



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VINÍCIUS DO NASCIMENTO AGUIAR

**ESTUDO COMPARATIVO DA CATÁLISE
DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE COCO RESIDUAL
CATÁLISE HOMOGÊNEA (H_2SO_4) X CATÁLISE HETEROGÊNEA ($Fe_2(SO_4)_3$)**

Fortaleza – CE
2011

VINÍCIUS DO NASCIMENTO AGUIAR

**ESTUDO COMPARATIVO DA CATÁLISE
DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE COCO RESIDUAL
CATÁLISE HOMOGÊNEA (H_2SO_4) X CATÁLISE HETEROGÊNEA ($Fe_2(SO_4)_3$)**

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. João José Hiluy Filho

Fortaleza – CE

2011

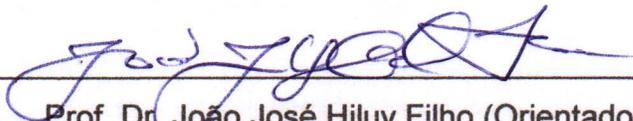
VINÍCIUS DO NASCIMENTO AGUIAR

**ESTUDO COMPARATIVO DA CATÁLISE
DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE COCO RESIDUAL
CATÁLISE HOMOGÊNEA (H_2SO_4) X CATÁLISE HETEROGÊNEA ($Fe_2(SO_4)_3$)**

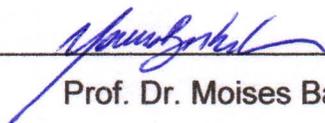
Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovada em 13 / 12 / 11

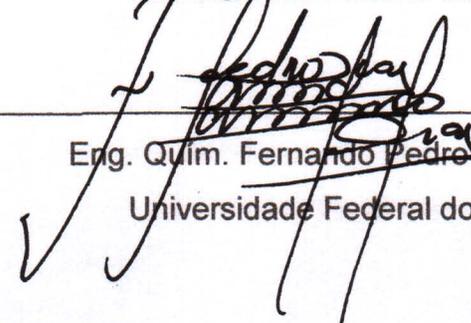
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João José Hiluy Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Moises Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará



Eng. Quím. Fernando Pedro Dias, MSc.
Universidade Federal do Ceará

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar essa oportunidade de trabalhar com essas ótimas pessoas.

A minha família, meus pais Francisco Stênio Rodrigues Aguiar e Maria do Socorro do Nascimento Aguiar, a minha irmã Aline Nascimento Aguiar, por todo o apoio, compreensão e incentivo para minha formação pessoal e profissional.

Agradeço ao Prof. João José Hiluy Filho por me aceitar como orientando e ter grande paciência.

Agradeço muito ao Fernando Pedro Dias por me permitir realizar esse trabalho.

Aos NUTEC por permitir a realização desse trabalho cedendo sua infraestrutura e material.

A toda a equipe do Laboratório de Referência em Biocombustíveis – Larbio/NUTEC por me acolher e oferecer todo o apoio.

Ao químico Jackson de Queiroz Malveira por permitir meu estágio supervisionado no Larbio.

A Naele Coelho da Rocha, Jailson Silva Rodrigues, Camila Peixoto do Valle, Luana Soares Neves, Jardeson Maia e Massude Afonso, por toda a paciência e ajuda fornecida durante esse trabalho.

Aos meus grandes companheiros de Graduação por estarem sempre me ajudando nos estudos e trabalhos em grupo, nunca deixando o cansaço vencer, nunca deixando desistir. Em especial Priscila Tavares Pessoa, Miguel Paulo Rodrigues Neto, Rafael de Freitas Magalhães e Jonnathan Amaral de Freitas.

Ao Rafael de Freitas Magalhães por todo o companheirismo, paciência e grande ajuda nesse trabalho.

Aos meus amigos Izabela Alves, Robson Azevedo, Charliely Santiago, Naiala Torquato, Larissa Torquato, Alessandra Alves e Victor Barbosa, por sempre me ajudarem, sempre conversando, apoiando e aconselhando.

Agradeço a Larry Page, Sergey Brin, Jimmy Wales e Larry Sanger, pela importante ajuda nesse trabalho.

Por fim aos professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará que de alguma forma me ajudaram nesse longo período de graduação, principalmente Profa. Diana Cristina Silva de Azevedo, Prof. Hosiberto Batista de Sant'Ana, Prof. Fabiano André Narciso Fernandes e Prof. Fernando Gazelli Sales.

“Às vezes me pergunto se eu tenho realmente algum dom,
Ou é apenas minha vontade de ter um que me faz acreditar.”

Aline Aguiar

RESUMO

Dentre os processos de produção de biodiesel, o mais utilizado atualmente é a transesterificação. Nesse processo existe uma perda de rendimento devido ao índice de acidez do óleo, ocasionado pela presença de ácidos graxos livres. Essa acidez exige um tratamento, que normalmente é feito através de uma neutralização. Esse trabalho consiste de um estudo para o processo de esterificação, onde esses ácidos graxos livres, eliminados na neutralização, são utilizados para a produção de biodiesel. A esterificação foi testada com dois catalisadores diferentes, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), e sob várias condições diferentes. Os resultados apresentaram pontos interessantes, apresentando uma redução máxima da acidez da ordem de 98,9%, sob temperatura de 45 °C durante 120 minutos.

Palavras chaves: Índice de Acidez, Esterificação, Transesterificação, Biodiesel.

ABSTRACT

The transesterification is one the most used process for biodiesel production. In this reaction there is a loss of efficiency due to acidity of the oil, because of the free fatty acids. The acidity needs to be treated, which is usually made by neutralization. This work consists of a study of the esterification process, in which free fatty acids that were eliminated in neutralization were used to produce biodiesel. This process of esterification was submitted to a test with two different catalysts - one was sulfuric acid (H_2SO_4) and the other was ferric sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) - at different conditions. The results were satisfactory; under 45 °C by 120 min there was a maximum reduction of acidity in 98.9%.

Keywords: Vegetable Oil Acidity, Esterification, Transesterification, Biodiesel.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemists' Society

ASTM – American Society for Testing and Materials

CEN – Comité Européen de Normalisation

Larbio – Laboratório de Referência em Bicompostíveis / NUTEC

NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas

NaOH – Hidróxido de Sódio

KOH – Hidróxido de Potássio

HCl – Ácido Clorídrico

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

Fe₂(SO₄)₃ – Sulfato Férrico

I₂ – Iodo

M – Concentração Molar

N – Concentração Normal

meq – Miliequivalente

h – Hora

s – Segundo

ha – Hectare

ppm – Partes por Milhão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula Estrutural do Glicerol e do Triglicerídeo	16
Figura 2: Reação de Transesterificação	18
Figura 3: Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel	19
Figura 4: Reação de Esterificação	19
Figura 5: Estrutura Molecular do Ácido Sulfúrico	23
Figura 6: Estrutura Molecular do Sulfato de Ferro (III)	23
Figura 7: Reação de Esterificação	25
Figura 8: Refratômetro	31
Figura 9: Colorímetro	32
Figura 10: Banho Viscosimétrico	33
Figura 11: Esquema de Medição da Viscosidade via Capilar	34
Figura 12: Densímetro Digital	34
Figura 13: Karl-Fischer Coulométrico	35
Figura 14: Metrohm 873 Biodiesel Rancimat [®]	36
Figura 15: Separação da Fase Éster nas Corridas de Esterificação	39

LISTA DE TABELAS

Quadro 1: Ácidos Graxos Mais Comuns	16
Tabela 2: Propriedades de Alguns Alcoóis	21
Tabela 3: Propriedades dos Catalisadores Utilizados	22
Tabela 4: Planejamento Estatístico da Esterificação	26
Tabela 5: Resultados do Processo de Esterificação via H_2SO_4	37
Tabela 6: Resultados do Processo de Esterificação via $Fe_2(SO_4)_3$	38
Tabela 7: Características do Óleo de Coco Residual e da Fase Éster via $Fe_2(SO_4)_3$..	40
Tabela 8: Comparação da Fase Éster com Valores da ANP para o Biodiesel	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Óleos e Gorduras	15
2.2 Biodiesel	17
2.3 Transterificação	17
2.4 Esterificação	19
2.5 Álcool	20
2.6 Catalisadores	21
2.6.1 Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	22
2.6.2 Sulfato Férrico ou Sulfato de Ferro (III) ($Fe_2(SO_4)_3$)	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Esterificação	25
3.2 Caracterização do Óleo / Fase Éster	27
3.2.1 Índice de Acidez	27
3.2.2 Índice de Saponificação	28
3.2.3 Índice de Peróxido	29
3.2.4 Índice de Iodo	30
3.2.5 Índice de Refração	31
3.2.6 Colorimetria	32
3.2.7 Viscosidade	33
3.2.8 Massa Específica	34
3.2.9 Teor de Umidade	35

3.2.10 Estabilidade Oxidativa	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Esterificação do Óleo de Coco Residual	37
4.2 Caracterização do Óleo de Coco Residual / Fase Éster	40
4.2.1 Índice de Acidez	40
4.2.2 Índice de lodo	41
4.2.3 Índice de Peróxido	41
4.2.4 Índice de Saponificação	41
4.2.5 Estabilidade Oxidativa	41
4.2.6 Teor de Umidade	42
4.2.7 Calorimetria	42
4.2.8 Índice de Refração	42
4.2.9 Viscosidade	42
4.2.10 Densidade	42
4.3 Propriedades Físico-químicas da Fase Éster	43
4.3.1 Índice de Acidez	43
4.3.2 Estabilidade Oxidativa	44
4.3.3 Teor de Umidade	44
4.3.4 Viscosidade	44
4.3.5 Densidade	44
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

Em momento de grande preocupação da humanidade com os efeitos do aquecimento global, causados majoritariamente pela emissão de gases de efeito estufa, originários da queima de combustíveis fósseis, grande quantidade de trabalhos vem sendo destinados à busca de novos combustíveis renováveis e menos poluentes.

Nesse contexto destaca-se o biodiesel, cujas matérias-primas originam-se principalmente da agricultura. A queima do Biodiesel ocorre de forma bem mais limpa que o diesel mineral, portanto surge como possibilidade de tornar-se um combustível alternativo ao diesel mineral.

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, pela reação com um álcool, que pode ser metanol ou etanol. Esse processo de produção é conhecido como transesterificação. Porém, existem certos fatores que impedem a realização direta da produção de biodiesel a partir da transesterificação. O principal desses é a acidez do óleo.

Essa acidez é decorrente da presença de ácidos graxos livres. Assim é necessário um processo de neutralização. Isso gera um desperdício de matéria-prima, pois existem meios de utilizar esses ácidos graxos livres para também produzir biodiesel. Esse processo é conhecido como esterificação.

O grande problema que a esterificação enfrenta é a questão econômica. O processo de neutralização é bem mais barato, pois ocorre a temperatura ambiente e é um processo rápido, contrariamente a esterificação.

Esse trabalho visa encontrar condições que permitam a realização da esterificação, sob condições mais amenas de temperatura e em menores tempos, possibilitando assim que o processo se torne economicamente viável. Para isso foi realizado um estudo comparativo com alguns catalisadores em várias condições de processo.

O presente trabalho está dividido nos seguintes capítulos: Revisão Bibliográfica, Materiais e Métodos, Resultados e Discussões e Conclusão e Perspectivas.

Na Revisão Bibliográfica foi realizada uma breve abordagem sobre os assuntos envolvidos nesse trabalho.

Em Materiais e Métodos foram explicados os procedimentos realizados no laboratório.

Em Resultados e Discussões foram apresentados os resultados e realizadas observações. Também foi elaborada uma avaliação comparativa entre a fase éster obtida com as normas estabelecidas pela ANP.

Ao final são apresentados as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros, de forma a otimizar o processo.

O presente estudo se insere, portanto, no âmbito da química verde, da melhoria dos processos do ponto de vista ambiental e econômico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos e Gorduras

Tanto óleos como gorduras apresentam basicamente a mesma composição. Ambos são compostos principalmente de triglicerídeos. (MORETTO E ALVES, 1986)

Os triglicerídeos são compostos tri-ésteres formados pela ligação de 3 ácidos graxos a uma molécula de glicerol (MORETTO E ALVES, 1986). São substâncias apolares e, portanto insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos.

Outros componentes dos óleos e gorduras são os ácidos graxos livres. São produzidos a partir da quebra dos triglicerídeos em longos processos de fritura, onde ocorre também a formação de mono e di-glicerídeos. (LAWSON, 1994)

Os ácidos graxos podem corresponder a até 96% da massa do óleo, ligados aos triglicerídeos e compostos não-glicerídeos presentes no óleo. (DIAS, 2009)

Quimicamente, são ácidos carboxílicos com uma cadeia carbônica formada de 4 a 24 carbonos, ligada a um grupo terminal carboxila (-COOH). Podem conter insaturações, ligações duplas ou triplas entre carbonos ao longo da cadeia (ARANGO, 2002). Os ácidos graxos poliinsaturados, ou seja, com 2 ou mais insaturações são altamente instáveis, reagindo com outros elementos mais facilmente (LAWSON, 1994).

Os ácidos graxos são importantes na definição das propriedades físico-químicas dos triglicerídeos e portanto, dos óleos, já que são quimicamente ativos.

Os óleos são produzidos principalmente de origem vegetal e as gorduras são de origem animal. A principal diferença está no aspecto físico, enquanto óleos são líquidos à temperatura ambiente, as gorduras se apresentam como substâncias sólidas.

Na Figura 1 vemos as fórmulas estruturais do glicerol, composto produzido pelo processo de produção de biodiesel, e do triglicerídeo, matéria-prima do processo de transesterificação.

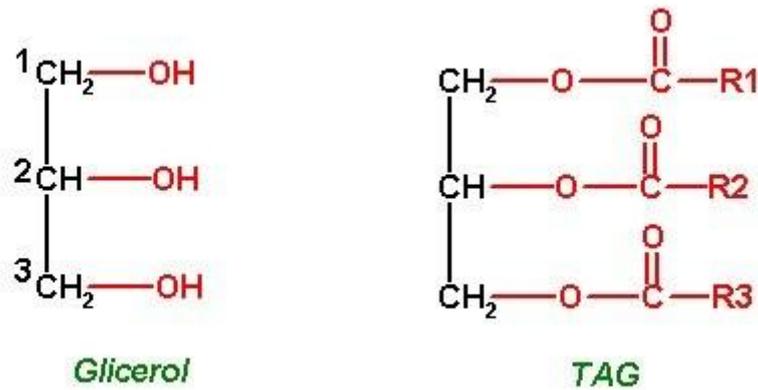


Figura 1: Fórmula Estrutural do Glicerol e do Triglicerídeo.

Fonte: http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/triacilgliceridos_archivos/image018.jpg

O Quadro 1 apresenta alguns ácidos graxos, o tamanho da cadeia carbônica e a fonte mais comum de ocorrência desse ácido.

Quadro 1: Ácidos Graxos Mais Comuns

ÁCIDO GRAXO	Nº DE CARBONOS	FONTE MAIS COMUM
SATURADO		
Butírico	4	Manteiga
Caproico	6	Manteiga
Caprílico	8	Óleo de Coco
Cáprico	10	Óleo de Coco e de Palma
Láurico	20	Óleo de Coco e de Palma
Mirístico	14	Óleo de Noz Moscada
Araquídico	16	Palma, e outros óleos vegetais e gorduras animais
Estearíco	18	Óleo de Amendoim
Palmítico	12	Manteiga de Cacau e gorduras animais
MONO-INSATURADOS		
Palmitoléico	16	Gorduras animais
Erúcico	18	Óleo de Oliva, alguns vegetais e gorduras animais
Oleico	20	Óleo de Colza (Canola)
POLI-INSATURADOS		
Linoleico (Ômega-6)	18 (2 lig. duplas)	Soja, Milho, Girassol
Alfa-Linolênico (Ômega-3)	18 (3 lig. duplas)	Flax e Cânhamo (Cannabis)
Gama-Linoleico (GLA)	18 (3 lig. duplas)	Primrose e Black Currant
Araquidônico (AA)	20 (4 lig. duplas)	Gorduras animais
Eicosapentanoico (EPA)	20 (5 lig. duplas)	Óleo de Peixe
Docosahexaenóico (DHA)	22 (6 lig. duplas)	Óleo de Peixe

Fonte: <http://enzimato.blogspot.com/2009/10/oleo-de-coco-extra-virgem-organico.html>

Outros compostos que também estão presentes nos óleos e gorduras, são os não-glicerídeos. Embora estejam presentes em pequenas quantidades, podem definir algumas propriedades dos óleos e gorduras. Esses compostos são separados em categorias de acordo com sua importância ou propriedades físico-químicas. Os fosfatídeos são os não-glicerídeos mais comuns em óleos brutos. Algumas outras características dos óleos e gorduras que sofrem alterações, devido aos não-glicerídeos, são a aparência, a estabilidade, o sabor, o odor e a importância nutricional.

2.2 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de gordura animal ou de óleos vegetais. Sua queima libera em torno de 78% menos gás carbônico que a queima do diesel derivado do petróleo (DIAS, 2009). É produzido majoritariamente através do processo de transesterificação do óleo (PARENTE, 2003).

Em sua composição existem ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (PARENTE, 2003). Esses ésteres são produzidos no processo de transesterificação, onde também ocorre a quebra dos triglicerídeos.

O consumo de biodiesel vem aumentando em âmbito mundial. No Brasil, o governo regulamentou a adição de biodiesel ao diesel mineral comercializado.

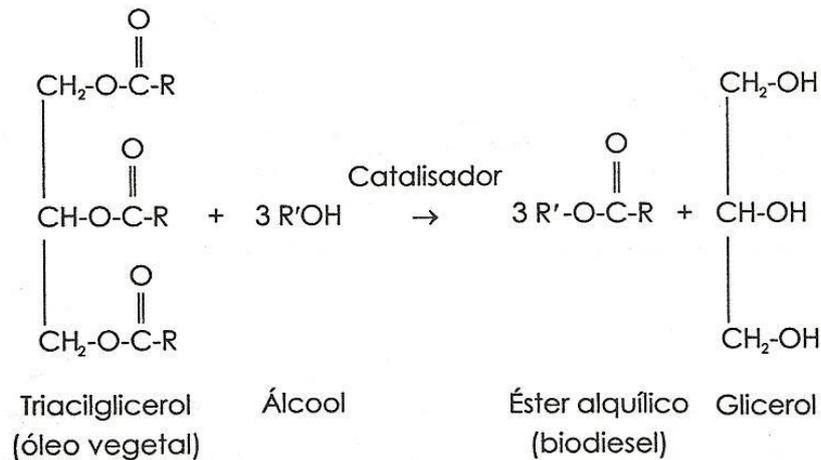
Essa mistura de biodiesel e diesel mineral é denominada de Ecodiesel. Sendo a diferença de denominação referente à diferença entre o rendimento e as emissões da queima do diesel mineral puro e do diesel adicionado de biodiesel. (PARENTE, 2003)

Outra denominação faz referência à percentagem de biodiesel existente na mistura. Essa denominação se caracteriza pela letra B seguida da percentagem de biodiesel. Por exemplo, o B-30 é um Ecodiesel com 30% de biodiesel.

2.3 Transesterificação

O principal processo de produção do biodiesel é a reação de transesterificação. Essa reação envolve uma troca de radicais entre um éster e um álcool, produzindo assim um novo éster e um novo álcool.

A Figura 2 representa a reação de produção do biodiesel. Um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (NaOH). Os produtos dessa reação são ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina.



A reação de transesterificação. R é uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos. O álcool usado para a produção de biodiesel é usualmente o metanol ($\text{R}' = \text{CH}_3$).

Figura 2: Reação de Transesterificação

Fonte: Manual do Biodiesel

A presença de umidade no meio é indesejada, pois nesse processo ocasionará outra reação. Ao invés da transesterificação ocorrerá uma saponificação, ou seja, a produção de sabão. O alto índice de acidez também favorece a saponificação e por isso, essa reação só é realizada com óleos que tenham um índice de acidez máximo de 2 mg de KOH / g de óleo (DIAS, 2009).

O fluxograma do processo industrial para produção de biodiesel é apresentado na Figura 3. Inclui a recuperação do álcool e da água para eventual reaproveitamento, e também a retirada do glicerol e a lavagem do biodiesel, onde é adicionada água para a remoção de contaminantes do biodiesel.

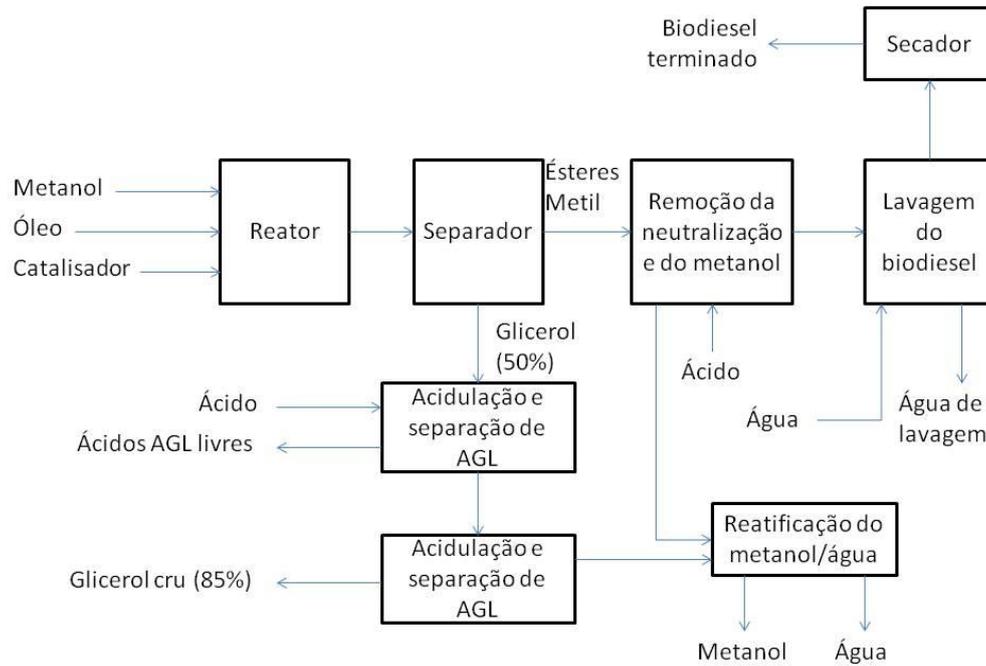


Figura 3: Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel

Fonte: Manual do Biodiesel

2.4 Esterificação

A esterificação (Figura 4) é uma reação química entre um ácido carboxílico e um álcool, para a produção de um éster e água. Essa reação é muito lenta à temperatura ambiente, porém um aquecimento na presença de um ácido mineral ajuda a acelerar o processo.

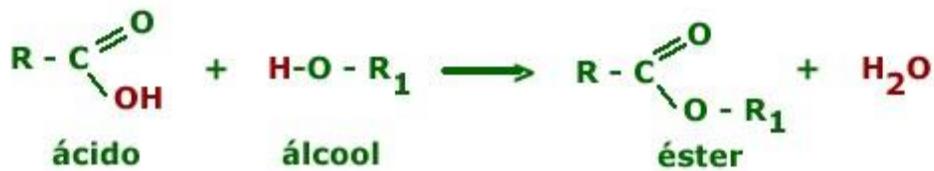


Figura 4: Reação de Esterificação

Fonte: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Esterifica%C3%A7%C3%A3o.png>

Na esterificação, os ácidos carboxílicos que irão reagir são os ácidos graxos livres presentes no óleo. O álcool utilizado, como na transesterificação, deve possuir cadeia curta como metanol ou etanol. Os produtos da reação são ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e água.

Nessa reação não há a necessidade de preocupação com o índice de acidez do óleo. Os ácidos graxos livres responsáveis por essa acidez reagem para a produção de biodiesel, reduzindo assim a acidez. Também não há preocupação com a umidade presente, visto que a própria reação gera água. Porém se for utilizada essa reação como um pré-tratamento da transesterificação na tentativa de diminuir a acidez do óleo, essa geração de água torna-se um problema, necessitando-se de um processo de desumidificação antes de seguir para a transesterificação. (LIMA et al, 2009)

2.5 Álcool

Na produção de biodiesel são empregados alcoóis de cadeia curta, principalmente metanol e etanol. Outros alcoóis também podem ser empregados, porém geram problemas devido a contaminação por água.

O álcool mais utilizado para o processo de produção do biodiesel é o metanol, embora seja um produto obtido do petróleo, ou seja, é não-renovável e tem caráter tóxico. Isso ocorre porque o etanol cria pontos de azeótropos no processo de destilação.

No processo de transesterificação a razão molar de triglicerídeos e álcool é muito importante. Se for analisada a reação, a cada triglicerídeo reagido são necessárias 3 moléculas de álcool. Porém, a reação é reversível, o que gera necessidade de álcool em excesso para favorecer a quebra do triglicerídeo. (DIAS, 2009)

Se a quantidade de álcool não for suficiente ocorrerá a presença de moléculas de mono e diglicerídeos, que cristalizam facilmente e podem causar danos ao motor diesel. Uma razão molar indicada para a utilização de etanol é de 9:1 (etanol:óleo). (MEHER, 2006)

Segundo Freedman et al. (1984), no caso mais comum da utilização do metanol, a razão indicada para assegurar conversão máxima de triglicerídeos é de 6:1 (metanol:óleo).

Se forem comparados os dois alcoóis, o etanol teria vantagem por ser obtido de uma fonte renovável, por exemplo a cana-de-açúcar e o milho, e ser menos tóxico. Essas seriam vantagens ambientais. Entretanto, no processo de esterificação a umidade não seria um fator problemático e, portanto a utilização do etanol pode vir a ser favorecida.

Na Tabela 2 estão listados alguns alcoóis diferentes e suas propriedades físicas.

Tabela 2: Propriedades de Alguns Alcoóis

Álcool	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/mL)
Metanol	CH ₃ OH	32,042	65	-93,9	0,791420/4
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,069	78,5	-117,3	0,789320/4
1-Propanol	CH ₂ OH-CH ₂ -CH ₃	60,096	97,4	-126,5	0,803520/4
2-Propanol (iso-Propanol)	CH ₃ -CHOH-CH ₃	60,096	82,4	-89,5	0,785520/4
1-Butanol (n-Butanol)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	74,123	117,2	-89,5	0,809820/4
2-Butanol	CH ₃ -CHOH-CH ₂ -CH ₃	74,123	99,5	-	0,808020/4
2-Metil-1-propanol (iso-Butanol)	CH ₂ OH-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	74,123	108	-	0,801820/4
2-Metil-2-propanol (terc-Butanol)	CH ₃ -COH(CH ₃)-CH ₃	74,123	82,3	25,5	0,788720/4

Fonte: Manual do Biodiesel

2.6 Catalisadores

Os catalisadores são substâncias utilizadas com o objetivo de influenciar positivamente a velocidade de reação em um dado processo, sem serem consumidos. O estudo de novos catalisadores é constante, em busca de melhores resultados de conversão e seletividade da reação. Uma forma de classificar os catalisadores utilizados é (DIAS, 2009):

- **Catalisadores Homogêneos:** Estão em solução com pelo menos um dos reagentes. Os catalisadores alcalinos estão nesse grupo.
- **Catalisadores Ácidos:** Ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico.

- **Catalisadores Enzimáticos:** Lipases, enzimas com função de reagir com os triglicerídeos e ácidos graxos.
- **Catalisadores Heterogêneos:** Normalmente o catalisador é sólido, envolvendo assim mais de uma fase.

Na reação de transesterificação, a rota mais utilizada atualmente é a reação por catálise alcalina. Nesse caso, o catalisador utilizado geralmente é o hidróxido de sódio (NaOH).

Os catalisadores utilizados para a esterificação direta geralmente são ácidos de Brønsted. Nas reações que utilizam metanol ou etanol, os catalisadores com grupos sulfônicos ácidos, principalmente o H_2SO_4 , são utilizados industrialmente (POUSA, 2007). Entre outros catalisadores empregados estão o ácido clorídrico e o ácido fosfórico.

Alguns fatores influenciam a velocidade da reação, mesmo com catalisador. Um exemplo disso é o tamanho da cadeia carbônica do álcool utilizado. Alcoóis com cadeias maiores acarretam processos mais lentos (POUSA, 2007).

Na Tabela 3 vemos as propriedades físicas dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Tabela 3: Propriedades dos Catalisadores Utilizados

Catalisador	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/mL)
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98,08	335	5	1,840 / 20
Sulfato de Ferro (III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399,87	-	480	3,1

Fonte: <http://www.mspc.eng.br/>

2.6.1 Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)

O ácido sulfúrico (Figura 5) é um ácido mineral forte com grande aplicação industrial, seja na fabricação de fertilizantes, processamento de minério, tratamento de efluentes líquidos e refino de petróleo. Apresenta solubilidade na água em qualquer concentração. É uma substância límpida, incolor, inodora, corrosiva e não inflamável.

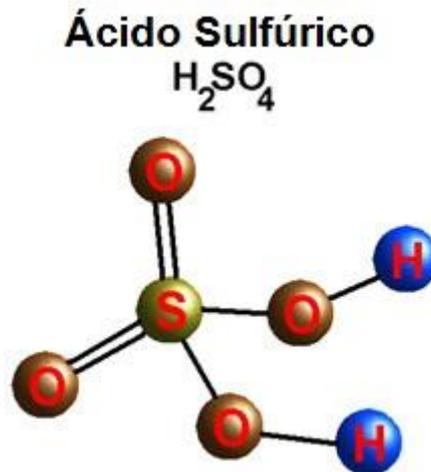


Figura 5: Estrutura Molecular do Ácido Sulfúrico

Fonte: <http://www.green-planet-solar-energy.com/images/sulfuric-1.jpg>

É um dos produtos químicos mais produzidos mundialmente. Sua produção nacional é de 7 a 7,5 milhões de toneladas por ano, segundo a Revista Química e Derivados de abril de 2011.

2.6.2 Sulfato Férrico ou Sulfato de Ferro (III) ($Fe_2(SO_4)_3$)

É um sal cristalino rômboico inodoro. É solúvel em água a temperatura ambiente. É utilizado em pigmentos e como coagulante em tratamento de resíduos industriais.

A Figura 6 mostra a fórmula estrutural do sulfato férrico, onde cada molécula de ferro se liga a 1,5 grupos sulfato.

Sulfato de Ferro (III) - $Fe_2(SO_4)_3$

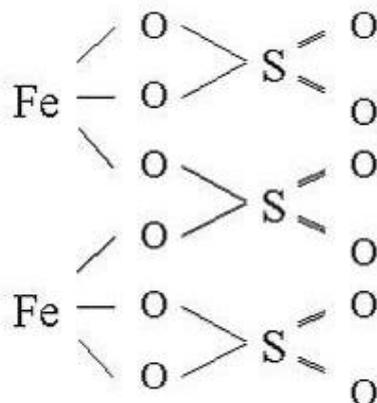


Figura 6: Estrutura Molecular do Sulfato de Ferro (III)

Fonte: http://school.xvatit.com/images/c/c5/Him7_9_3.jpg

O composto é produzido através da reação de ácido sulfúrico com uma solução quente de sulfato de ferro (II), na presença de agentes oxidantes, como por exemplo ácido nítrico ou peróxido de hidrogênio. O ferro presente nesse composto se encontra com estado de oxidação +3, diferente da sua forma mais comum que possui estado de oxidação +2.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo de coco é normalmente extraído da polpa do coco que consiste em mais de 60% de óleo, gerando uma produção entre 500 e 3000 kg de óleo / ha (MAZZANI, 1963). O óleo residual utilizado nesse trabalho foi fornecido gentilmente pela empresa Ducoco, com o propósito de encontrar soluções tecnológicas para seus resíduos. É importante realizar a caracterização desse óleo residual para avaliar seus parâmetros físico-químicos após o processo.

Os procedimentos realizados nesse trabalho incluem o processo de esterificação e determinação do índice de acidez das fases ésteres produzidas. Também foi realizada a caracterização do óleo utilizado, assim como da fase éster de melhor resultado obtida, dentre as corridas produzidas com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Todos os procedimentos são aqui descritos, assim como indicadas as condições da esterificação e dados necessários.

3.1 Esterificação

Procedimento utilizado na tentativa de reduzir o índice de acidez para um nível desejado para a transesterificação sem a necessidade de neutralização. Consiste na reação de um álcool com os ácidos graxos livres na presença de um catalisador ácido.

A Figura 7 mostra a estrutura montada para a realização da reação de esterificação.



Figura 7: Reação de Esterificação

Procedimento: Foi pesada uma massa de 50 g do óleo em um balão de fundo chato, ao qual foi adicionado um volume de álcool metílico. O balão é colocado na chapa de aquecimento com agitação magnética até que a mistura atinja a temperatura de reação. Adicionou-se então uma quantidade de catalisador, que no caso do H_2SO_4 é um volume e para o $Fe_2(SO_4)_3$ uma massa, e deixou a reação ocorrer.

Ao final da reação colocou-se a mistura em um funil de decantação, onde foi separada a fase éster da fase aquosa. Em seguida tomou-se a fase éster para a determinação do índice de acidez.

No caso do catalisador heterogêneo $Fe_2(SO_4)_3$, foi necessário realizar uma filtração a vácuo para remoção completa desse catalisador da fase éster. Nessa filtração utilizou-se carvão ativado para a retirada do excesso de catalisador presente.

As condições de realização da reação, como o volume de álcool metílico, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação, são visualizados na Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento Estatístico da Esterificação

CORRIDAS	PARÂMETROS			
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Catalisador (%)	Razão Molar (m/m)
1	45	60	1,5	12
2	45	60	1,5	30
3	45	60	3	12
4	45	60	3	30
5	45	120	1,5	12
6	45	120	1,5	30
7	45	120	3	12
8	45	120	3	30
9	70	60	1,5	12
10	70	60	1,5	30
11	70	60	3	12
12	70	60	3	30
13	70	120	1,5	12
14	70	120	1,5	30
15	70	120	3	12
16	70	120	3	30
17	32,5	90	2,25	20,5
18	82,5	90	2,25	20,5
19	57,5	30	2,25	20,5
20	57,5	150	2,25	20,5
21	57,5	90	0,75	20,5
22	57,5	90	3,75	20,5
23	57,5	90	2,25	2,5
24	57,5	90	2,25	38,5
25	57,5	90	2,25	20,5

3.2 Caracterização do Óleo / Fase Éster

Definir as propriedades físico-químicas do óleo utilizado é de grande importância para decidir em que condições vamos realizar a produção do biodiesel. No caso da transesterificação também é necessário o pré-tratamento.

Foram utilizadas normas da CEN (Comité Européen de Normalisation), AOCS (American Oil Chemists' Society), ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e ASTM (American Society for Testing and Materials). Os procedimentos utilizados foram da TECBIO, Larbio, Instituto Adolfo Lutz, AOCS, CEN e ABNT.

3.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez indica a quantidade, em mg, de KOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g do óleo. Esse índice é um dado importante na análise do estado de conservação do óleo. A acidez aumenta à medida que os triglicerídeos vão se quebrando devido a deterioração do óleo, que é acelerada pelo aquecimento e luz.

Esse procedimento pode ser realizado para óleos brutos e refinados, gorduras vegetais e animais, e também para o biodiesel.

Procedimento: Pesou-se aproximadamente 2 g da amostra em um erlenmeyer. Em seguida foi adicionado 25 mL de álcool absoluto previamente neutralizado. Colocou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se a amostra com uma solução de NaOH de concentração conhecida sob agitação constante, até que a amostra assumisse uma coloração rósea, que permanecesse por pelo menos 30 segundos. O procedimento foi realizado em duplicata.

O cálculo do índice de acidez foi feito através da seguinte equação:

$$IA = \frac{56,11 \times V \times M \times f}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

IA: Índice de Acidez (mg KOH / g amostra)

V: Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

M: Molaridade da solução de NaOH (mol/L)

f: fator da solução de NaOH

m: massa da amostra (g)

3.2.2 Índice de Saponificação

O índice de saponificação está relacionado com a formação de sabões. Esse teste pode ser aplicado a todos os tipos de óleos e gorduras, e indica quantos mg de KOH são necessários para a saponificação completa de 1 g da amostra.

Procedimento: Pesou-se cerca de 5 g da amostra em um balão de fundo chato, adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH, preparada no mesmo dia. O balão foi colocado em um béquer de 1 L com água suficiente para cobrir quase completamente o balão e esferas de ebulição. O béquer foi levado a uma chapa de aquecimento e o balão ligado a um condensador de refluxo. Deixou-se ferver por 4 horas, quando ao fim o balão foi retirado, adicionado 1 mL de fenolftaleína e titulado a quente com solução de HCl de concentração 0,5 M. O teste foi realizado em triplicata mais um teste em branco, onde o procedimento realizado é o mesmo, excetuando-se a amostra.

Por fim, o índice de saponificação é calculado pela equação:

$$IS = \frac{26,06 \times f \times (V_b - V_a)}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

IS: Índice de Saponificação (mg KOH / g amostra)

f: fator da solução de HCl 0,5 M

V_b : volume gasto na titulação do branco (mL)

V_a : volume gasto na titulação da amostra (mL)

m: massa da amostra (g)

3.2.3 Índice de Peróxido

O índice de peróxido de um óleo ou gordura indica a quantidade em miliequivalentes de peróxido por 1000 g da amostra. Os peróxidos ou semelhantes presentes na amostra oxidam o Iodeto de Potássio, durante o teste. Portanto esse teste dá uma idéia da possibilidade de oxidação da amostra.

Esse teste pode ser realizado com todos os óleos e gorduras normais, porém qualquer alteração no procedimento pode gerar diferenças no resultado.

Procedimento: Pesou-se aproximadamente 5 g da amostra em um Erlenmeyer de 125 ou 250 mL. Adicionou-se 30 mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio 3:2 (v/v), previamente preparada, e agitou-se a amostra para dissolução. Adicionou-se então 0,5 mL da solução de KI, também previamente preparada, e colocou-se a amostra em local protegido da luz por exatamente 1 minuto. Em seguida adicionou-se 30 mL de água destilada e iniciou-se a titulação com tiosulfato de sódio 0,01 N, com constante agitação até o quase desaparecimento da coloração amarela. Nesse ponto adicionou-se 0,5 mL da solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O teste foi realizado em triplicata mais um teste em branco.

O índice de peróxido é dado pela equação:

$$IP = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{P} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

IP: Índice de Peróxido (meq peróxido / 1000 g amostra)

A: volume de tiosulfato de sódio 0,01 N gasto na titulação da amostra (mL)

B: volume de tiosulfato de sódio 0,01 N gasto na titulação do branco (mL)

N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,01 N (eg/L)

f: fator da solução de tiosulfato de sódio

P: massa da amostra (g)

3.2.4 Índice de Iodo

Indica o grau de insaturação do óleo ou gordura, pois o iodo irá se fixar nas ligações etilênicas dos ácidos graxos. O resultado será expresso em centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método utilizado foi o de Wijs, descrito pela norma EN 14111:2003, que pode ser aplicado a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas.

Procedimento: Pesou-se de 0,13 a 0,15 g da amostra em um Erlenmeyer de 500 mL com tampa, onde foi adicionado 20 mL de uma solução de ciclohexano e ácido acético glacial (1:1), v/v. Adicionou-se 25 mL da solução de Wijs, tampou-se e agitou-se para perfeita homogeneização. Em seguida, o Erlenmeyer foi deixado em repouso em local sem presença de luz à temperatura ambiente durante 1 hora. Adicionou-se então 20 mL de iodeto de potássio, previamente preparada, e 150 mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de leve coloração amarela. Nesse ponto foi adicionado de 1 a 2 mL da solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até completo desaparecimento da coloração azul. O teste foi realizado em duplicata. Também foi realizado um teste em branco, sem a presença da amostra.

O cálculo é feito por:

$$II = \frac{(V_b - V_a) \times M \times 12,69}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

II: Índice de Iodo (g I₂ / g amostra)

V_b: volume gasto na titulação do branco (mL)

V_a: volume gasto na titulação da amostra (mL)

M: molaridade da solução de Na₂S₂O₃ (mol/L)

m: massa da amostra (g)

3.2.5 Índice de Refração

A refração é um fenômeno que ocorre quando a luz muda de um meio de propagação para outro. A relação entre as direções da luz nos dois meios é o valor do índice de refração.

Cada tipo de óleo tem seu índice de refração, pois esse índice é relacionado com o grau de saturação do óleo, o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Por esse mesmo motivo, a refração pode ser utilizada para determinar o grau de pureza da substância. Foi utilizado para essas medições o refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS (Figura 8).



Figura 8: Refratômetro

Procedimento: Foi feita a limpeza da lâmina do refratômetro, onde é colocada a amostra para leitura. Após a limpeza feita com álcool, o equipamento foi calibrado com água destilada. A limpeza foi realizada novamente e foi feita a leitura para a amostra de óleo.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente de 25°C, porém a legislação indica valores para o índice de refração a 40°C. Para correção desses parâmetros utilizamos a seguinte relação:

$$IR = IR' + k \times (T' - T) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

IR: Índice de Refração a temperatura T

IR': Índice de Refração a temperatura T'

T: temperatura padrão (°C)

T': temperatura na qual foi realizado o teste (°C)

k: constante (0,000365 para gorduras e 0,0003885 para óleos)

3.2.6 Colorimetria

A determinação da cor do óleo é muito importante. A ocorrência de alterações na cor de um óleo pode indicar problemas na produção, de degradação ou de oxidação do óleo, principalmente quando o óleo fica estocado por longos períodos. O equipamento utilizado foi o Colorímetro ASTM ORBECO-HELLIGE (Figura 9).



Figura 9: Colorímetro

Procedimento: Colocou-se uma ou duas gotas da amostra no aparelho, onde a coloração foi comparada com vários tons até coincidência de cores.

3.2.7 Viscosidade

A viscosidade indica a resistência de um líquido ao escoamento. Essa é uma importante característica para combustíveis, pois influencia no interior da câmara de combustão, podendo evitar a formação de depósitos.

A viscosidade tende a aumentar quanto maior e mais saturada for a cadeia carbônica ligada ao éster graxo. A medição é feita a 40 °C e foi utilizado o equipamento Banho Viscosimétrico TAMSON TV 2000/AKV (Fig. 10).



Figura 10: Banho Viscosimétrico

Procedimento: Colocou-se 6,3 mL da amostra no capilar 150 no caso do óleo, para a fase éster foi utilizado o capilar 75 e utilizado 7,3 mL da amostra. Em seguida o capilar foi acoplado ao equipamento. O equipamento mantém um banho-maria de 40°C. Nessa temperatura o aparelho succionou a amostra até o menisco superior, que se encontra entre sensores que detectam o escoamento da amostra. Deixou-se a amostra escoar de volta. O processo foi repetido 3 vezes. O equipamento marcou o tempo de escoamento e calculou a viscosidade cinemática referente.

A Figura 11 mostra como funciona a medição da viscosidade via capilar, indicando os meniscos de início e de fim da marcação.

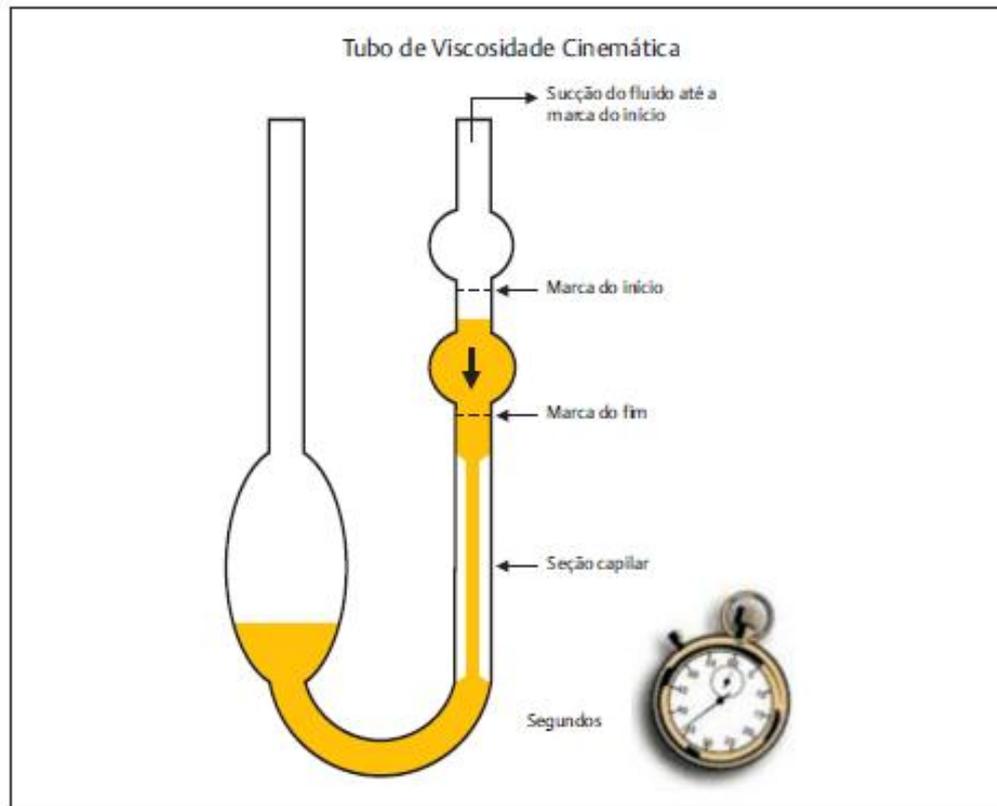


Figura 11: Esquema Representativo de Medição da Viscosidade via Capilar

Fonte: <http://s3.amazonaws.com/magoo/ABAAAAeZsAC-1.png>

3.2.8 Massa Específica

A massa específica é a relação entre a massa de uma substância e o volume ocupado por essa massa. O resultado é dado em g/cm^3 . O teste pode ser feito de várias formas diferentes, como por exemplo, hidrômetro, densímetro e densímetro digital. O teste foi realizado com o auxílio de um densímetro modelo KEM KIOTO ELETRONICS DA-130 N (Figura 12).



Figura 12: Densímetro Digital

Procedimento: Colocou-se uma certa quantidade da amostra em um béquer, de onde o equipamento succionou preenchendo todo o capilar interno. Os resultados da densidade e da temperatura foram apresentados na tela do aparelho.

3.2.9 Teor de Umidade

O teor de umidade de um óleo é de grande importância para a transesterificação, porém no caso da esterificação não possui grande importância.

O teste foi realizado utilizando-se o equipamento Metrohm 831 Karl-Fischer Coulométrico (Figura 13).



Figura 13: Karl-Fischer Coulométrico

Procedimento: Uma amostra de aproximadamente 1 g foi adicionada ao reservatório onde se localiza a solução usada pelo aparelho. Informou-se a massa exata adicionada e o aparelho começou a fazer a medição da umidade. Ao fim o resultado foi mostrado na tela do equipamento, em ppm.

3.2.10 Estabilidade Oxidativa

Esse teste indica o tempo que a amostra pode ficar em estoque até sofrer oxidação. Vários fatores podem influenciar no tempo de oxidação do óleo ou biodiesel. Dentre os principais estão a presença de ar, luz, calor, peróxidos e quantidade de insaturações.

Uma relação utilizada indica que um resultado de 1 hora representa um tempo de estocagem de 1 mês. O teste foi realizado no equipamento Metrohm 873 Biodiesel Rancimat[®] (Figura 14).



Figura 14: Metrohm 873 Biodiesel Rancimat[®]

Procedimento: Colocou-se aproximadamente 3 g da amostra no equipamento, que realiza a medição indiretamente pela condutividade da água. O equipamento injeta gás que carrega os íons presentes na amostra para outro recipiente com água, onde é feita a leitura da condutividade. Os dados são transferidos para o computador, aonde o software vai construindo o gráfico. No final do teste o software informa o resultado em horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Esterificação do Óleo de Coco Residual

Após as reações de esterificação, foram realizados os testes de índices de acidez. Em uma primeira etapa utilizando o H_2SO_4 como catalisador nas condições apresentadas na Tabela 4.

O índice de acidez encontrado do óleo antes de ser submetido ao processo de esterificação foi de 238,6 mg de KOH / g de óleo. Com esse dado foi possível calcular os valores de conversão, em percentagem, dos ácidos graxos livres para ésteres metílicos de ácidos graxos após a esterificação.

Os resultados para o processo de esterificação via H_2SO_4 estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados do Processo de Esterificação via H_2SO_4

CORRIDAS	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH / g óleo)	CONVERSÃO (%)
1	14,85	93,8
2	11,27	95,3
3	27,99	88,3
4	3,52	98,5
5	18,94	92,1
6	3,43	98,6
7	8,35	96,5
8	2,74	98,9
9	5,13	97,9
10	3,88	98,4
11	5,63	97,6
12	3,97	98,3
13	5,54	97,7
14	2,75	98,8
15	3,45	98,6
16	3,25	98,6
17	13,78	94,2
18	3,49	98,5
19	4,20	98,2
20	4,18	98,2
21	5,52	97,7
22	4,13	98,3
23	92,83	61,1
24	7,06	97,0
25	3,32	98,6

Observa-se que na maior parte das corridas realizadas foram obtidos valores muito promissores. Embora nenhum valor tenha sido reduzido para menos de 2 mg de KOH / g de óleo, índice normalmente recomendado para a transesterificação, o processo demonstrou alguns valores bastante próximos. Nas corridas 8 e 14, que obteve-se valores de 2,74 e 2,75, respectivamente. A partir desses resultados é possível realizar a transesterificação com a utilização de catalisador básico em excesso.

É importante observar que 13 desses resultados demonstraram conversões acima de 98%. Se a acidez do óleo fosse menor, essas corridas apresentariam resultados dentro da faixa de transesterificação.

Observa-se também a corrida 23, que apresentou conversão de 61,1%, explicado pela baixa razão molar, de 2,5, de álcool metílico utilizado nessa corrida.

Em uma segunda etapa foi realizada a esterificação com a utilização do sulfato de ferro (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) nas condições apresentadas pela Tabela 4. Os resultados estão na Tabela 6.

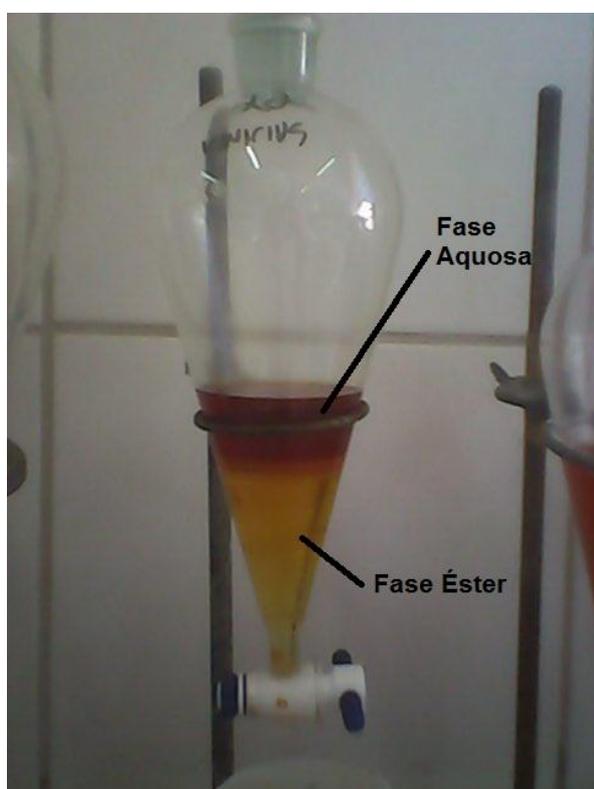
Tabela 6: Resultados do Processo de Esterificação via $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

CORRIDAS	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH / g óleo)	CONVERSÃO (%)
1	33,20	86,1
2	9,76	95,9
3	36,28	84,8
4	77,24	67,6
5	103,18	56,8
6	88,29	63,0
7	8,69	96,4
8	74,42	68,8
9	24,55	89,7
10	12,98	94,6
11	46,55	80,5
12	3,24	98,6
13	50,79	78,7
14	34,52	85,5
15	29,87	87,5
16	18,65	92,2
17	87,82	63,2
18	9,69	95,9
19	81,95	65,7
20	10,13	95,8
21	83,76	64,9
22	26,35	89,0
23	114,42	52,0
24	6,56	97,3
25	6,40	97,3

Os resultados com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentaram poucos valores interessantes para utilização no processo. Acima de 98% de conversão verificou-se apenas a corrida de número 12. Em seguida, os melhores resultados foram as corridas 24 e 25 com 97,3% de conversão.

Observa-se novamente a ocorrência do menor resultado para a corrida 23, onde foi obtida a conversão de 52%, que também pode ser explicado pela baixa razão molar, de 2,5, de álcool metílico utilizada.

Outro dado a ser comentado é a separação (Figura 15). Ocorreram corridas onde não houve separação e outras onde a separação se deu em 2 fases, uma de álcool e água formada na reação e outra com a fase éster. Nos casos onde o catalisador foi o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ocorreu também a decantação de parte dessa catalisador.



a) 2 fases (fase aquosa e fase éster)



b) 1 fase única

Figura 15: Separação da Fase Éster nas Corridas de Esterificação

As cores obtidas em geral foram, uma fase laranja quando não ocorreu a separação. E na separação, foi obtida uma fase aquosa com uma coloração escura e uma fase éster na cor amarela.

Ao comparar os resultados obtidos pelos dois catalisadores, foi observado facilmente que os valores do H_2SO_4 são mais interessantes. Em várias condições diferentes, a esterificação via H_2SO_4 forneceu conversões acima dos 98%.

4.2 Caracterização do Óleo de Coco Residual / Fase Éster

As propriedades físico-químicas do óleo utilizado e da fase éster (biodiesel) produzida foram determinadas para comparação na mudança dos parâmetros durante a esterificação. Os valores encontrados para o óleo e para a fase éster encontram-se na tabela 7.

Para efeito comparativo a fase éster utilizada foi aquela de melhor resultado entre aquelas realizadas com o catalisador $Fe_2(SO_4)_3$.

Tabela 7: Características do Óleo de Coco Residual e da Fase Éster via $Fe_2(SO_4)_3$

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	ÓLEO	FASE ÉSTER (CORRIDA 12 $Fe_2(SO_4)_3$)
Índice de Acidez (mg KOH / g)	238,6	3,2
Índice de Iodo (g I_2 / g)	9,9	8,1
Índice de Peróxido (meq / kg óleo)	4,8	4,8
Índice de Saponificação (mg KOH / g)	244,7	192,3
Estabilidade Oxidativa (h)	0,06	4,21
Umidade (ppm)	20072,6	22017,2
Cor	3	2
Índice de Refração	1,439	1,343
Viscosidade (mm^2/s)	14,91	2,17
Densidade (g/cm^3)	0,897 / 24,3°C	0,850 / 25,5°C

4.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez do óleo se mostrou acima do valor determinado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, para o óleo de coco, que é de 0,15 mg KOH / g óleo para óleo refinado e 2,52 para óleo bruto. O resultado de 238,6 mg KOH / g amostra encontrado só confirma que o óleo utilizado passou por algum processo anterior.

Na comparação com a fase éster observa-se uma grande mudança gerada pela conversão de 98,6% ocorrida no processo de esterificação. Pode ser considerado como um ótimo resultado.

4.2.2 Índice de Iodo

No parâmetro índice de iodo, obteve-se um resultado, 9,9 g I₂ / g óleo, dentro do esperado para o óleo de coco que é entre 6 e 11 g I₂ / g óleo, segundo a ANVISA.

Na comparação com a fase éster, ocorreu uma pequena redução após a esterificação, isso indica que algumas insaturações existentes no óleo possivelmente foram quebradas devido as condições reacionais como temperatura e tempo de duração do processo.

4.2.3 Índice de Peróxido

O índice de peróxido que indicará o nível de oxidação do óleo está dentro dos parâmetros para o óleo, que é definido pela ANVISA como menor que 10 meq / kg óleo.

O valor se manteve após a reação, indicando que as condições utilizadas não causaram alterações no nível de oxidação.

4.2.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação indicado pela ANVISA para o óleo de coco situa-se entre 248 e 265 mg KOH / g óleo. O valor obtido de 244,7 mg KOH / g para o óleo ficou um pouco abaixo do valor mínimo. Podemos concluir que o óleo já havia passado por algum processo, confirmando a informação de que é um óleo residual.

Durante a esterificação esse índice também sofreu uma redução, pois parte desse material reagiu para a formação do biodiesel.

4.2.5 Estabilidade Oxidativa

Foi obtido um resultado muito baixo para o óleo, 0,06 h. O fato de ser um óleo residual explica esse valor, pois sofreu alterações nas suas propriedades físico-químicas. A ANVISA não define um valor para o óleo de coco.

Na fase éster o valor subiu consideravelmente, o que permite assim um tempo maior de estocagem.

4.2.6 Teor de Umidade

O teor de umidade não possui valor definido pela ANVISA para o óleo de coco. O resultado do óleo mostrou-se muito alto, porém sem nenhuma influência sobre o processo de esterificação.

A umidade na fase éster sofreu leve aumento, pois a própria esterificação produz água.

4.2.7 Colorimetria

A cor não possui nenhuma grande importância no processo. Pode-se notar que a coloração após o processo ficou mais clara.

4.2.8 Índice de Refração

O resultado do índice de refração obtido para o óleo, foi de 1,439 e ficou abaixo da faixa definida pela ANVISA, 1,448 a 1,450. Esse resultado foi provavelmente causado pela menor quantidade de triglicerídeos presentes.

Após o processo esse índice caiu para 1,343. Essa redução possivelmente se deve a redução de ácidos graxos livres presentes

4.2.9 Viscosidade

Houve uma grande redução já esperada na viscosidade durante o processo de esterificação, de 14,91 para 2,17 mm²/s. Essa redução se deve à reação dos ácidos graxos livres, que proporcionam uma maior viscosidade do óleo, em biodiesel.

4.2.10 Densidade

A densidade encontrada para o óleo, de 0,897 g/cm³, mostrou-se abaixo da indicada pela ANVISA que é de 0,908 a 40°C e 0,921 a 20°C.

Após o processo a densidade sofreu uma leve queda, reduzindo para 0,850 g/cm³.

4.3 Propriedades Físico-químicas da Fase Éster

Analisando-se a fase éster encontrada, verificou-se que esta possui resultados dentro das normas para utilização como biodiesel, segundo a ANP. Foi possível definir ações a serem tomadas para correção dos parâmetros.

Foram obtidos os valores exigidos pela ANP para cada um dos testes realizados. Esses valores são mostrados na tabela 8.

Tabela 8: Comparação da Fase Éster com Valores da ANP para o Biodiesel

TESTES	VALORES EXIGIDOS PELA ANP	FASE ÉSTER (CORRIDA 12 Fe ₂ (SO ₄) ₃)
Índice de Acidez (mg KOH / g)	< 0,5	3,2
Índice de Iodo (g I ₂ / g)	-	8,1
Índice de Peróxido (meq / kg óleo)	-	4,8
Índice de Saponificação (mg KOH / g)	-	192,3
Estabilidade Oxidativa (h)	> 6,00	4,21
Umidade (ppm)	< 500	22017,2
Cor	-	2
Índice de Refração	-	1,343
Viscosidade (mm ² /s)	Entre 3,00 e 6,00	2,17
Densidade (g/cm ³)	Entre 0,850 e 0,900 / 20,0°C	0,850 / 25,5°C

É importante lembrar que existem outros parâmetros exigidos pela ANP para especificação do Biodiesel, como o teor de ésteres, a quantidade de enxofre e o teor de fósforo.

As propriedades de viscosidade e densidade foram comparadas a outro resultado obtido pela produção de biodiesel de coco por Araújo et al, 2009.

4.3.1 Índice de Acidez

O valor do índice de acidez encontra-se ainda muito acima da indicada pela ANP. Para correção da acidez podemos realizar uma neutralização dessa fase.

4.3.2 Estabilidade Oxidativa

O valor de estabilidade oxidativa encontrada de 4,21 h para a fase éster ainda está abaixo do padrão da ANP que é de 6 h, porém essa fase éster foi produzida a partir de um óleo residual sem a desumidificação. Como esse parâmetro diz respeito ao tempo de estocagem do biodiesel, isso não teria problema na utilização dessa fase éster na indústria, como combustível em uma caldeira, geradores e outros equipamentos.

4.3.3 Teor de Umidade

O teor de umidade da fase éster encontra-se muito acima do nível exigido pela ANP. Isso poderia ser corrigido passando essa fase éster por um processo de desumidificação.

4.3.4 Viscosidade

A baixa viscosidade encontrada na fase éster pode ser devido à presença de outras substâncias de baixa viscosidade, inclusive álcool. A retirada desses componentes de menor viscosidade deve aumentar esse parâmetro.

Em comparação com o resultado obtido por Araújo et al, 2009, que foi de 2,896 mm²/s para biodiesel produzido a partir do óleo de coco, vemos que os dois resultados ficaram abaixo do valor da ANP, indicando que possivelmente a viscosidade do biodiesel de óleo de coco normalmente é inferior ao exigido pela ANP. Para correção desse parâmetro o biodiesel de óleo de coco deve ser misturado a algum outro biodiesel produzido de outros óleos.

4.3.5 Densidade

A densidade de 0,850 g/cm³ encontra-se dentro da faixa exigida pela ANP, e por isso não há necessidade de nenhum processo para correção.

O resultado encontrado por Araújo et al, 2009, foi de 0,85927 g/cm³, confirmando aqui os resultados encontrados.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos foi possível obter algumas conclusões sobre o processo de esterificação catalisado com H_2SO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

- O processo utilizando o H_2SO_4 como catalisador apresentou melhores resultados. 13 corridas forneceram valores acima dos 98% de conversão, enquanto que com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apenas obteve-se 1 resultado acima de 98%.
- O processo com H_2SO_4 pode ser realizado a temperaturas inferiores em relação ao $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Enquanto a reação com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ necessitou de uma temperatura de 70 °C para atingir os 98,6% de conversão, com o H_2SO_4 foi utilizada uma temperatura de 45°C e atingiu-se uma conversão de 98,9%. Em contrapartida, com o H_2SO_4 a conversão foi realizada em 120 minutos, 2 vezes o tempo utilizado com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
- Nas condições utilizadas foi possível observar que tanto o processo com o H_2SO_4 como com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, apresentam os melhores resultados com a razão molar de álcool/óleo igual a 30 e percentagem de catalisador de 3%.
- A esterificação de um óleo de alta acidez tem vantagem em relação à neutralização por não desperdiçar matéria-prima para produção de biodiesel, pois na neutralização esses ácidos graxos livres são eliminados, enquanto que na esterificação estes são convertidos em biodiesel.
- Mesmo com a estabilidade oxidativa abaixo do indicado pela ANP, a utilização desse óleo seria uma ótima alternativa para indústrias que trabalham com óleos vegetais. Além de evitar o descarte desse óleo, a produção de biodiesel pode ser feita na quantidade certa para o consumo dentro da indústria, dispensando assim a necessidade de estocagem por longos períodos de tempo.

Para trabalhos futuros sugere-se os seguintes temas:

- Avaliar a viabilidade econômica para realizar um processo de esterificação seguido da transesterificação para óleos com índice de acidez acima do recomendado.
- Verificar a eficiência de outros catalisadores a fim de encontrar melhores resultados, em condições de temperaturas mais próximas à temperatura ambiente e em tempos de reação menores.
- Estudar a questão energética, no que se refere ao aumento de temperatura e seu efeito no tempo de reação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**. Resolução ANP nº 7, de 19/03/2008. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml. Acesso em: 11/11/2011.

ANVISA – **AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA**. Resolução nº 482, de 23/09/1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em: 10/11/2011.

ARANDA, D. A. G.; ROSA, L. P.; OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O.; PIMENTEIRA, C. A. P.; MATTOS, L. B. R.; HENRIQUES, R. M.; MOREIRA, J. R. **Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.

ARANGO, G. H. **Metabolitos primarios de interés farmacognóstico**. Colômbia: Universidad de Antioquía, 2002.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H.; SOUSA, E. M. B. D. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto**. In 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo – 2009. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/3/G.%20S.%20Araujo%20-%20Resumo%20Exp.pdf>. Acesso em: 05/10/2011.

DIAS, F. P. **Aproveitamento de vísceras de tilápia para produção de biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado) Engenharia Civil – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. p. 13-60. (Série Cadernos de Altos Estudos, 01).

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª Ed. Brasília, 2005, 1018p.

LAWSON, H. **Aceites y grasas alimentarios – Tecnología, utilización y nutrición**. Zaragoza: Acribia, 1994. 333 p.

LIMA, F. D.; LEITE, A. K. C.; DIAS, F. P.; MALVEIRA, J. de Q. M. **ESTERIFICAÇÃO SEGUIDA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE VÍSCERAS DE TILÁPIA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. Fortaleza, 2009. Disponível em: http://www.ot.ufc.br/portal02/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=113&tmpl=component&format=raw&Itemid=42. Acesso em: 15/09/2011

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

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2006. 340 p.

MAZZANI, B. **Plantas Oleaginosas**. Barcelona: Ed. Salvat. 1963, 380p.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. **Technical aspects os biodiesel production by transesterification – a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MORETTO, E.; ALVES, R. **Óleos e Gorduras Vegetais**, Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

POUSA, G. P. de A. G. **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para a produção de biodiesel**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 7ª Edição, 2001.

SANTOMAURO, Antonio Carlos. Ácidos. **Química e Derivados**, São Paulo, abr., 2011. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/index.php?sessao=reportagem&id=877&pagina=2>. Acesso em: 16/11/2011.

VÖLZ, M. D. A. **Biodiesel a partir de óleos de alta acidez**: desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo. 2009. Dissertação (Mestrado) Química Tecnologia e Ambiental – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.