	3	8,33		
Total	14473,20	19			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(14,\ 5,\ 5\%)}$: 4,63, $F_{(2,\ 3,\ 5\%)}$: 9,55; α = 0,05.

5.8. Planejamento Matriz de Doehlert na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10

Após a análise dos resultados do Planejamento Fatorial Completo realizado, concluiu-se que era necessário avaliar um modelo de segunda ordem para correlacionar os parâmetros em estudo com a resposta pureza. Isso é devido à significância da Falta de Ajuste do modelo encontrado na ANOVA. Portanto, decidiu-se por otimizar os fatores razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*, %) e temperatura (*T*) porque, segundo os dados obtidos através da análise estatística (Tabela 36) e do gráfico de Pareto (Figura 36) foram as duas variáveis que mais influenciaram a resposta pureza do biodiesel. Para obter um modelo de segunda ordem, um Planejamento Matriz de Doehlert foi desenvolvido. Nesse planejamento o fator tempo de reação (*t*) foi fixado em seu maior nível, 6 h, pois segundo o gráfico de Pareto da Figura 36, sua influência sobre a pureza foi positiva e significante. Analogamente, fixou-se o fator razão molar metanol:SB (*M*) em seu maior nível, 9:1, visto que este fator teve influência positiva sobre a resposta pureza. Evidentemente, fixando-se estas duas variáveis (tempo e razão molar metanol:SB) nesta nova série de experimentos infere-se que poderá haver uma mudança expressiva nos valores dos efeitos relativos das variáveis razão mássica KOH:SB (*C*) e temperatura (*T*) para cada uma das respostas.

Os valores reais e codificados dos níveis dos fatores razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*, %) e temperatura (*T*) empregados no Planejamento da Matriz de Doehlert estão apresentados na Tabela 38.

O planejamento experimental usado para construir a Matriz de Doehlert está apresentado na Tabela 39 (reações 21 a 26). Para avaliar o erro experimental, foram realizadas quatro repetições no ponto central (reações 27 a 30). Este planejamento para a Matriz de Doehlert totalizou dez experimentos. Os experimentos de transesterificação metílica do SB foram realizados conforme o procedimento geral (seção 4.3.2). Junto ao planejamento experimental, a Tabela 39 traz as respostas obtidas em cada experimento para a pureza (*P*, %). De maneira análoga ao Planejamento Fatorial Completo realizado anteriormente (seção 5.7), todos os experimentos foram realizados aleatoriamente.

Tabela 38. Níveis dos fatores da Matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do sebo bovino com H_2SO_4-K10.

Fatores (*k*)	Níveis	
Razão Mássica H_2SO_4-K10:SB (%)	*C*	X_C
	10	-1,0
	20	-0,5
	30	0
	40	+0,5
	50	+1,0
Temperatura (°C)	*T*	X_T
	100	-0,866
	125	0
	150	+0,866

Tabela 39. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Matriz de Doehlert para a transesterificação metílica do sebo bovino com H_2SO_4-K10.

Reação	X_C	X_T	*P* (%)
21	-1,0	0	15
22	-0,5	+0,866	63
23	-0,5	-0,866	18
24	+0,5	+0,866	90
25	+0,5	-0,866	52
26	+1,0	0	83
27	0	0	44
28	0	0	49
29	0	0	41
30	0	0	47

Condições experimentais: experimentos:*t* = 6h e *M* = 9:1

5.8.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert na transesterificação metílica do sebo bovino empregando-se o H_2SO_4-K10

Os dados experimentais da Tabela 39 para a resposta pureza foram empregados no cálculo dos efeitos principais e interações entre os efeitos das variáveis razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*) e Temperatura (*T*). Estes efeitos calculados estão listados na Tabela 40. Assim como no Planejamento Fatorial Completo, estes valores foram obtidos pela Análise de Regressão Múltipla com base no Método dos Mínimos Quadrados, empregando-se os valores codificados das variáveis. Adicionalmente, na Tabela 40 são apresentados os valores dos erros-padrão e da probabilidade de significância do teste (*p*-valor, α = 0,05). Para a resposta pureza do biodiesel, observou-se que os coeficientes lineares de *C* e *T* foram positivos, significantes e apresentaram valores aproximados, indicando a importância destes efeitos dentro do sistema reacional. Embora estes simples efeitos lineares sejam positivos e significativos, o valor da interação entre eles (*C.T*) é negativo e não apresentou significância estatística. Os coeficientes dos efeitos lineares mostraram-se mais importantes que os seus respectivos coeficientes quadráticos. Conforme os dados da Tabela 40, o coeficiente quadrático da temperatura (T^2) apresentou significância estatística.

Tabela 40. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10.

Fator	Efeito	EP	p	Lim. 95%	Conf. 95%	Coef.	EP	Lim. 95%	Conf. 95%
Média	45,25	1,750	0,0001	39,7	50,82	45,25	1,750	39,68	50,82
C	32,83	2,021	0,0005	26,4	39,26	16,42	1,010	13,20	19,63
C^2	1,88	1,516	0,3040	-2,9	6,70	0,94	0,758	-1,47	3,35
T	41,50	3,500	0,0013	30,4	52,64	20,75	1,750	15,18	26,32
T^2	19,13	4,547	0,0245	4,7	33,59	9,56	2,273	2,33	16,80
C.T	-3,50	3,500	0,3910	-14,6	7,64	-1,75	1,750	-7,32	3,82

EP = Erro Padrão; *t* = teste *t*-student; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.);* $t_{tab(3,\ 5\%)}$=±3,18

Com os valores das estimativas dos coeficientes (lineares e quadráticos) das variáveis e sua interação encontrados na Tabela 40, construiu-se o modelo quadrático para a resposta pureza. Este modelo de regressão está representado pela Equação 25. Esta equação foi obtida a partir dos valores codificados dos fatores *C* e *T* nos experimentos da Tabela 24. Semelhantemente, o modelo quadrático para a resposta pureza foi obtido a partir dos valores reais destes mesmos fatores. Este modelo está representado pela Equação 26.

$$P(\%) = 45{,}25 + 16{,}42X_C + 0{,}94X_{C^2} + 20{,}75X_T + 9{,}56X_{T^2} - 1{,}75X_CX_T \quad (r^2 = 0{,}9914) \qquad \text{Equação 25}$$

$$P(\%) = 113{,}5 + 1{,}95C + 0{,}01C^2 - 2{,}78T + 0{,}02T^2 - 0{,}01CT \quad (r^2 = 0{,}9914) \qquad \text{Equação 26}$$

Para investigar a validade do modelo estatístico dado pela Equação 25 foi realizada ANOVA com base no teste *F* e usando os níveis de significância α=0,05. Através da ANOVA (Tabela 41) avaliou-se a Regressão e a Falta de Ajuste do modelo por meio dos seus respectivos testes *F* e *p*-valores. O valor de *F* obtido para a Regressão foi F_{Calc} = 92,68.

Tabela 41. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10.

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
Regressão	5204,08	5	1040,82	92,68	0,0003
B_C	3234,08	1	3234,08	264,01	0,0005
B_C^2	18,75	1	18,75	1,53	0,3040
B_T	1722,25	1	1722,25	140,59	0,0013
B_T^2	216,75	1	216,75	17,69	0,0245
$\beta_{C.T}$	12,25	1	12,25	1,00	0,3910
Resíduos	44,92	4	11,23		
F. Ajuste	8,17	1	8,17	0,67	0,4740
Erro Puro	36,75	3	12,25		
Total	5237,60	9			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(5,4,5\%)}$:6,26 ; $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$: 10,13; α = 0,05

O valor do teste *F* para os experimentos da Matriz de Doehlert foi $F_{(5,4,5\%)} = 6{,}26$. Nesse caso, o valor calculado obtido pela ANOVA foi maior que o valor do teste, ou seja, $F_{Calc} > F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se menor que $\alpha = 0{,}05$ ($p < \alpha$). Analogamente, calculou-se o valor de *F* para a Falta de Ajuste ($F_{Calc} = 0{,}67$). O valor do teste *F* encontrado foi $F_{(1,\,3,\,5\%)} = 10{,}13$. Observou-se que o valor calculado foi menor que o valor do teste *F*, ou seja, $F_{Calc} < F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se maior que $\alpha = 0{,}05$ ($p > \alpha$). Assim, com base nos testes realizados para a Regressão e para a Falta de Ajuste, podemos concluir que o modelo quadrático para a resposta pureza, é preditivo e significativo ao nível de confiança de 95%. Com relação à Falta de Ajuste do modelo, os testes da ANOVA indicam que ela é insignificante dentro da faixa de valores investigada.

Na Figura 37 e a Figura 38 são apresentados os gráficos da superfície de resposta e das curvas de contorno, respectivamente. Estes gráficos foram construídos a partir do modelo quadrático da Equação 25, onde a pureza está em função dos fatores *C* e *T*.

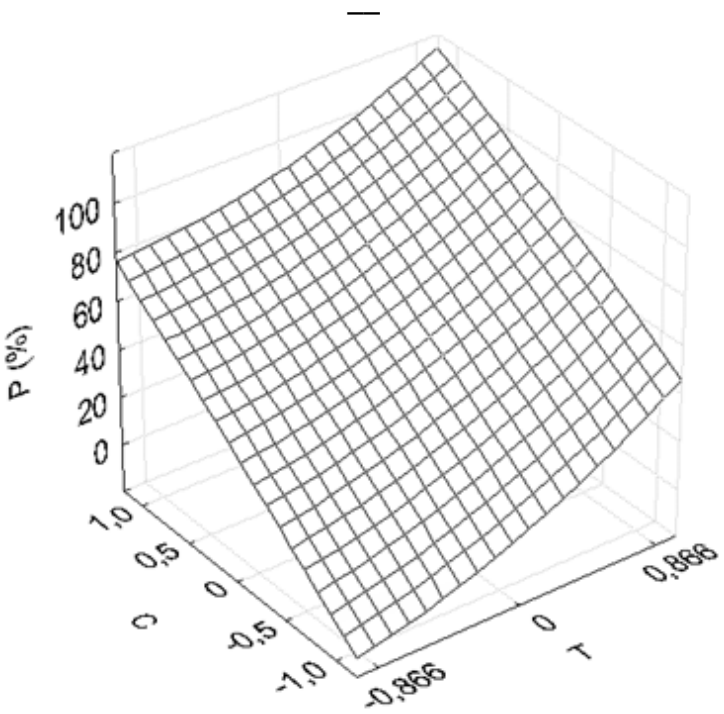


Figura 37. Superfície de resposta para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10.

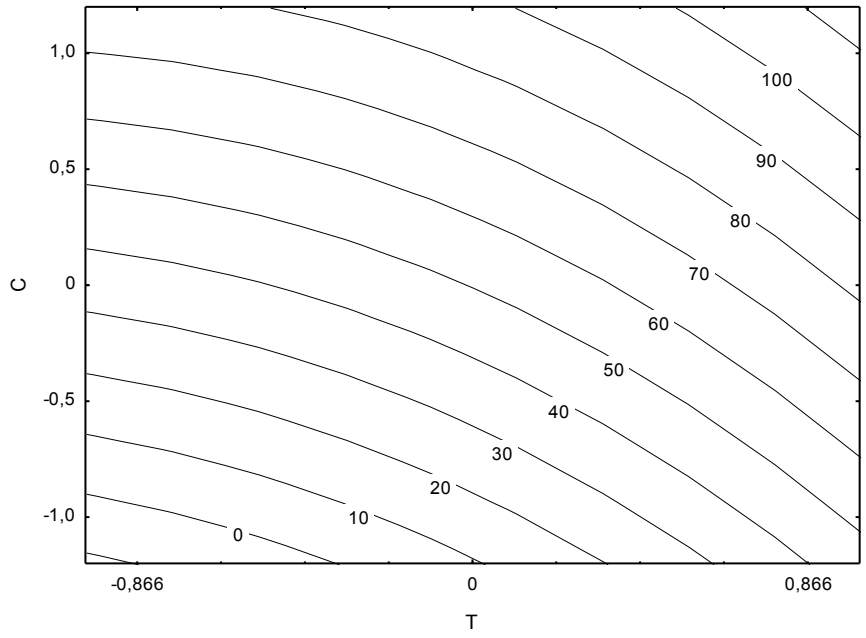


Figura 38. Gráfico das curvas de contorno para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10

A aplicação do Critério de *Lagrange* para determinar o ponto crítico do modelo resultou em um ponto de mínimo ($H(C_0, T_0) = +32{,}88$ e $\delta^2 P/\delta C^2 = +1{,}88$). Na sequência, as coordenadas deste ponto foram calculadas através da resolução do sistema formado pelas Equação 27 e Equação 28 e os valores codificados encontrados foram $X_C = +10{,}65$ e $X_T = -2{,}06$. Os valores reais das variáveis foram obtidos substituindo-se os valores codificados na Equação 10. Os valores reais calculados foram $C = -241{,}25\%$ e $T = 65{,}53°C$. A pureza relativa ao ponto de mínimo pode ser calculada matematicamente empregando-se o modelo da Equação 25 ou da Equação 26. Porém, os valores calculados para o ponto de mínimo estão fora do domínio experimental estudado (Tabela 38) e os modelos são válidos somente dentro desta faixa de valores. Desse modo, o valor da pureza dado pelo modelo de regressão poderia não corresponder ao valor verdadeiro de *P* naquele ponto.

$$\frac{dP}{dC} = +16{,}42 - 1{,}88X_C - 1{,}75X_T \qquad \text{Equação 27}$$

$$\frac{dP}{dT} = +20{,}75 - 1{,}75X_C + 19{,}12X_T \qquad \text{Equação 28}$$

No gráfico da Figura 39 são apresentados os valores experimentais da pureza do BMSB versus os valores preditos obtidos através do modelo matemático (Equação 25). Com relação à capacidade preditiva, o modelo ajustado mostra ótimo desempenho (r^2 = 0,9914), como já foi constatado pela ANOVA realizada. De acordo com este gráfico, os valores preditos estão dispostos em linha diagonal, com linearidade satisfatória. Isto quer dizer que as previsões do modelo quadrático se aproximam bastante dos valores reais observados da pureza.

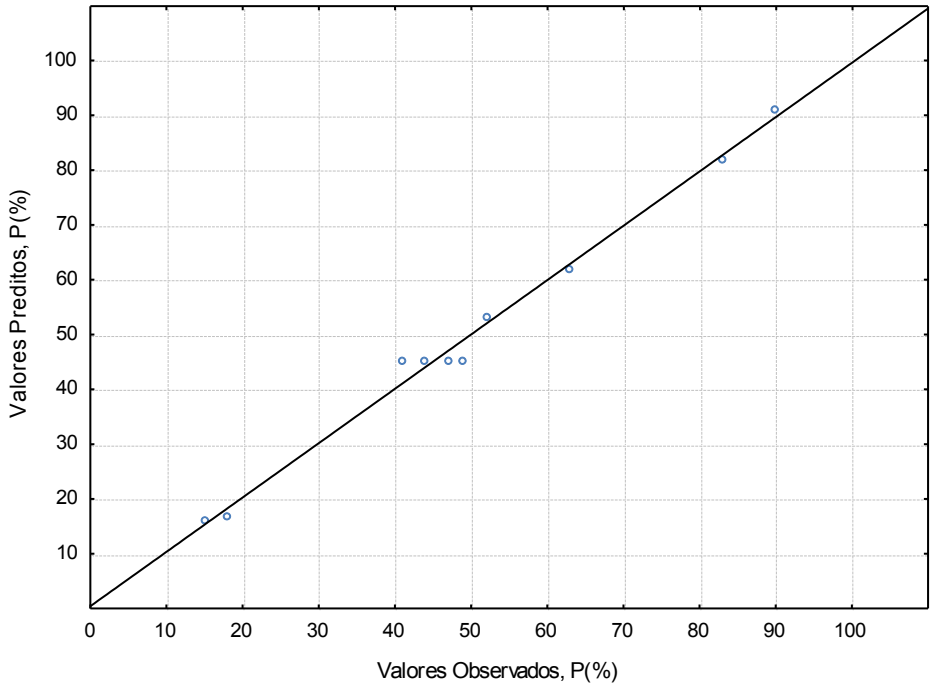


Figura 39. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10.

De forma semelhante, o gráfico da Figura 40 traz os valores obtidos a partir do modelo quadrático versus os valores de seus respectivos resíduos. Podemos observar que os valores dos desvios encontrados são razoáveis, porém de acordo com a ANOVA, temos uma indicação que a falta de ajuste do modelo não tem significância estatística. Outro fator importante a ser destacado para os dois gráficos é que todos os pontos do planejamento estão bem distribuídos ao longo da faixa experimental e não apresentam tendências relacionadas a erros.

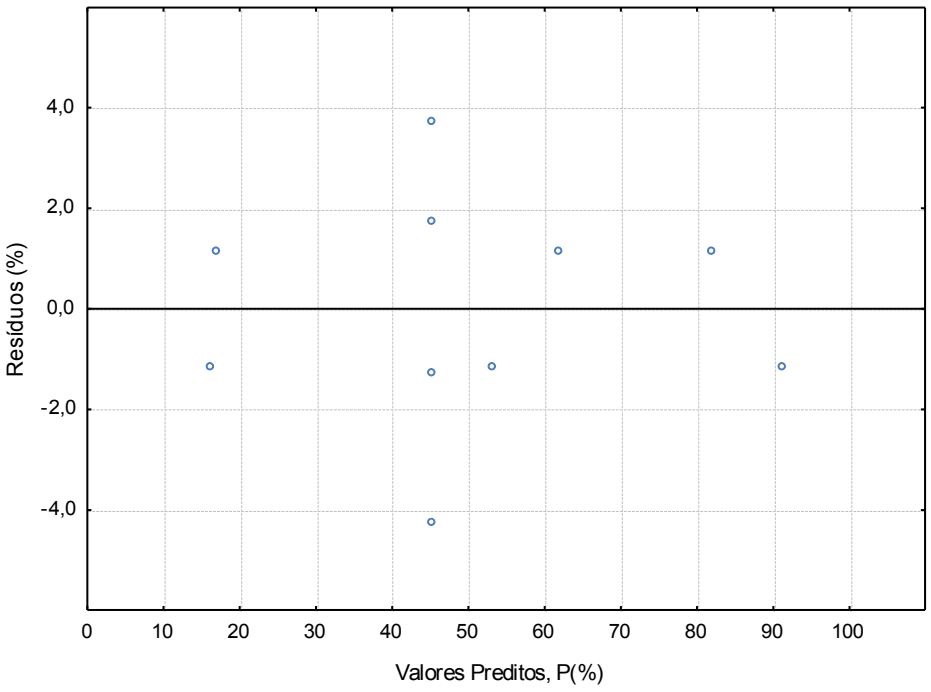


Figura 40. Gráfico dos valores preditos e resíduos para pureza na transesterificação metílica do sebo bovino com uso do H_2SO_4-K10.

5.9. Planejamento Fatorial Completo na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se o K10

Os experimentos de esterificação metílica realizados anteriormente (seções 5.6.2 e 5.6.3) mostraram que os sistemas reacionais que empregavam o catalisador K10 alcançavam purezas tão elevadas quanto aquelas onde se

empregavam o catalisador H_2SO_4-K10 ou ainda maiores que aquelas onde não se empregavam catalisadores. Consequentemente, para o desenvolvimento de um estudo mais amplo da esterificação metílica do sebo bovino, decidiu-se pelo uso do catalisador K10. Para este estudo, desenvolveu-se um Planejamento Fatorial Completo (seção 4.7) para investigar os efeitos dos fatores razão molar metanol:AGSB (*M*), razão mássica K10:AGSB (*C*), tempo (*t*) e temperatura (*T*) sobre a pureza (*P,* %) do biodiesel. A escolha dos níveis máximos e mínimos de cada uma destas variáveis foi baseada nas condições reacionais de experimentos de esterificação metílica, que empregaram a Montmorillonita como catalisador. As condições reacionais que apresentaram os melhores resultados na obtenção de biodiesel foram tomadas como parâmetro para a escolha dos níveis dos fatores escolhidos [89, 90, 92, 93, 94, 137]. Adicionalmente, os resultados mais promissores alcançados nos experimentos das seções 5.6.2 e 5.6.3 foram igualmente considerados para de referência.

Os níveis máximos e mínimos de cada uma das variáveis estão apresentados na Tabela 42. Esta Tabela relaciona os níveis dos valores reais das variáveis com seus respectivos valores codificados.

Tabela 42. Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial Completo para a esterificação metílica do sebo bovino com o catalisador K10.

		Níveis (*n*)		
Fatores (*k*)	Símbolo	-1	0	+1
Razão molar metanol:AGSB (*M*)	X_M	2:1	2,5:1	3:1
Razão mássica K10:AGSB (*C*, %)	X_C	0	25	50
Tempo reacional (*t*, h)	X_t	1	2,5	4
Temperatura (*T*, °C)	X_T	100	125	150

As condições experimentais e os resultados obtidos nos experimentos estão apresentados na Tabela 43. Os experimentos 17 a 20 são os pontos centrais e foram incluídos neste Planejamento Fatorial Completo para possibilitar a avaliação do erro experimental.

Tabela 43. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo para a esterificação metílica do sebo bovino com emprego do catalisador K10.

Reação	X_M	X_C	X_t	X_T	P (%)
1	-1	-1	-1	-1	11
2	-1	-1	+1	-1	27
3	-1	-1	-1	+1	35
4	-1	-1	+1	+1	46
5	+1	-1	-1	-1	18
6	+1	-1	+1	-1	33
7	+1	-1	-1	+1	60
8	+1	-1	+1	+1	78
9	-1	+1	-1	-1	37
10	-1	+1	+1	-1	60
11	-1	+1	-1	+1	69
12	-1	+1	+1	+1	86
13	+1	+1	-1	-1	69
14	+1	+1	+1	-1	96
15	+1	+1	-1	+1	80
16	+1	+1	+1	+1	97
17	0	0	0	0	75
18	0	0	0	0	68
19	0	0	0	0	70
20	0	0	0	0	74

5.9.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Fatorial Completo na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se o K10

Os efeitos principais e as interações de primeira e segunda ordem entre os efeitos das variáveis foram calculados a partir dos resultados experimentais obtidos para a resposta pureza (Tabela 43) e estão listados na

Tabela 44. Simultaneamente, uma análise estatística foi realizada e a probabilidade de significância do teste (*p*-valor) foi verificada.

Tabela 44. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo linear para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.

Fator	Efeito	EP	p	Lim. 95%	Conf. 95%	Coef.	EP	Lim. 95%	Conf. 95%
Média	59,46	0,74	0,0001	57,11	61,82	59,46	0,74	57,11	61,82
M	19,96	1,65	0,0012	14,71	25,22	9,98	0,83	7,35	12,61
C	35,71	1,65	0,0002	30,46	40,97	17,86	0,83	15,23	20,48
t	17,96	1,65	0,0017	12,71	23,22	8,98	0,83	6,35	11,61
T	24,96	1,65	0,0006	19,71	30,22	12,48	0,83	9,85	15,11
M.C	2,54	1,65	0,2221	-2,72	7,79	1,27	0,83	-1,36	3,90
M.t	1,29	1,65	0,4926	-3,97	6,54	0,64	0,83	-1,98	3,27
M.T	-0,21	1,65	0,9058	-5,47	5,04	-0,11	0,83	-2,73	2,52
C.t	3,04	1,65	0,1633	-2,22	8,29	1,52	0,83	-1,11	4,15
C.T	-7,46	1,65	0,0203	-12,72	-2,21	-3,73	0,83	-6,36	-1,10
t.T	-2,21	1,65	0,2729	-7,47	3,04	-1,11	0,83	-3,73	1,52
M.C.t	-0,29	1,65	0,8729	-5,54	4,97	-0,14	0,83	-2,77	2,48
M.C.T	-11,29	1,65	0,0064	-16,54	-6,03	-5,64	0,83	-8,27	-3,02
M.t.T	0,46	1,65	0,7977	-4,79	5,72	0,23	0,83	-2,40	2,86
C.t.T	-1,79	1,65	0,3585	-7,04	3,47	-0,89	0,83	-3,52	1,73

EP = Erro Padrão; *t* = teste *t*-student; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.);* $t_{tab(3,\ 5\%)}$=±3,18

O gráfico de Pareto da Figura 41 foi construído para identificar mais claramente quais foram os efeitos e as interações entre os efeitos que mais influenciaram a resposta pureza. Através deste gráfico observou-se que a razão mássica K10:AGSB (*C*), a Temperatura (*T*), a razão molar metanol:AGSB (*M*) e o tempo reacional (*t*) foram, nessa ordem, os efeitos que mais influenciaram a resposta pureza. Todos estes efeitos simples foram significantes.

Neste estudo, a variável mais importante foi a razão mássica K10:AGSB (*C*). Por ter valor positivo, sua influência sobre a resposta é positiva e um aumento da concentração de catalisador K10 no sistema catalítico significou em um aumento no valor da pureza do biodiesel. Esses resultados

estão de acordo com aqueles observados nos experimentos de transesterificação empregando o KOH ou o H_2SO_4-K10 como catalisadores (itens 5.2, 5.3, 5.7 e 5.8). Naqueles experimentos, a razão mássica catalisador:SB (*C*) esteve entre os efeitos de maior impacto sobre as respostas estudadas. Observou-se que o valor do efeito de *C* foi sempre positivo para a resposta pureza.

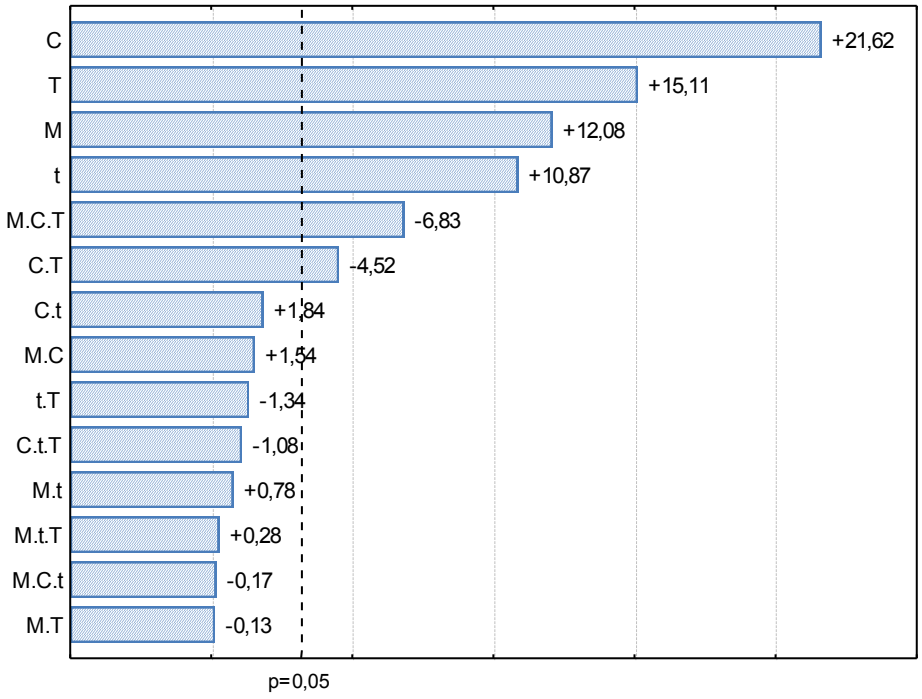


Figura 41. Gráfico de Pareto para o Planejamento Fatorial Completo para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.

Onde: *M* = Razão molar MeOH:SB; *C* = Razão mássica K10:SB; *t* = tempo reacional; *T* = temperatura da reação; Curv = curvatura; *M*.*C*, *M*.*T*, *C*.*t*, *C*.*T*, *t*.*T* e *M*.*t* são as interações de primeira ordem entre os fatores; *M*.*C*.*T*, *M*.*t*.*T*, *C*.*t*.*T*, *M*.*C*.*t* são as interações de segunda ordem entre os fatores.

A segunda variável mais importante na esterificação dos AGSB foi a temperatura (*T*). O seu valor calculado foi significante ao nível de confiança de 95% e o efeito desta variável sobre a pureza foi positivo. Este resultado encontrado é adverso ao observado nos experimentos para a transesterificação alcalina (seção 5.2). Contudo, de forma semelhante aos experimentos de transesterificação metílica empregando-se o H_2SO_4-K10 como catalisador, esta variável também se apresentou importante e, com efeito, igualmente positivo sobre a resposta (seções 5.7 e 5.8).

Outros fatores podem ter contribuído para que o efeito da temperatura tenha sido positivo neste sistema. Como, por exemplo, o tipo de reator usado nos experimentos, a não formação de sabão neste tipo de sistema catalítico e, consequentemente, a diminuição do arraste de FAME para a fase glicerina [140]. Estes fatores, já discutidos na seção 5.7.1, podem ser entendidos de forma análoga para a o fator temperatura (*T*) na esterificação.

Igualmente, a razão molar metanol:AGSB (*M*), teve seu efeito positivo sobre a resposta pureza. O quarto efeito mais importante foi o tempo (*t*). Esta variável foi significante e seu valor foi positivo sobre a resposta pureza. Geralmente, o aumento do tempo reacional implica em um aumento do teor de FAME na mistura final.

As interações entre os efeitos *M.C.T* e *C.T* foram significantes, porém negativas (Figura 41). As demais interações (*C.t, M.C, t.T, C.t.T, M.t, M.t.T, M.C.t e M.T*) apresentaram *p*-valores maiores que α = 0,05, ou seja, foram todas insignificantes estatisticamente.

Na Equação 29 é apresentado o modelo linear, obtido a partir dos valores codificados dos fatores, para a resposta pureza. Este modelo estatístico foi construído a partir das estimativas de todos os coeficientes das variáveis e suas interações encontrados na Tabela 44. Analogamente, a Na Equação 30 é apresentado o modelo linear para a resposta pureza obtido as partir dos valores reais dos fatores.

$$P(\%) = 59{,}46 + 9{,}98\mathrm{X_M} + 17{,}86\mathrm{X_C} + 8{,}98\mathrm{X_t} + 12{,}48\mathrm{X_T} + 1{,}27\mathrm{X_M X_C} + 0{,}64\mathrm{X_M X_t} - 0{,}11\mathrm{X_M X_T} + 1{,}52\mathrm{X_C X_t} - 3{,}73\mathrm{X_C X_T} - 1{,}11\mathrm{X_t X_T} - 0{,}14\mathrm{X_M X_C X_t} - 5{,}64\mathrm{X_M X_C X_T} + 0{,}23\mathrm{X_M X_t X_T} - 0{,}89\mathrm{X_C X_t X_T} \quad (r^2 = 0{,}9343) \qquad \text{Equação 29}$$

$$P(\%) = 33{,}15 - 45{,}9M - 91{,}74C + 6{,}85t - 0{,}32T + 59{,}45MC - 0{,}61Mt + 0{,}52MT + 3{,}56Ct + 0{,}79CT - 0{,}04tT - 0{,}19MCt - 0{,}45MCT + 0{,}02MtT - 0{,}02CtT \quad (r^2 = 0{,}9477) \qquad \text{Equação 30}$$

Para investigar a validade do modelo estatístico foi realizada a ANOVA (Tabela 45) para a resposta pureza. Através da ANOVA, obteve-se o valor do teste *F* para a regressão linear e para a Falta de Ajuste do modelo e os respectivos *p*-valores (probabilidade de significância do teste).

O valor de *F* obtido para a regressão foi F_{Calc} = 5,08. Nesse caso, o valor do F_{Calc} da regressão apresentou-se um pouco maior que o F_{tab} ($F_{(14, 5, 5\%)}$ = 4,63). Para que o teste *F* seja considerado como adequado, o valor de F_{calc} deve ser pelo menos três vezes maior que o valor de F_{Tab} [146]. Consequentemente, o *p*-valor encontrado foi pouco abaixo do valor de α = 0,05. O valor do teste *F* para a Falta de Ajuste calculado foi F_{Calc} = 34,95, onde o F_{Calc} da Falta de Ajuste mostrou-se maior que o F_{tab} ($F_{(2, 3, 5\%)}$ = 9,55) e, consequentemente, o *p*-valor apresentou-se abaixo de α = 0,05.

Assim, através dos resultados obtidos pela ANOVA (Tabela 45), conclui-se que o modelo estatístico apresenta uma regressão pouco significante ao nível de confiança de 95%. Ao mesmo tempo em que a Falta de Ajuste mostrou-se significante dentro da faixa avaliada. Embora o modelo linear apresente um coeficiente de determinação razoável para a pureza (r^2= 0,9343), os resultados sugerem que um modelo quadrático deve ser investigado.

Tabela 45. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10. (continua)

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
Regressão	11314,05	14	808,15	5,08	0,0419
β_M	1594,01	1	1594,01	146,02	0,0012
β_C	5101,53	1	5101,53	467,32	0,0002
β_t	1290,61	1	1290,61	118,22	0,0017
β_T	2492,51	1	2492,51	228,32	0,0006
β_{MC}	25,76	1	25,76	2,36	0,2221
β_{Mt}	6,63	1	6,63	0,61	0,4926
β_{MT}	0,18	1	0,18	0,02	0,9058
β_{Ct}	36,91	1	36,91	3,38	0,1633
β_{CT}	222,76	1	222,76	20,41	0,0203
β_{Tt}	19,58	1	19,58	1,79	0,2729
β_{MCt}	0,33	1	0,33	0,03	0,8729

Tabela 46. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10. (conclusão)

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
β_{MCT}	509,63	1	509,63	46,68	0,0064
β_{MtT}	0,86	1	0,86	0,08	0,7977
β_{CtT}	12,78	1	12,78	1,17	0,3585
Resíduos	795,91	5	159,18		
F. Ajuste	763,16	2	381,58	34,95	0,0083
Erro Puro	32,75	3	10,917		
Total	12109,97	19			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(14,\ 5,\ 5\%)}$: 4,63, $F_{(2,\ 3,\ 5\%)}$: 9,55; α = 0,05

5.10. Planejamento Matriz de Doehlert na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se o K10

Após a análise dos resultados do Planejamento Fatorial Completo realizado, concluiu-se que um modelo de segunda ordem era necessário para correlacionar os parâmetros em estudo com a resposta pureza. Isso foi devido à significância da Falta de Ajuste do modelo encontrado na ANOVA. Nesse trabalho, decidiu-se por otimizar os fatores razão mássica K10:AGSB (*C*, %) e temperatura (*T*) porque, segundo os dados obtidos através da análise estatística (Tabela 44) e do gráfico de Pareto (Figura 41) foram as duas variáveis que mais influenciaram a resposta pureza do biodiesel.

Para obter um modelo de segunda ordem, um Planejamento Matriz de Doehlert foi desenvolvido. Nesse planejamento o fator tempo de reação (*t*) foi fixado em seu maior nível, 4 h, pois segundo o gráfico de Pareto da Figura 41, sua influência sobre a pureza foi positiva e significante.

Analogamente, fixou-se o fator razão molar metanol:AGSB (*M*) em seu maior nível, 3:1, visto que este fator também teve influência positiva sobre a resposta pureza. Ao fixar estas duas variáveis (tempo e razão molar metanol:SB) nesta nova série de experimentos supõe-se que poderá haver

uma mudança expressiva nos valores dos efeitos relativos das variáveis razão mássica KOH:SB (*C*) e temperatura (*T*) para cada uma das respostas.

Os valores reais e codificados dos níveis dos fatores razão mássica K10:AGSB (*C*, %) e temperatura (*T*) empregados no Planejamento Matriz de Doehlert estão apresentados na Tabela 47.

Tabela 47. Níveis dos fatores da Matriz de Doehlert para a esterificação metílica do sebo bovino com emprego do K10.

Fatores (*k*)	Níveis	
Razão Mássica H_2SO_4-K10:AGSB (%)	*C*	X_C
	0	-1,0
	12,5	-0,5
	25	0
	37,5	+0,5
	50,0	+1,0
Temperatura (°C)	*T*	X_T
	100	-0,866
	125	0
	150	+0,866

O planejamento experimental usado para construir a Matriz de Doehlert está apresentado na Tabela 48 (reações 21 a 26). Para avaliar o erro experimental, adicionalmente, foram realizadas quatro repetições no ponto central (reações 27 a 30). Os experimentos de esterificação metílica dos AGSB foram realizados conforme o procedimento geral (seção 4.3.2) e aleatoriamente. Junto ao planejamento experimental, a Tabela 48 traz as respostas (*P*, %) obtidas em cada experimento.

Tabela 48. Matriz de experimentos e resultados obtidos do Planejamento Matriz de Doehlert para a esterificação metílica do sebo bovino com o uso do K10.

Reação	X_C	X_T	P (%)
21	-1,0	0	56
22	-0,5	+0,866	92
23	-0,5	-0,866	59
24	+0,5	+0,866	97
25	+0,5	-0,866	93
26	+1,0	0	97
27	0	0	98
28	0	0	95
29	0	0	96
30	0	0	94

Condições experimentais: t = 4h e M = 3:1,

5.10.1. Análise da resposta pureza (P, %) para o Planejamento Matriz de Doehlert na esterificação metílica do sebo bovino empregando-se K10

Os dados experimentais da Tabela 48 para a resposta pureza foram empregados no cálculo dos efeitos principais e interações entre os efeitos das variáveis razão mássica K10:AGSB (*C*) e temperatura (*T*). Estes efeitos calculados estão listados na Tabela 49.

No caso da resposta pureza do biodiesel, observou-se que todos os efeitos (lineares e quadráticos) e a interação *C.T* foram significantes. Os efeitos lineares de *C* e *T* foram positivos, indicando a importância destes efeitos dentro do sistema reacional. Apesar destes simples efeitos lineares serem positivos, observou-se que o valor da interação entre eles (*C.T*), é negativa. Os coeficientes dos efeitos lineares mostraram-se mais importantes que os seus respectivos coeficientes quadráticos.

Tabela 49. Valores dos efeitos e coeficientes do modelo quadrático para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.

Fator	Efeito	EP	p	Lim. Conf. 95%		Coef.	EP	Lim. Conf. 95%	
Média	95,75	0,85	0,0000	93,03	98,47	95,75	0,85	93,03	98,47
C	20,17	0,99	0,0003	17,03	23,30	10,08	0,49	8,51	11,65
C^2	-9,62	0,74	0,0010	-11,98	-7,27	-4,81	0,37	-5,99	-3,64
T	18,50	1,71	0,0017	13,06	23,94	9,25	0,85	6,53	11,97
T^2	-11,37	2,22	0,0144	-18,44	-4,31	-5,69	1,11	-9,22	-2,16
C.T	-14,50	1,71	0,0034	-19,94	-9,06	-7,25	0,85	-9,97	-4,53

EP = Erro Padrão; p: p-valor; Lim. Conf. = Limite de confiança ao nível de 95%; Coef. = Coeficientes dos fatores (β_0, β_M, *etc.)*

A partir dos valores codificados dos coeficientes (lineares e quadráticos) das variáveis (Tabela 49), construiu-se o modelo quadrático para a resposta pureza. Este modelo de regressão está representado pela Equação 31**,** abaixo. Semelhantemente, o modelo quadrático da Equação 32 para a resposta pureza foi obtido a partir dos valores reais destes mesmos fatores.

$$P(\%) = 95{,}75 + 10{,}08X_C - 4{,}81X_{C^2} + 9{,}25X_T - 5{,}69X_{T^2} - 7{,}25X_CX_T \quad (r^2 = 0{,}9959) \qquad \text{Equação 31}$$

$$P(\%) = -204{,}6 + 5{,}25C - 0{,}03C^2 + 3{,}23T - 0{,}01T^2 - 0{,}02CT \quad (r^2 = 0{,}9959) \qquad \text{Equação 32}$$

Para investigar a validade do modelo estatístico dado pela Equação 31, foi realizada uma ANOVA com base no teste *F* e usando os níveis de significância α=0,05. Através da ANOVA, apresentada na Tabela 50 avaliou-se a Regressão e a Falta de Ajuste do modelo por meio dos seus respectivos testes *F* e *p*-valores.

Tabela 50. Análise estatística da variância dos resultados experimentais para a resposta pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.

Fator	SQ	GL	MQ	F_{calc}	p
Regressão	*2343,34*	*5*	*468,67*	*199,01*	*0,0001*
B_C	1220,08	1	1220,08	418,31	0,0003
B_C^2	494,08	1	494,08	169,40	0,0010
B_T	342,25	1	342,25	117,34	0,0017
B_T^2	76,68	1	76,68	26,29	0,0144
$\beta_{C.T}$	210,25	1	210,25	72,09	0,0034
Resíduos	*9,42*	*4*	*2,36*		
F. Ajuste	0,67	1	0,67	0,23	0,6653
Erro Puro	8,75	3	2,92		
Total	2316,10	9			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; $F_{(5,4,5\%)}$:6,26 ; $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$: 10,13; α = 0,05

O valor de *F* obtido para a Regressão foi F_{Calc} = 199,01. O valor do teste *F* para os experimentos da Matriz de Doehlert foi $F_{(5,4,5\%)}$ = 6,26. Nesse caso, o valor calculado obtido pela ANOVA foi muitas vezes maior que o valor do teste, ou seja, $F_{Calc} > F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se muito menor que α = 0,05, ($p < \alpha$). Analogamente, calculou-se o valor de *F* para a Falta de Ajuste (F_{Calc} = 0,23). O valor do teste *F* encontrado foi $F_{(1,\ 3,\ 5\%)}$ = 10,13. Observou-se que o valor calculado foi menor que o valor do teste *F*, ou seja, $F_{Calc} < F_{tab}$. De forma equivalente, o *p*-valor mostrou-se maior que α = 0,05 ($p > \alpha$). Assim, com base nos testes realizados para a Regressão e para a Falta de Ajuste, pode-se concluir que o modelo quadrático para a resposta pureza, é preditivo e bastante significativo ao nível de confiança de 95%. Com relação à Falta de Ajuste do modelo, os testes da ANOVA indicam que ela é insignificante dentro da faixa de valores investigada.

A partir dos dados da Tabela 50 e da Tabela 45, pode-se fazer um paralelo entre os modelos linear e quadrático obtidos em cada planejamento experimental realizado. O modelo de regressão linear apresentou um bom valor de r^2. Contudo, a Falta de Ajuste daquele modelo era significante e seria

necessário investigar, então, um modelo de ordem superior (quadrático). Então, foi realizado um Planejamento Matriz de Doehlert onde o modelo de regressão quadrático apresentou um valor de r^2 maior que aquele encontrado anteriormente no modelo linear. Além disso, a Falta de Ajuste deste modelo não é mais significante como foi no modelo linear e a regressão do modelo quadrático é altamente significativa. Ou seja, comparando-se estes parâmetros dos dois modelos obtidos conclui-se que o modelo quadrático (Equação 31) é mais adequado para descrever os experimentos realizados.

A Figura 42 e a Figura 43 apresentam os gráficos da superfície de resposta e das curvas de contorno, respectivamente. Estes gráficos foram construídos a partir do modelo quadrático da Equação 31, onde a pureza está em função dos fatores *C* e *T*.

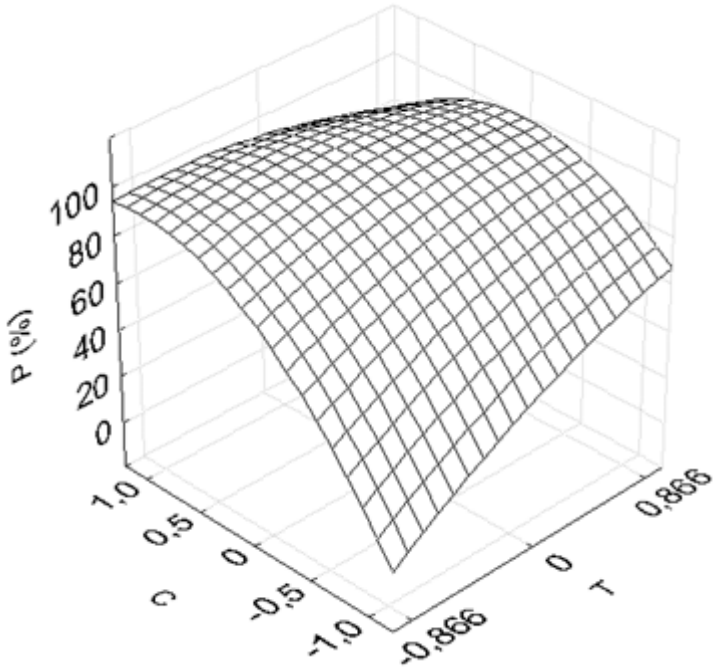


Figura 42. Gráfico da superfície de resposta para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na esterificação metílica do sebo bovino com emprego do K10

A aplicação do Critério de *Lagrange* para a Equação 31 indica que o ponto crítico é um ponto de máximo ($H_{(C_0,T_0)} = +56{,}91$ e $\delta^2 P/\delta C^2 = -9{,}62$). As coordenadas deste ponto foram calculadas através da resolução do sistema formado pelas Equação 33 e Equação 34 e os valores codificados encontrados

foram $X_C = +0{,}8372$ e $X_T = +0{,}2794$. Os valores reais das variáveis foram obtidos substituindo-se os valores codificados na Equação 10. Os valores reais calculados foram $C = 45{,}9\%$ e $T = 133{,}1\ ℃$.

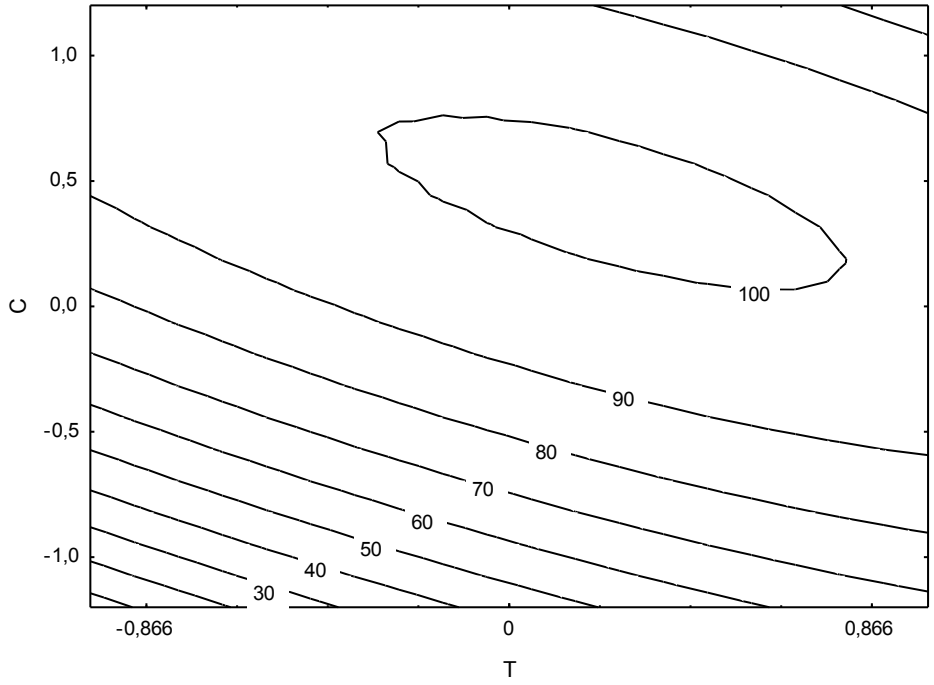


Figura 43. Gráfico das curvas de contorno para a pureza em função dos valores de *C* e *T* na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.

A pureza relativa ao ponto de máximo pode ser calculada matematicamente empregando-se o modelo da Equação 31 ou da Equação 32. Esse valor calculado é $P = 101{,}3\%$ e, evidentemente, a pureza varia entre 0 e 100%.

$$\frac{dP}{dC} = +10{,}08 - 9{,}62X_C - 7{,}25X_T \qquad \text{Equação 33}$$

$$\frac{dP}{dT} = +9{,}25 - 7{,}25X_C - 11{,}38X_T \qquad \text{Equação 34}$$

No gráfico da Figura 44 são apresentados os valores experimentais da pureza do BMSB versus os valores preditos obtidos através do modelo matemático (Equação 31). Com relação à capacidade preditiva, o modelo ajustado mostra muito bom desempenho (r^2 = 0,9959), como já foi constatado pela ANOVA realizada. De acordo com este gráfico, os valores preditos estão dispostos em linha diagonal, com linearidade satisfatória. Isto quer dizer que as previsões do modelo quadrático se aproximam bastante dos valores reais observados da pureza.

De forma semelhante, o gráfico da Figura 45 traz os valores obtidos a partir do modelo quadrático versus os valores de seus respectivos resíduos. Podemos observar que os valores dos desvios encontrados no gráfico são pequenos e, de acordo com a ANOVA, temos a indicação que a falta de ajuste do modelo não tem significância estatística. Outro fator importante a ser destacado para os dois gráficos é que todos os pontos do planejamento estão bem distribuídos ao longo da faixa experimental e não apresentam tendências relacionadas a erros.

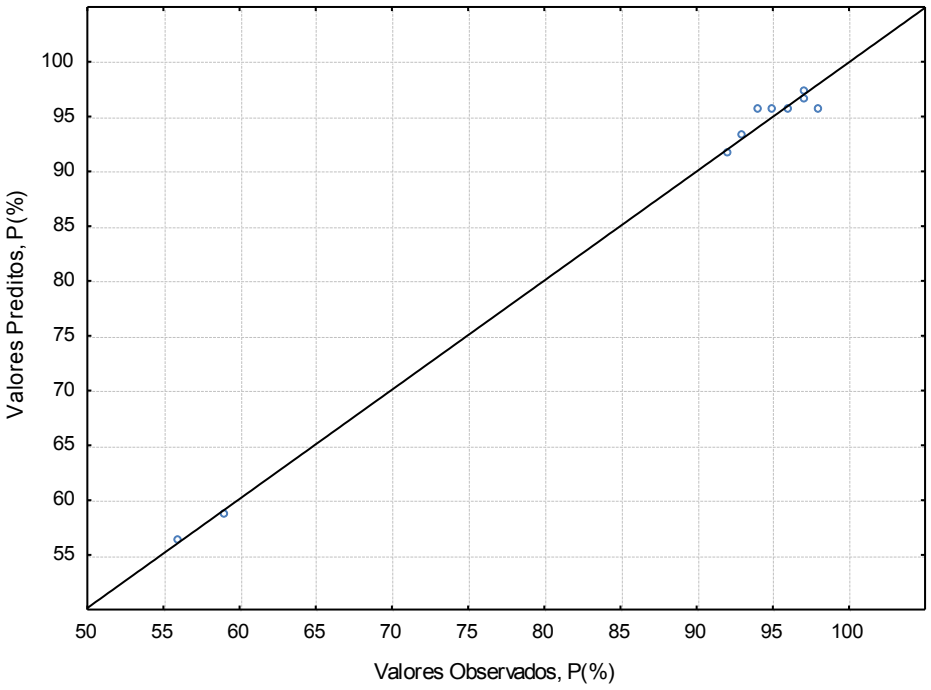


Figura 44. Gráfico dos valores observados e valores preditos para a pureza na esterificação metílica do sebo bovino com uso do K10.

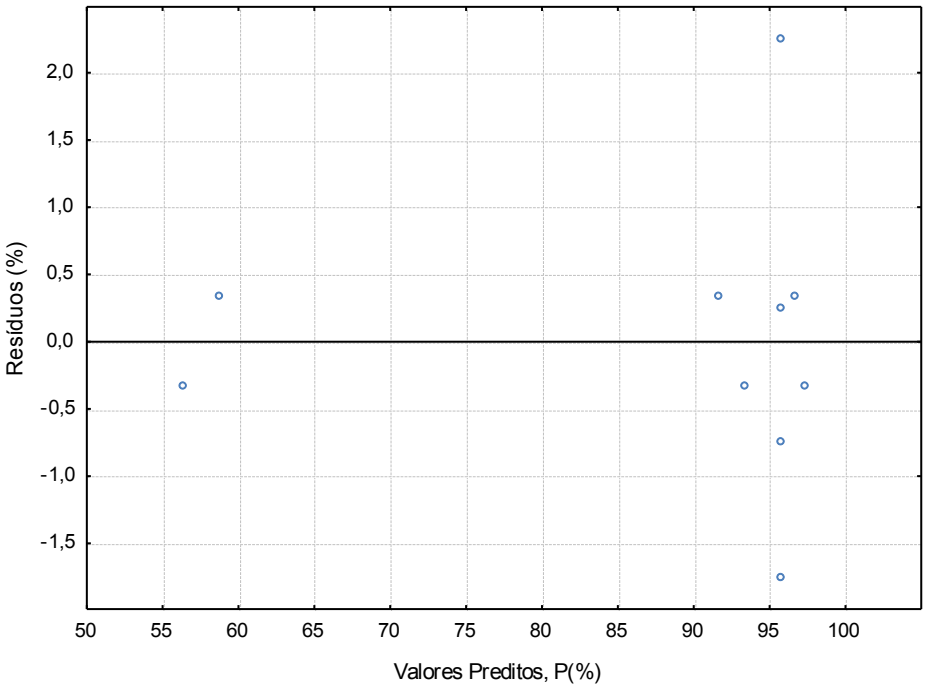


Figura 45. Gráfico dos valores preditos e resíduos para pureza na esterificação metílica do sebo bovino com emprego do K10.

5.11. Reutilização dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 na produção de biodiesel metílico de sebo bovino

Uma das maiores vantagens do uso de argilas como catalisador é a possibilidade de sua reutilização em sucessivas reações. Para investigar o número de ciclos que poderiam ser realizados reutilizando o catalisador, obtendo-se altos valores de pureza em FAME, foram conduzidas reações de transesterificação metílica do SB e esterificação metílica de AGSB nas condições reacionais apresentadas na Tabela 51. Essas condições reacionais são as condições ótimas identificadas em cada um dos modelos de regressão obtidos anteriormente para a produção de FAME. A recuperação dos catalisadores K10 e H2SO4-K10 após cada ciclo de reuso foi realizada conforme o método descrito na seção 4.3.3. Para identificar os catalisadores novos (K10 e H2SO4-K10) e reusados, os catalisadores recuperados foram denominados de R-K10 e R-H2SO4-K10.

Tabela 51. Condições reacionais de reutilização dos catalisadores.

Fatores	Transesterificação	Esterificação
Razão molar metanol:SB (M)	9:1	3:1
Razão Mássica K10:SB (C, %)	50	45,9
Tempo reacional (t, h)	6	4
Temperatura (T, °C)	150	131

Parte do catalisador empregado nos experimentos ficou aderida nas paredes do reator, do tubo empregado na centrífuga e, provavelmente, uma pequena fração dela ficou dispersa na fase orgânica sem possibilidade de sedimentá-lo. Prevendo as perdas de massa do catalisador durante os experimentos decidiu-se por realizar o primeiro experimento em maior escala (duas vezes maior). Portanto, a massa de catalisador necessária para realizar os experimentos de reuso foi complementada pelo catalisador recuperado na primeira reação. Para ilustrar isso, na Tabela 52 mostra-se o percentual de catalisador recuperado após cada ciclo nas reações de transesterificação e esterificação.

No gráfico da Figura 46 são apresentadas as purezas do BMSB obtidas nas sucessivas reações de transesterificação e esterificação com reuso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10. Com relação ao aumento de escala, as conversões obtidas no primeiro experimento das duas séries, corresponderam ao esperado, apresentando altos percentuais em FAME. Optou-se por aumentar a escala da reação somente em duas vezes, pois nos experimentos dispunha-se somente de agitação magnética. Este tipo de agitação é bastante suscetível a falhas e é menos eficiente do que a agitação mecânica. Assim, como o percentual de recuperação do catalisador em todos os experimentos foi alto, as quantidades de catalisador obtidas no primeiro experimento das séries de transesterificação e esterificação foram suficientes para realizar todos os experimentos posteriores.

Tabela 52. Dados de recuperação dos catalisadores.

Reação		Mi (g)	Mr (g)	Rec (%)
1	Transesterificação	5,0000	4,4328	89 %
2		2,5000	2,3602	94 %
3		2,5000	2,3914	96 %
4		2,5000	2,4201	97 %
5		2,5000	2,4095	96%
1	Esterificação	3,4800	3,0566	88%
2		1,7400	1,6048	92%
3		1,7400	1,6593	95%
4		1,7400	1,6739	96%
5		1,7400	1,6541	95%

m_i = massa inicial do catalisador; m_r = massa recuperada do catalisador; Rec (%) = percentual da massa de catalisador recuperada

A reutilização do catalisador H_2SO_4-K10 na transesterificação do SB (Figura 46) mostrou que a pureza do biodiesel (% em FAME) foi reduzida drasticamente já no primeiro ciclo de reuso. Nos demais ciclos a pureza manteve-se constante. Um dos fatores que podem ter contribuído para esta diminuição está relacionado à concentração do catalisador no meio reacional.

Para avaliar esta questão, o catalisador R-H_2SO_4-K10, depois de ser utilizado no primeiro ciclo, foi submetido a uma análise termogravimétrica. No termograma da Figura 47 são apresentadas a curva termogravimétrica (II) e sua derivada (DrATG) (III) para o catalisador R-H_2SO_4-K10. De acordo com a ATG realizada, observa-se que apesar do catalisador R-H_2SO_4-K10 ter passado pelo processo de recuperação (centrifugação, lavagem com solvente e secagem) o mesmo ainda contém grande quantidade de material volátil impregnado em sua massa. Para fins de comparação, foi adicionada a curva termogravimétrica do catalisador H_2SO_4-K10 (I).

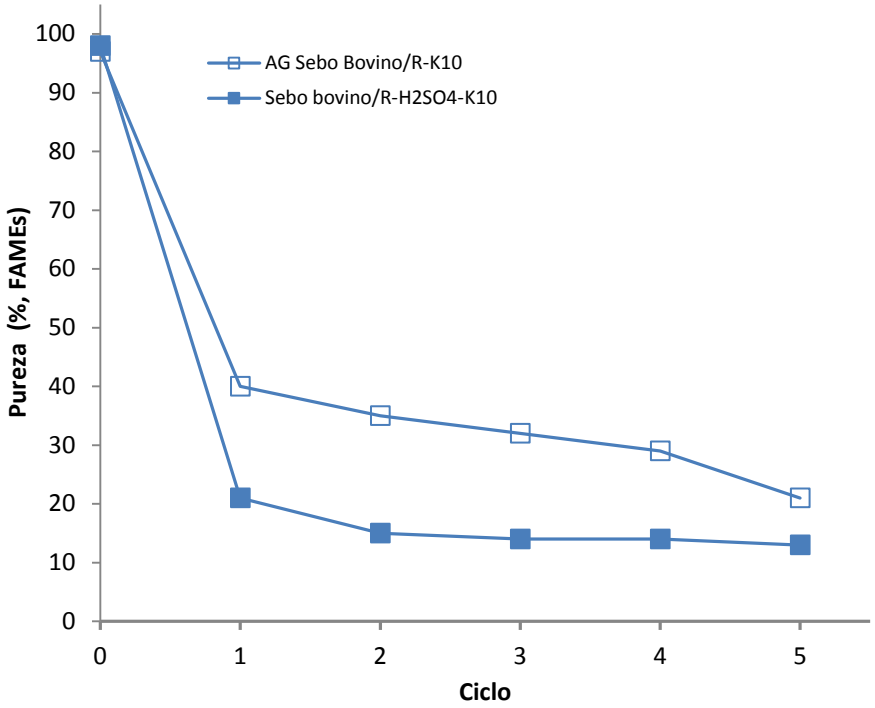


Figura 46. Reutilização dos catalisadores R-H_2SO_4-K10 na transesterificação do sebo bovino e R-K10 na esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino.

Segundo os dados de perda de massa obtidos a partir da ATG, aproximadamente 13% da massa do catalisador são de matéria volátil. Estes materiais voláteis oriundos da reação de transesterificação são, possivelmente, resíduos de metanol, hexano, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos do sebo bovino, biodiesel e glicerina que estão impregnados ou incorporados na estrutura porosa do catalisador.

Portanto, conclui-se que a massa do catalisador R-H_2SO_4-K10 necessária para a transesterificação metílica do SB não foi a que realmente foi adicionada ao sistema catalítico. Nesta linha de raciocínio, pode-se inferir que a diminuição da concentração (*C*) de catalisador no sistema catalítico pode ter colaborado para os baixos rendimentos alcançados (em FAME). De fato, revendo os resultados dos planejamentos experimentais realizados, o fator que mais influenciou o rendimento da transesterificação metílica do SB, foi o fator razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*).

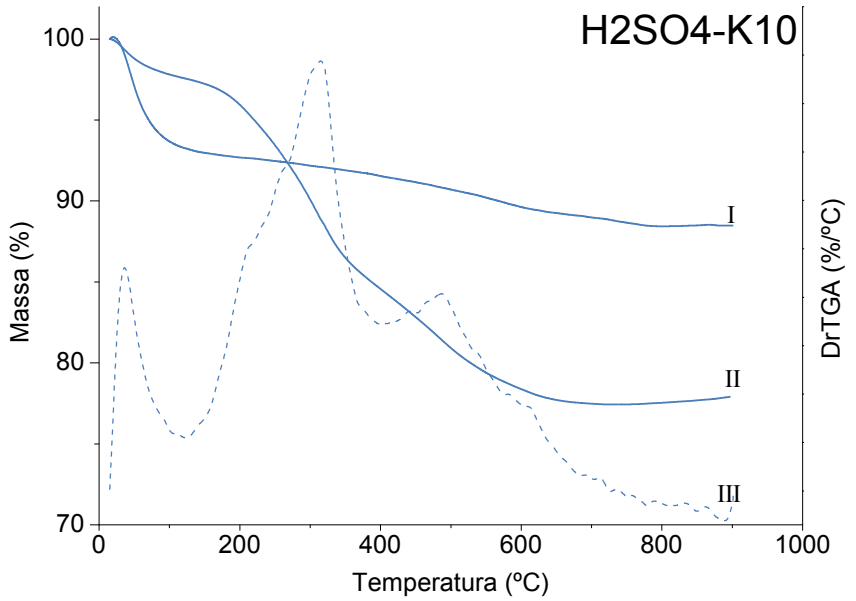


Figura 47. Gráfico das curvas da Análise Termogravimétrica dos catalisadores (I) H_2SO_4-K10 e (II) R-H_2SO_4-K10 e Derivada da curva da Análise Termogravimétrica (DrTGA) do catalisador (III) R- H_2SO_4-K10.

Outro aspecto observado no gráfico da Figura 46 são os valores das purezas do BMSB obtido. Apesar de serem baixas, estas purezas encontradas a partir do segundo ciclo não variam muito. Visto que estes rendimentos são pouco maiores que aqueles obtidos sem o emprego de catalisador (Figura 34), supõe-se que há ainda uma a atividade constante, porém baixa, do catalisador R-H_2SO_4-K10 a cada novo ciclo.

A reutilização do catalisador R-K10 na esterificação metílica dos AGSB (Figura 46) resultou na diminuição abrupta da pureza obtida no primeiro ciclo. A partir do segundo ciclo esta pureza continuou reduzindo, porém de forma menos pronunciada que a inicial. A análise termogravimétrica do R-K10 (Figura 48) apresentou perfil semelhante ao do R-H_2SO_4-K10. Então, todas as inferências podem feitas para o catalisador R-H_2SO_4-K10 podem ser estendidas catalisador R-K10. Segundo os dados obtidos da ATG, cerca de 11,4% da massa do R-K10 recuperado eram de matéria volátil.

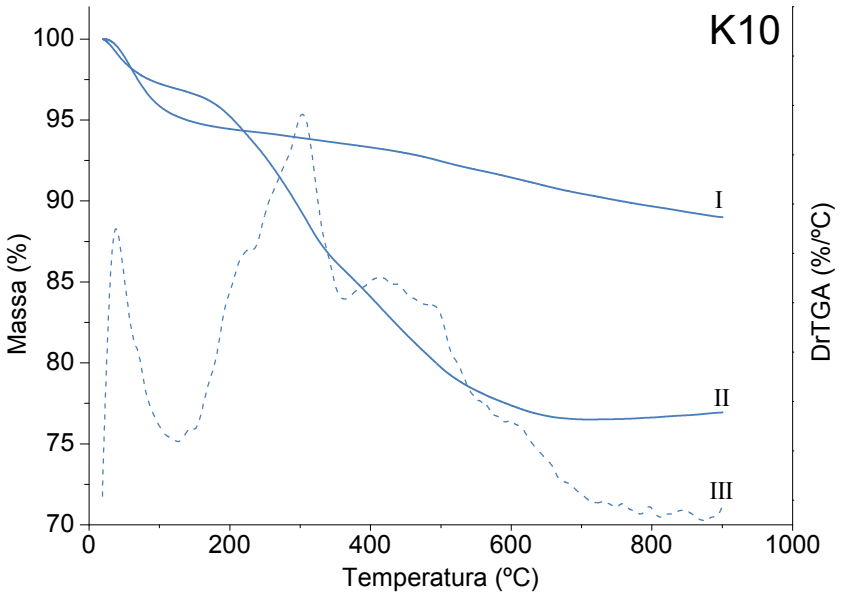


Figura 48. Gráfico das curvas da Análise Termogravimétrica dos catalisadores (I) K10 e (II) R-K10 e Derivada da curva da Análise Termogravimétrica (DrTGA) do catalisador (III) R-K10.

Na Tabela 53 é apresentada a perda de massa dos catalisadores R-K10 e R- H_2SO_4-K10. Junto a estes dados, os percentuais de perda de massa dos catalisadores puros, sem reuso, obtidos na ATG foram acrescentados para melhor comparação.

Tabela 53. Percentuais de perda de massa dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 novos e reusados obtidos por Análise Termogravimétrica.

Amostras	Regiões de Perda de massa		
	25 – 150 °C	150 – 700 °C	25 – 900 °C
R-K10	3,4%	20,1%	23,5
R- H_2SO_4-K10	2,8%	19,8%	22,6
	25 – 200 °C	400 – 700 °C	25 – 900 °C
K10[a]	5,6%	2,9%	11,0
H_2SO_4-K10 [a]	7,4%	2,6%	11,6

[a]Dados deste Trabalho.

5.12. Uso dos catalisadores H_2SO_4-K10 e K10 na transesterificação do sebo bovino e esterificação dos ácidos graxos do sebo bovino empregando-se diferentes álcoois.

Os catalisadores H_2SO_4-K10 e K10 foram testados na produção de biodiesel a partir do emprego de diferentes álcoois. O objetivo deste estudo foi verificar a influência do tipo de álcool sobre a pureza do produto final. A alcoólise foi realizada com seis diferentes álcoois e os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 54.

Inicialmente, empregou-se o H_2SO_4-K10 na transesterificação do SB. As condições reacionais foram as mesmas usadas para os testes de reuso dos catalisadores: razão mássica H_2SO_4-K10:SB (*C*) = 0,5; razão molar álcool:SB (*M*) = 9:1, temperatura da reação (*T*) = 150 °C e tempo de reação (*t*) = 6 h. Estas condições reacionais são aquelas condições ótimas identificadas em cada um dos modelos de regressão, obtidos anteriormente para a produção de FAME. Evidentemente, que estas condições podem não ser as condições ótimas de reação para os demais álcoois empregados neste estudo. Portanto, sob estas condições reacionais foram obtidas as diferentes purezas apresentadas na Tabela 54.

Tabela 54. Transesterificação do sebo bovino a partir do emprego de diferentes álcoois e do catalisador H_2SO_4-K10.

Reação	Álcool	Pureza (%)
1	Metanol	98
2	Etanol	72
3	*n*-Propanol	60
4	*i*-Propanol	56
5	*n*-Butanol	44
6	*s*-Butanol	27

Condições experimentais: t = 6h, T=150°C, M=9:1, C=50%

O sistema catalítico que empregou o metanol como agente da alcoólise foi o que alcançou o maior percentual de pureza em termos de FAME. Contudo, neste trabalho não foram realizados estudos para determinar as condições ótimas da reação de transesterificação do sebo bovino com os demais álcoois. Então, pode-se supor que maiores purezas ainda podem ser obtidas empregando-se condições reacionais otimizadas para os diferentes álcoois investigados.

Depois do metanol, as maiores purezas foram obtidas com o etanol, *n*-propanol e *n*-butanol, em ordem decrescente. De fato, estudos anteriores demonstraram que os rendimentos obtidos na alcoólise de óleos, quando submetidos à determinadas condições reacionais, eram dependentes da natureza dos álcoois empregados [32, 153].

Quando a cadeia carbônica do álcool é linear, o rendimento do produto final diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do álcool. De forma semelhante, o emprego de álcoois ramificados resultava em menores purezas que aquelas alcançadas onde os álcoois não ramificados eram empregados. Isto pode ser atribuído ao efeito do impedimento estéreo. Como exemplo, os resultados obtidos para o *n*-propanol e *i*-propanol e o *n*-butanol e *s*-butanol estão de acordo com a literatura [32, 153].

A esterificação dos AGSB empregando-se o K10 também foi investigada. Para fins de comparação, os álcoois empregados nos sistemas catalíticos foram os mesmos que aqueles empregados anteriormente na transesterificação. Os experimentos foram realizados sob as mesmas condições usadas para os testes de reuso dos catalisadores: razão mássica K10:AGSB (*C*) = 45,9%; razão molar álcool:AGSB (*M*) = 3:1, temperatura da reação (*T*) = 131 °C e tempo de reação (*t*) = 4 h. Estas condições reacionais são as condições ótimas identificadas nos modelos de regressão, obtidos anteriormente para a produção de FAME. Entretanto, as condições otimizadas para a esterificação de AGSB empregando-se o metanol podem não ser as condições ótimas de reação para os demais álcoois empregados neste estudo. As purezas obtidas estão apresentadas na Tabela 55.

Tabela 55. Esterificação do sebo bovino a partir do emprego de diferentes álcoois e do catalisador K10.

Reação	Álcool	Pureza (%)
1	Metanol	99
2	Etanol	87
3	*n*-Propanol	94
4	*i*-Propanol	45
5	*n*-Butanol	89
6	*s*-Butanol	22

Condições experimentais*:* t = 4h, T=131°C, M=3:1, C=45,9%

Semelhantemente à transesterificação, o sistema catalítico que apresentou maior pureza foi aquele que empregou o metanol. A esterificação dos AGSB empregando o etanol, *n*-propanol e *n*-butanol também apresentaram boas purezas em termos de ésteres e os valores obtidos nestes experimentos estiveram, na prática, no mesmo patamar. Ou seja, nestas condições de reação, para a esterificação, o aumento da cadeia do álcool não teve grande influência sobre a pureza do produto final da reação. Porém, foi observado nestes experimentos de esterificação, sob esas condições reacionais, que a posição da hidroxila na cadeia do álcool tem influência mais significante que o tamanho de sua cadeia carbônica. O efeito do impedimento estérico nestes casos foi tão pronunciado que no caso do *n*-propanol e *i*-propanol o valor da pureza caiu pela metade. No caso do *n*-butanol e *s*-butanol este valor diminui em quatro vezes [56].

6. Conclusões e sugestões para os próximos trabalhos

O biodiesel metílico de sebo bovino (BMSB) foi obtido a partir de experimentos com uso do hidróxido de potássio (KOH) como catalisador alcalino homogêneo. Valores elevados de pureza (99,6 %) e rendimento (94,1 %) foram alcançados em condições brandas de reação. Os dois fatores que mais influenciaram as respostas pureza e rendimento foram a razão molar metanol:sebo bovino (*M*) e a razão mássica KOH:sebo bovino (*C*).

A construção do gráfico das curvas de contorno para as respostas pureza e rendimento, obtidos a partir dos modelos quadráticos, permite avaliar as melhores condições de obtenção do BMSB. Estas condições, alcançadas pela variação dos fatores *M* e *C*, podem atender às especificações constantes na Resolução nº 14 da ANP.

Os catalisadores K10 e H2SO4-K10 foram testados na síntese do BMSB. Na transesterificação metílica do SB, o catalisador H2SO4-K10 mostrou-se mais ativo que o catalisador K10. Nas mesmas condições reacionais, a transesterificação metílica do SB, sem emprego de catalisadores, apresentou baixos valores de pureza: entre 5 e 8 % em FAME.

Na esterificação metílica dos AGSB o K10 alcançou purezas tão elevadas quanto aquelas obtidas pelo catalisador H2SO4-K10: entre 95 e 99 %. Embora tenha sido observado que a esterificação dos AGSB ocorre mesmo sem o emprego de catalisadores, apresentando purezas de até 78% em FAME.

O catalisador K10 foi testado na síntese de BMSB a partir de misturas sintéticas de AGSB:SB e mostrou-se ativo para catalisar a transesterificação e a esterificação simultaneamente. As purezas em termos de FAME estavam entre 56 e 97 %.

As misturas AGSB:SB que apresentaram as menores purezas em termos de FAME foram aquelas com razões AGSB:SB iguais a 10, 25 e 50 %. As baixas purezas obtidas podem ser atribuídas à competição entre os triglicerídeos, ácidos graxos, água e glicerol pelos sítios ativos presentes no catalisador. Além disto, a formação de água leva à hidrólise dos TG presentes no meio reacional. Esta reação de hidrólise dos TG concorre com as duas

reações principais, transesterificação e esterificação, diminuindo assim a pureza final em termos de FAME

A Análise da Variância (ANOVA), realizada a partir dos resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo, demonstrou que os fatores que mais influenciaram a pureza, na transesterificação metílica do SB com o emprego do catalisador H2SO4-K10, foram: *C* > *T* > *t* > *M.* Considerando o Planejamento Matriz de Doehlert, conclui-se que os efeitos de *C* e *T* sobre a pureza final são significantes e apresentam valores aproximados (*C* ≈ *T*). Nas condições ótimas de reação (*T* = 150 °C, *t* = 6 h, *M* = 9:1 e *C* = 0,5) obteve-se um BMSB com 98 % de pureza

A ANOVA, realizada a partir dos resultados obtidos do Planejamento Fatorial Completo, demonstrou que os fatores que mais influenciaram a pureza, na esterificação metílica dos AGSB usando-se o K10, foram: *C* > *T* > *M* > *t.* Embora *C* seja o fator que mais influencia a pureza nestes experimentos de esterificação dos AGSB, seu efeito em relação aos demais fatores não é tão significante quanto aquele apresentado nos experimentos de transesterificação. Analisando-se o Planejamento Matriz de Doehlert, observa-se que os efeitos de *C* e *T* sobre a pureza final são significantes e apresentam valores aproximados (*C* ≈ *T*). Nas condições ótimas de reação (*T* = 125 °C, *t* = 4 h, *M* = 3:1 e *C* = 0,25) obteve-se um BMSB com 98 % de pureza

Os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 são ativos para as rotas da transesterificação e esterificação e, segundo os elevados níveis de pureza alcançados nos experimentos, pode-se afirmar que estes dois catalisadores são promissores para a produção de BMSB. Contudo, as condições reacionais empregadas para a obtenção do BMSB ainda são mais extremas que aquelas empregadas para os tradicionais catalisadores alcalinos homogêneos como, por exemplo, o KOH.

O biodiesel metílico de sebo bovino obtido foi caracterizado e as análises indicaram que o mesmo atende às especificações constantes na Resolução nº 14 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A única exceção foi a massa específica, a qual ficou abaixo da faixa especificada.

O estudo sobre o reuso dos catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 mostrou que os mesmos têm as suas atividades drasticamente diminuídas após o primeiro uso. Esta diminuição das atividades resultou em baixas purezas em termos de ésteres metílicos de sebo bovino em todos os demais ciclos. Esta diminuição das atividades do K10 e do H_2SO_4-K10 pode ser atribuída à grande quantidade de materiais voláteis que aderem aos catalisadores (12,5 % e 11,0 %, em massa, respectivamente), as quais podem estar desativando os catalisadores através do bloqueio dos sítios ativos dos mesmos.

O estudo sobre a obtenção de biodiesel a partir de outros agentes de alcoólise também mostrou que os catalisadores K10 e H_2SO_4-K10 são ativos em sistemas que empregam álcoois com cadeias maiores. Sob as mesmas condições reacionais (T = 150 °C, t = 6 h, M = 9:1 e C = 0,5) o H_2SO_4-K10 foi capaz de catalisar a transesterificação do sebo bovino e produzir biodiesel com as seguintes purezas: metanol (98 %) > etanol (72 %) > n-propanol (60 %) i-propanol (56 %) > n-butanol (54 %) > s-butanol (27 %). De forma semelhante, o K10 catalisou a esterificação ddos AGSB sob as seguintes condições de reação: T = 131°C, t = 4h, , M = 3:1, C = 0,46%. As purezas alcançadas foram: metanol (99 %) > etanol (87 %) > n-propanol (94 %) i-propanol (45 %) > n-butanol (89 %) > s-butanol (22 %). As diferenças de purezas obtidas com o emprego dos diversos álcoois podem ser atribuídas aos tamanhos das cadeias carbônicas e ao efeito do impedimento estéreo.

Partindo dos resultados alcançados neste trabalho, os seguintes pontos são sugeridos para estudos posteriores:

a) A investigação das reações de transesterificação e esterificação em duas ou mais etapas. De modo que os produtos da reação possam ser separados em cada etapa, favorecendo a formação dos produtos da reação pela modificação do equilíbrio químico;

b) Investigar as reações de transesterificação e esterificação em reator dotado de agitador mecânico, que proporciona uma agitação mais enérgica que aquela normalmente alcançada pela magnética.

c) Melhorar o processo de recuperação do catalisador na etapa de centrifugação otimizando as variáveis tempo e velocidade do rotor (rpm);

d) Otimizar a purificação dos catalisadores depois de recuperados da mistura final, realizando sucessivas lavagens com um ou mais solventes que possam solubilizar e remover mais efetivamente os reagentes e produtos que possivelmente estejam aderidos ao catalisador ao fim da reação;

e) investigar os efeitos de uma nova ativação ácida para o catalisador R-H2SO4-K10.

f) Estudar a adição de uma carga de catalisador nova à massa de catalisador recuperada para uso nos sucessivos ciclos.

g) Investigar, o rendimento do biodiesel obtido ao final da reação, visto que parte dos FAME produzido tem ficado retido na massa dos catalisadores.

7. Referências

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

[2] SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a Review. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 9, n. 3, p. 199-210, 2004.

[3] ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. Bioresource Technology, v. 89, p. 1-16, 2003.

[4] ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology, v. 90, p. 229–240, 2003.

[5] MBARAKA, I.K. et al. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. Journal of Catalysis, v. 219, n. 2, p. 329-336, 2003.

[6] LOPEZ, D. E. et al. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 295, p. 97–105, 2005.

[7] SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. P. 70° Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. Química Nova, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

[8] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012. Diário Oficial da União, 18 de maio de 2012, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=18/05/2012&jornal=1&pagina=79&totalArquivos=304>. Acesso em 03/05/2013.

[9] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Dados estatísticos mensais – Importações e exportações (metros cúbicos). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=9083>. Acesso em 25/06/2013.

[10] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Politica Energética – CNPE. Resolução CNPE nº 6, de 16 de Setembro de 2009. Diário Oficial da União, seção 1, nº 204, 26 de outubro de 2009. Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml>. Acesso em: 03/05/2013.

[11] United States Department of Agriculture - USDA, Foreign Agricultural Service, Disponível em: http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock_poultry.pdf. Acesso em 03/05/2013.

[12] LEUNG, D. Y. C., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Processing Technology, v. 87, p. 883-890, 2006.

[13] FILHO, M. A. *Aspectos técnicos e econômicos da produção de biodiesel: o caso do sebo bovino como matéria-prima*. Salvador: Universidade Salvador, 2007. 120 p. Dissertação (Mestrado).

[14] BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instruções Normativas: IN-49 (15/09/2008), IN-7 (18/03/2004) e IN-15 (17/07/2001). Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 26 out. 2009.

[15] WILL, R. G. et al. Diagnosis of new variant Creutzfeldt-Jakob disease. Annals of Neurology, v. 47, n. 5, p.575–582, 2000.

[16] VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Bioresource technology, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

[17] FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

[18] PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

[19] GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

[20] DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009

[21] VACCARI, A. Clays and Catalysis: a Promising Future. Applied Clay Science, v. 14, p. 161-198, 1999.

[22] CUNHA, M. E. et al. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. Fuel Processing Technology, v. 90, n. 4, p. 570-575, 2009.

[23] RAMADHAS, A.S., JAYARAJ S., MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel, v. 84, n. 4, p. 335–340, 2005.

[24] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP nº 65, de 09 de Dezembro de 2011. Diário Oficial da União, 12 de Dezembro de 2011, Brasília, DF. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml>. Acesso em 13/05/2013.

[25] BOURNAY, L. et al. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today, v. 106, p. 190–192, 2005.

[26] MORAES, M. S. A. et al. Tallow Biodiesel: Properties Evaluation and Consumption Tests in a Diesel Engine. Energy & Fuels, v. 22, p.1949–1954, 2008.

[27] ÖNER, C., ALTUN, E. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. Applied Energy, v. 86, p. 2114–2120, 2009.

[28] LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

[29] ROTHEMBERG, G. et al. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. Topics in Catalysis, v. 40, n. 1-4, p. 141-149, 2006.

[30] BARBARO, P., BIANCHINI, C. Catalysis for Sustainable Energy Production 1 ed. Darmstadt, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009, 452 p.

[31] KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J.V. The Biodiesel Handbook. 1. ed. Champaign: AOC Press, 2005, 302 p.

[32] MENDONÇA¸ D.R. et al. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors. Applied Catalysis A: General, v. 365, p. 105-109, 2009.

[33] ABREU, F.R. et al. New Metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification. Journal of American Oil Chemical Society, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

[34] CANAKCI, M., GERPEN, J.V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

[35] FAJRIUTAMI, T, SEO, Y.C., CHU, Y.H. Optimization of two-step catalyzed biodiesel production from soybean waste cooking oil. Journal of Material Cycles and Waste Management. v. 15, p. 179–186, 2013.

[36] SHI, W. et al. Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. Bioresource Technology, v. 139, p. 316–322, 2013.

[37] GÜRÜ, M. et al. Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine. Renewable Energy, v. 35, p. 637–643, 2010.

[38] PEREIRA, R.G. et al. Sustainability and mitigation of greenhouse gases using ethyl beef tallow biodiesel in energy generation. Journal of Cleaner Production, v. 29-30, p. 269-276, 2012.

[39] KWON, E.E. et al. Non-Catalytic Heterogeneous Biodiesel Production via a Continuous Flow System. Bioresource Technology, v. 114, p. 370–374, 2012.

[40] ROYON, D. et al. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. Bioresource Technology. v. 98, p. 648–653, 2007.

[41] OLIVEIRA, D. et al. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 24, n. 2, p. 178-182, 2004.

[42] MELO JÚNIOR, C.A.R. *Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas*. Aracaju: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP, Universidade Tiradentes, 2008. 98 p. Dissertação (Mestrado).

[43] ITO, T. et al. Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method. Fuel Processing Technology, v. 94, p. 47–52, 2012.

[44] HE, H., WANG, T., ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. Fuel, v. 86, n. 3, p. 442–447, 2007.

[45] AZCAN, N., DANISMAN, A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. Fuel, v. 87, p. 1781–1788, 2008.

[46] PINTO, A.C., OLIVEIRA, C.H., RIBEIRO, N.M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. Química Nova, v. 31, n. 3, p. 562-568, 2008.

[47] TEIXEIRA, L.S.G. et al. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. Fuel Processing Technology, v.90, n. 9, p. 1164-1166, 2009.

[48] BRITO, J.Q.A et al. Ultrasound-assisted synthesis of ethyl esters from soybean oil via homogeneous catalysis. Fuel Processing Technology, v. 95, p. 33–36, 2012.

[49] DA RÓS, P.C.M. et al. Microwave-assisted enzymatic synthesis of beef tallow biodiesel. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, v. 39, p. 529–536, 2012.

[50] LIU, S. et al. Fast biodiesel production from beef tallow with radio frequency heating. Renewable Energy, v. 36, p. 1003-1007, 2011.

[51] MENEGHETTI, S. M. P. et al. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis". Energy and Fuels, v. 20, p. 2262-2265, 2006.

[52] BRITO, Y.C. et al. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic Tin(IV) compounds as catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 443-444, p. 202-206, 2012.

[53] MENDONÇA, D.R. et al. Application of full factorial design and Doehlert matrix for the optimization of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 342-348, 2010.

[54] REDDY, C.R. et al. Esterification of succinic anhydride to di-(p-cresyl) succinate over Mn+-montmorillonite clay catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 229, p. 31–37, 2005.

[55] FURUTA, S, MATSUHASHI, H, ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. Biomass and Bioenergy, v. 30, p. 870–873, 2006.

[56] HOYDONCKX, H. E. et al. Esterification and transesterification of renewable chemicals. Topics in Catalysis, v. 27, n. 1-4, p. 83-96, 2004.

[57] GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresource Technology, v. 70, p. 249-253, 1999.

[58] VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. Bioresource Technology, v. 101, p. 3765–3767, 2010.

[59] VERZIU, M. et al. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. Catalysis Today, v. 167, p. 64–70, 2011.

[60] CHOUDHURY, H.A., CHAKMA, S., MOHOLKAR, V.S. Mechanistic insight into sonochemical biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst. Ultrasonics Sonochemistry, in press, 2013.

[61] ENCIMAR, J.M. et al. Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 1530-1536, 2010.

[62] KIM, H-J. et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today. v. 94, p. 315–320, 2004.

[63] PERIN, G. et al. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. Fuel, v. 87, 2838-2841, 2008.

[64] KAZEMIAN, H. et al. Biodiesel production using cesium modified mesoporous ordered silica as heterogeneous base catalyst. Fuel, v. 103, p. 719–724, 2013.

[65] TAUFIQ-YAP, Y.H., LEE, H.V., HUSSEIN, M.Z. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of Jatropha curcas oil to biodiesel. Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 827-834, 2011.

[66] SAMART, C., CHAIYA, C., REUBROYCHAROEN, P. Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. Energy Conversion and Management, v. 51, p. 1428–1431, 2010.

[67] WU, H. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. Fuel Processing Technology, v. 109, p. 13–18, 2013.

[68] MENG, Y-L et al. Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology, v. 128, p. 305–309, 2013.

[69] RUBIO-CABALLERO, J.M. et al. Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. Fuel, v. 105, p. 518–522, 2013.

[70] DIAS, J.M. et al. Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials. Energy Conversion and Management, v. 65, p. 647–653, 2013.

[71] XIE, W., PENG, H., CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 246, n. 1-2, p. 24–32, 2006.

[72] LECLERCQ, E., FINIELS, A., MOREAU, C. Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 78, n. 11, p. 1161–1165, 2001.

[73] CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. Applied Catalysis A: General, v. 287, n. 2, p. 183–190, 2005.

[74] DI SERIO, M. et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 9, p. 3009–3014, 2006.

[75] GAO, L., TENG, G., XIAO, G. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst. Biomass and Bioenergy,v.34, p. 1283–1288, 2010.

[76] NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. et al. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 1409–1415, 2010.

[77] ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 452–455, 2011.

[78] GUO, F., PENG, Z.G., DAI, J.Y. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 322–328, 2010.

[79] CARVALHO, L.M.G. et al. Heterogeneous Catalysis Afford Biodiesel of Babassu, Castor oil and Blends. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, n. 4, p. 550-557, 2013.

[80] ALVES, C.T. et al. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. Fuel Processing Technology, v. 106, p. 102–107, 2013

[81] KANSEDO, K., LEE, K.T. Process optimization and kinetic study for biodiesel production from non-edible sea mango (Cerbera odollam) oil using response surface methodology. Chemical Engineering Journal, v. 214, p. 157–164, 2013.

[82] FURUTA, S, MATSUHASHI, H, ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. Catalysis Communications, v. 5, p. 721–723, 2004.

[83] PARK, Y.M. et al. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). Bioresource Technology, v. 101, p. 6589–6593, 2010.

[84] KIM, M. et al. Performance of heterogeneous ZrO_2 supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal. Bioresource Technology, v. 102, p. 2380–2386, 2011.

[85] OMAR, W.N.N.W., AMIN, N.A.S.A. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 1329–1338, 2011.

[86] NASCIMENTO, J.D.S.S. et al. Caracterização da argila K-10 para a reação de transesterificação do biodiesel de soja. In: 4° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 7° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte/MG. Disponível em: http://oleo.ufla.br/. Acesso em: 17/07/2013.

[87] KANSEDO, J, LEE, K.T., BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. Biomass and Bioenergy, v. 33, p. 271–276, 2009.

[88] MITTELBACH, M., SILBERHOLZ, A., KONCAR, M. Novel aspects concerning acid-catalyzed alcoholysis of triglycerides, Oils-Fats-Lipids. Anais do 21° World Congress of the International Society for Fats Research, The Hague, 1996, p. 497-499. 1995

[89] NEJI, S.B., TRABELSI, M., FRIKHA, M.H. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. Energies, v. 2, p. 1107-1117, 2009.

[90] KAWABATA, T et al. Highly efficient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst. Tetrahedron Letters, v. 44, p. 9205–9208, 2003.

[91] ROCHA, A.M. Tratamento de argila para uso como catalisador heterogêneo na obtenção de biodiesel. In: 4° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 7° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas,

Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte/MG. Disponível em: http://oleo.ufla.br/. Acesso em: 17/07/2013.

[92] ZATTA, L. et al. Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. Química Nova, v. 35, n. 9, 1711-1718, 2012.

[93] ZATTA, L, RAMOS, L.P., WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. Applied Clay Science, artigo em revisão, Acesso em:18/05/2013.

[94] REZENDE, M.J.C. *Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel.* Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. 154 p. Tese (Doutorado).

[95] ZATTA, L., GARDOLINSKI, J.E.F.C., WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. Applied Clay Science, v.51, p. 165–169, 2011.

[96] YEE, K.F., LEE, K.T., ABDULLAH, A.Z. Production of biodiesel from Jatropha curcas L. oil catalyzed by SO42−/ZrO2 catalyst: effect of interaction between process variables. Bioresource Technology, v. 102, p. 4285–4289, 2011.

[97] FAROOQ, M., RAMLI, A., SUBBARAO, D Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts. Journal of Cleaner Production, in press, 2013.

[98] COZZOLINO, M. et al. Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO2 support: An advanced technique for the preparation of nanostructured

TiO2/SiO2 catalysts. Applied Catalysis A: General. v. 325, n. 2, p. 256–262, 2007.

[99] JIMÉNEZ-MORALES, I. et al. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. Applied Catalysis B: Environmental, v. 103, p. 91–98, 2011.

[100] KAFUKU, G. et al. Croton megalocarpus oil: a feasible non-edible oil source for biodiesel production. Bioresource Technology, v.101, p. 7000–7004, 2010.

[101] MBARAKA, I.K., MCGUIRE, K.J., SHANKS, B.H. Acidic mesoporous silica for the catalytic conversion of fatty acids in beef tallow. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 9, 3022–3028, 2006.

[102] KULKARNI, M.G. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. Green Chemistry, v. 8, p. 1056–1062, 2006.

[103] VERHOEF, M. J. A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas-phase esterification conditions. Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, p. 365-371, 1999.

[104] JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. et al. Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.335, p. 205–209, 2011.

[105] ZUO, D. et al. Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production. Applied Catalysis B: Environmental, v. 129, p. 342–350, 2013.

[106] NANDIWALE, K.Y. et al. Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 460– 461, p. 90– 98, 2013.

[107] YAN, F. et al, Fe–Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil. Renewable Energy, v.36, p. 2026-2031, 2011.

[108] SREEPRASANTH, P.S. et al. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. Applied Catalysis A: General, v. 314, p. 148–159, 2006.

[109] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Boletim mensal do biodiesel - Janeiro 2013. Disponível em: http://anp.gov.br/?pg=65538&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1367050909560. Acesso em: 27/04/2012.

[110] ARAUJO, B. Q. et al. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. Energy & Fuels, v. 24, p. 4476–4480, 2010.

[111] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Decreto nº 30.691/1952 Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1950-1969/D30691compilado.htm>. Acesso em: 27/04/2012.

[112] BELLAVER, C., ZANNOTO, D. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal. Conferência APINCO, Santos,SP, 2004. Disponível em

http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_arquivos/palestras_k9r8d4m.pdf. Acesso em 27/04/2012.

[113] MA, F, CLEMENTS, L.D., HANNA, M.A. The effect of mixing on transesterication of beef tallow. Bioresource Technology, v. 69, p. 289-293, 1999.

[114] FADHIL, A.B. Biodiesel Production from Beef Tallow Using Alkali-Catalyzed Transesterification. Arabian Journal for Science and Engineering, v. 38, p. 41–47, 2013.

[115] MATA, T.M. et al. Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Beef Tallow, Pork Lard, and Chicken Fat. Energy Fuels, v. 25, p. 4756–4762, 2011.

[116] MUTREJA, V., SINGH, S., ALI, A. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts. Renewable Energy, v. 36, p. 2253 – 2258, 2011.

[117] TASHTOUSH, G.M., AL-WIDYAN, M.I., AL-JARRAH, M.M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. Energy Conversion and Management, v. 45, p. 2697–2711, 2004.

[118] SOLDI, R.A. et al. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. Applied Catalysis A: General, v. 361, p. 42–48, 2009.

[119] LUZ, A.B., OLIVEIRA, C.H. Rochas e minerais industriais. 1ª. Ed. Rio de Janeiro. 2005. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Livro%20Rochas%20e%20Min.%20Ind.%201a.pdf. Acesso em: 19/05/2013.

[120] GUERRA, S.R. *Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas*. Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. 160 p. Tese (Doutorado).

[121] BERTAGNOLLI, C., KLEINÜBING, S.J., DA SILVA, M.G.C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. Applied Clay Science v. 53, p. 73–79, 2011.

[122] SILVA, A.R.V., FERREIRA, A.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

[123] ZHOU, C.H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. Applied Science, v. 53, p. 87-96, 2011.

[124] PEREGO, C., INGALLINA, P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes. Catalysis Today, v. 73, p. 03–22, 2002.

[125] ARIENTI, A. et al. Regioselective Electrophilic Alkylation of Anilines with Phenylacetylene in the Presence of Montmorillonite KSF. Tetrahedron, v. 53, n. 10, 3795-3804, 1997.

[126] STATHOPOULOS, V.N. Preparation, characterization and surface acid catalytic activity of microporous clays pillared with $Al_{1-x}Fe_xO_y$ (x=0.00 to 1.00)

oxidic species. Microporous and Mesoporous Materials, v. 31, p. 111–121, 1999.

[127] CHOUDARY, B.M., CHOWDARI, N.S., KANTAM, M.L. Montmorillonite Clay Catalyzed Tosylation of Alcohols and Selective Monotosylation of Diols with p-Toluenesulfonic Acid: An Enviro-Economic Route. Tetrahedron, v. 56, p. 7291–7298, 2000.

[128] FARIAS, M. *Síntese, caracterização de catalisadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. 142 p. Tese (Doutorado).

[129] SULTANA, A., SASAKI, M., HAMADA, H., Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia. Catalysis Today, v. 185, n. 1, p. 284-289, 2011.

[130] NAGENDRAPPA, G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. Applied Clay Science, v. 53, p. 106–138, 2011.

[131] CHOUDARY, B.M. Iron pillared clays efficient catalysts for Friedel-Crafts reactions. Applied Catalysis A: General, v. 149, p. 257-264, 1997.

[132] FATIMAH, I., WANG, S, WULANDARI, D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. Applied Clay Science, v. 53, p. 553–560, 2011.

[133] SANTOS, P.S. Classificação, Nomenclatura e Identificação dos Argilominerais. In: Ciência e Tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. cap. 4.

[134] MATTOS, R.A. *Estudo das interações do herbicida glifosato com argila natural brasileira monoiônica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008. 67 p. Dissertação (Mestrado).

[135] SHENG, S. From Layer Compounds to Catalytic Materials, Catalysis. Today, v.49, p. 303-312, 1999.

[136] KARMEE, S.K., CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. Bioresource Technology, v. 96, p. 1425–1429, 2005.

[137] PIRES, J, BRASIL, B., EDUARDA, ARAÚJO, M.E.M. Reduction of Free Fatty Acids in Acidic Nonedible Oils by Modified K10 Clay. Journal of American Oil Chemical Society, v. 90, p. 555–561, 2013.

[138] BRITO, Y.C. *Esterificação e Transesterificação em presença de complexos de Titânio e Zircônio*. Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2008. 71 p. Dissertação (Mestrado).

[139] LINK, W. E. (Ed.) Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society - Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils for Free Fatty Acids. 4. ed. Champaign: AOCS, 1989. Métodos: Cd 3d-63, Ca 2b-38, Ca 5a-40, Ca 6a-40, Cd 8-53, Ca 3a-46, Cd 3-25, Cd 1-25.

[140] VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. Bioresource technology, v. 98, n. 9, p. 1724-1733, 2007.

[141] VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II. A study of the material balance. Bioresource technology, v. 98, p. 1754-1761, 2007.

[142] CUNHA JUNIOR, A. et al. Synthesis and characterization of ethylic biodiesel from animal fat wastes. Fuel, v. 105 p. 228–234, 2013.

[143] MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. 660 p.

[144] STATSOFT. Statistica for Windows. Version 6.0. Tulsa, 1999.

[145] LUNDSTEDT, T. et al. Experimental design and optimization. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 42, p. 3–40, 1998.

[146] NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos. 3. ed. Campinas: Unicamp, 2007. 480 p.

[147] BISPO, M. S. et al. Determination of Pb in river water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after ultrasound-assisted co-precipitation with manganese dioxide. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 60, n. 5, p. 653-658, 2005.

[148] FREEDMAN, B, PRYDE, E.H., MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. Journal of American Oil Chemical Society, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

[149] ROSSETO et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2064-2067, 2009.

[150] STEPOVA, K.V., MAQUARRIE ,D.J., KRIP, I.M. Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases. Applied Clay Science, v. 42, p. 625–628, 2009.

[151] REDDY, C.R. et al. Brønsted and Lewis acidity of modified Montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. Catalysis Today, v. 141, p. 157–160, 2009.

[152] AKAR, S.T. et al. Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried Trametes versicolor cells and Montmorillonite. Hydrometallurgy, v. 97, p. 98–104, 2009.

[153] ABREU, F.R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 209, pp.29-33, 2004.