

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CÂMPUS CAMPO MOURÃO - PARANÁ

MÔNICA CEOLIM

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
BASEADOS EM HETEROPOLIÁCIDOS SUPORTADOS EM
SÍLICA PARA USO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2013

MÔNICA CEOLIM

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
BASEADOS EM HETEROPOLIÁCIDOS SUPORTADOS EM
SÍLICA PARA USO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos da Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Aparicio Rodríguez

CAMPO MOURÃO

2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Campo Mourão

Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos
Engenharia de Alimentos



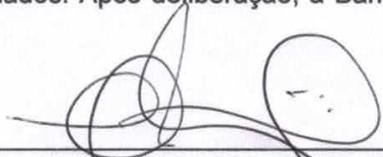
TERMO DE APROVAÇÃO

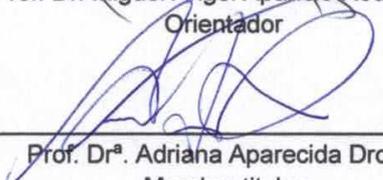
PRODUÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM HETEROPOLIÁCIDOS SUPORTADOS EM SÍLICA PARA USO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

por

MÔNICA CEOLIM

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 03 de outubro de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.


Prof. Dr. Miguel Angel Aparicio Rodríguez
Orientador


Prof. Dr^a. Adriana Aparecida Droval
Membro titular


Prof^a. Dr^a. Aleiy Aparecida Coelho Tanamati
Membro titular

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, que sempre me acompanha, protege e que me deu forças para atingir mais um objetivo na minha vida.

Agradeço aos meus pais Amauri e Maria de Lourdes (in memoriam), por todo carinho e compreensão, sem eles nada disso seria possível, eles foram a peça fundamental para a concretização do meu trabalho. Ao meu irmão Maurício pelo carinho mesmo distante. Ao meu esposo Alex, por toda paciência, compreensão, carinho e amor, que tanto me ajudou em todos os momentos. Não esquecendo das minhas amigas Ligiane e Camila, que muitas vezes compartilhei momentos de tristezas, alegrias, angústias e ansiedade, mas que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me ajudando.

Ao professor Miguel pela orientação, paciência, disponibilidade, confiança e pelo apoio.

Muito obrigada!

RESUMO

CEOLIM, M. **Produção de catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos suportados em sílica para uso em reações de transesterificação**. 2013. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

O biodiesel é um biocombustível proveniente de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gordura animal, e que foi proposto como alternativa ao óleo diesel derivado do petróleo. Normalmente, este biocombustível é obtido a partir do óleo de soja, por meio da reação de transesterificação, utilizando os catalisadores homogêneos que ao término da reação não são reutilizados e ainda exigem matéria prima refinada e isenta de água. Perante esse problema, o uso de catalisadores heterogêneos tem-se concretizado cada vez mais no meio acadêmico e industrial pela possibilidade do seu reuso e por permitir o uso de diferentes fontes lipídicas. Portanto, o objetivo principal do trabalho é desenvolver um catalisador heterogêneo, tendo como base a utilização de heteropoliácidos de vanádio e molibdato em suporte sílica de porosidade controlada, sendo aplicado no processo de produção de biodiesel. Entretanto, através da metodologia realizada não foi possível produzir biodiesel com os catalisadores heterogêneos gerados, porque estes foram lavados pelo álcool (metanol) na reação de transesterificação.

Palavras-chave: Biodiesel, transesterificação, catalisadores heterogêneos, heteropoliácidos.

ABSTRACT

CEOLIM, M. **Production of heterogeneous catalysts based on heteropolyacids supported on silica for use in transesterification reactions.** 2013. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

Biodiesel is a biofuel from renewable sources such as vegetable oils and animal fat, and has been proposed as an alternative to petroleum-derived diesel. Typically, this biofuel is obtained from soybean oil by transesterification reaction using homogeneous catalysts that the end of the reaction are reused and not require further refined and raw water free. Faced with this problem, the use of heterogeneous catalysts has been realized increasingly in academia and industry for the possibility of their reuse and for allowing the use of different lipid sources. Therefore, the main objective is to develop a heterogeneous catalyst, based on the use of heteropolyacids and vanadium molybdate in controlled pore silica support, being applied in the production of biodiesel. However, through the methodology was not made possible to produce biodiesel with heterogeneous catalysts generated because these were washed by alcohol (methanol) in the transesterification reaction.

Key-words: Biodiesel, transesterification, heterogeneous catalysts, heteropolyacids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação do triglicerídeo.....	15
Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação.....	16
Figura 3 – Catalisador heterogêneo a partir de óxido de molibdato.....	25
Figura 4 – Catalisador heterogêneo a partir de metavanadato de sódio.....	26
Figura 5 – Processo de saponificação do biodiesel com 1% de NaOH.....	29
Figura 6 – Separação do biodiesel e da glicerina utilizando catalisador homogêneo.....	30
Figura 7 – Biodiesel com catalisador homogêneo.....	30
Figura 8 – Glicerina resultante da transesterificação para produção do biodiesel.....	31
Figura 9 – Catalisador heterogêneo a partir de óxido de molibdato lavado pelo álcool no processo de transesterificação.....	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	09
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 BIODIESEL.....	11
2.2.1 Matéria-prima.....	13
2.2.2 Processo de produção do biodiesel – transesterificação.....	14
2.2.3 Catálise.....	16
2.2.4 Catalisador homogêneo.....	16
2.2.5 Catalisador heterogêneo.....	17
2.2.6 Métodos de preparação dos catalisadores.....	18
2.2.7 Heteropoliácidos.....	19
3 OBJETIVOS.....	21
3.1 OBJETIVO GERAL	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	22
4.2 MATÉRIA PRIMA.....	22
4.3. PREPARAÇÃO DOS HETEROPOLIÁCIDOS.....	23
4.3.1 Preparação dos catalisadores heterogêneos.....	24
4.3.2 Ensaio dos catalisadores no processo de transesterificação.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
6 CONCLUSÃO.....	33
REFERÊNCIA.....	34
ANEXO I – PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	39

1 INTRODUÇÃO

A reação de transesterificação transforma o óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, de acordo com o álcool utilizado na reação, estes ésteres constituem o biodiesel. O biodiesel produzido pode ser usado puro ou em mistura de diversas proporções com o diesel mineral. O principal subproduto desta reação é o glicerol, pois para cada tonelada de gordura ou óleo utilizada são gerados aproximadamente cem (100) kg de glicerol (GERPEN, 2005; PINTO et al., 2005).

O biodiesel oferece algumas vantagens ambientais relacionados ao petrodiesel como níveis baixos de emissão de monóxido de carbono e material particulado durante a combustão, não libera compostos de enxofre na atmosfera, apresenta melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, uma vez que o gás carbônico produzido em sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas (CORDEIRO et al., 2011).

Para a produção do biodiesel são utilizados como matéria prima óleos vegetais, gorduras animais e os resíduos destes. Os óleos vegetais frequentemente utilizados no Brasil são os de milho, mamona, girassol, soja, algodão e palma (ZANETTE, 2010).

Os óleos vegetais e os resíduos gordurosos são compostos basicamente por triglicerídeos, sendo oriundos dos processos de extração de oleaginosas e de atividades domésticas, comerciais e industriais de processamento dos alimentos (COLOMBO e BARROS, 2009).

Atualmente são utilizados catalisadores homogêneos em reações de esterificação e transesterificação. Todavia, os processos de transesterificação com catálise homogênea demandam procedimentos secundários de neutralização e extração líquido-líquido, onde se produzem quantidades excessivas de resíduos que exigem projetos, construção e instalação de estações de tratamento de efluentes, acopladas às unidades de produção de biodiesel, se tornando um processo mais dispendioso (COLOMBO e BARROS; SCROCCARO, 2009).

A fim de minimizar os problemas relacionados ao processo homogêneo, tem sido proposto para a alcoólise de triglicerídeos o uso de sistemas catalíticos heterogêneos. Estes catalisadores simplificam as etapas de separação e purificação dos co-produtos da reação, onde podem ser separados com facilidade no final da reação através de uma simples filtração, além disso, os catalisadores podem ser reutilizados em novos ciclos. Com a utilização de catalisadores heterogêneos não se produz sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triglicerídeos (ZANETTE, 2010).

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica (SALES, 2009). Atualmente existem muitos outros estudos em catálise de reações de transesterificação para produção de biodiesel, no qual se estudam catalisadores heterogêneos, pelo método de impregnação, utilizando suportes como a alumina, a sílica, a zircônia, entre outros impregnados com diversos compostos, como ácidos, sais, HPAs (heteropoliácidos) e outros (YAMAMOTO et al., 2009).

O estudo dos HPAs em catálise tem apresentado grande interesse devido as suas propriedades como baixa volatilidade, baixa tendência à corrosão, e alta seletividade e atividade para diversas reações, os mesmos são bastante estáveis até 300-400°C, dependendo da sua composição, também apresentam alta solubilidade em água e solventes orgânicos, alta estabilidade térmica no estado sólido. Por proporcionarem alta solubilidade, é garantida a sua impregnação nos suportes dos catalisadores (YAMAMOTO et al., 2009).

O uso de catalisadores heterogêneos nos processos de produção de biodiesel tem sido tema de diversos estudos, pois sua recuperação, reutilização e regeneração diminuem potenciais problemas ambientais e facilitam os processos de separação dos produtos da reação de transesterificação (BOURNAY et al., 2005; CORDEIRO et al., 2011; KULKARNI et al., 2006; TREMILIOSI, 2009).

Portanto, tem-se por objetivo desenvolver um catalisador heterogêneo, tendo como base a utilização de HPAs de vanádio e molibdato em suporte sílica de porosidade controlada, sendo aplicado no processo de produção de biodiesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

Perante os problemas ambientais originados pelo emprego de produtos derivados do petróleo, estudiosos de todo o mundo vêm trabalhando no desenvolvimento de pesquisas, que tem por objetivo tornar economicamente viável a substituição destas fontes por outras renováveis, não poluentes e biodegradáveis (SABOYA, 2012).

Tem se destacado como fontes de energia renovável os biocombustíveis, que são derivados de produtos agrícolas como plantas oleaginosas, cana de açúcar, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Em determinados casos, podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais (ALVES, 2012).

O maior aproveitamento da biomassa como fonte energética caracteriza uma interessante opção para a geração descentralizada de energia, surgindo assim o biodiesel, um combustível alternativo para motores a diesel, biodegradável, renovável e não tóxico produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais (SABOYA, 2012).

Este combustível pode ser definido como um éster mono-alquílico de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos por meio de um processo denominado transesterificação ou esterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (DANTAS, 2006).

Na Tabela 1 estão contidas as vantagens do biodiesel em relação ao petro-diesel nas questões ambientais, técnicas, econômicas e sociais.

Tabela 1. Vantagens do biodiesel em relação ao petro-diesel.

Questões	Vantagens
Ambientais	<ul style="list-style-type: none"> • Livre de enxofre e aromáticos

	<ul style="list-style-type: none">• Caráter renovável e biodegradável
	<ul style="list-style-type: none">• Reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos, porém, apresenta maiores emissões de gases nitrogenados quando comparado com o óleo diesel;
	<ul style="list-style-type: none">• Possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras
Técnicas	<ul style="list-style-type: none">• Tem alto número de cetanos, o que torna melhor a combustão;
	<ul style="list-style-type: none">• Apresenta boa lubricidade;
	<ul style="list-style-type: none">• Possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel, portanto é mais seguro;
	<ul style="list-style-type: none">• Mistura-se prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável.
Econômicas	<ul style="list-style-type: none">• Reduz a dependência do óleo diesel importado;
	<ul style="list-style-type: none">• Possibilita o fortalecimento do agronegócio;
	<ul style="list-style-type: none">• Induz um desenvolvimento regional sustentado;
	<ul style="list-style-type: none">• Gera créditos de carbono via Projetos de MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo);
Sociais	<ul style="list-style-type: none">• Gera empregos diretos e indiretos em áreas rurais;
	<ul style="list-style-type: none">• Contribui para a fixação do homem no campo.

Fonte: JESUS, 2010.

Contudo a utilização do biodiesel como substituto parcial do diesel de petróleo também apresenta algumas desvantagens, como:

- Maior emissão de NOx (número de oxidação) em relação ao diesel de petróleo;

- Aumento da oferta de glicerina;
- Alto preço do biodiesel;
- Maior solubilidade em água;
- Maior desgaste devido ao metanol ou etanol e a glicerina livre

(BOCCARDO, 2004).

2.1.1 Matéria-prima

Como combustível, o biodiesel pode ser produzido a partir de matérias-primas vegetais, como soja, mamona, canola, algodão, palma, girassol, amendoim, pinhão-manso, babaçu, entre outras, e ainda matérias-primas de origem animal, tais como sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e gordura de frango. Os óleos e gorduras residuais, obtidos através do processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (PARENTE, 2003).

Os óleos vegetais e os resíduos gordurosos são constituídos especialmente de triglicerídeos (90 a 98%) e quantidades pequenas de mono e diglicerídeos. Triglicerídeos, em definição, são ésteres formados pela união de três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol, sendo que os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, que nos óleos vegetais podem estar na forma livre ou esterificado, variando no tamanho da cadeia carbônica e no número de duplas ligações (MORETTO e FETT, 1998; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

No entanto, existe uma grande variedade de resíduos gordurosos, com destaque para aqueles provenientes da fritura de alimentos (COLOMBO e BARROS, 2009). Os resíduos lipídicos provenientes de processos de frituras (OGRs) se caracterizam por uma variação significativa na quantidade de água, materiais sólidos, compostos polares e ácidos graxos livres, de acordo com a origem da matéria-prima e as condições operacionais as quais foram submetidos (JORGE et al., 2005; KULKARNI et al., 2006; GONÇALVES, 2009).

Sendo assim, o óleo e a gordura vegetal usados nos processos de fritura por imersão representam um grave risco de poluição ambiental, pois a

maioria dos estabelecimentos comerciais (restaurantes, bares, lanchonetes entre outros) e residenciais descartam o óleo residual na rede de esgoto dificultando o tratamento destes (CASTELLANELLI, 2008). Além disso, a capacidade de poluição deste resíduo é enorme: 1 (um) litro de óleo polui 1 (um) milhão de litros de água prejudicando a transferência de oxigênio na interfase ar/água. Mesmo quando despejado em aterros existe a possibilidade de contaminação do lençol freático. O Brasil descarta 9 (nove) bilhões de litros de óleo de cozinha por ano, mas apenas 2,5% é reciclado. Estes dados indicam a existência de um grave problema ambiental por trás do descarte inadequado deste resíduo (BARBOSA e THOMÉ, 2010).

Assim, tem se buscado alternativas que conduzam ao reaproveitamento de um resíduo extremamente poluente inserindo este como uma matéria prima viável para a produção de biodiesel.

2.2.2 Processo de produção do biodiesel – transesterificação

Este método, também chamado de alcoólise, é a reação de um triglicerídeo com um álcool para formar ésteres (biodiesel) e glicerol, na presença ou não de catalisadores (MA e HANNA, 1999). Um catalisador é, comumente, aplicado para acelerar a taxa de reação e a conversão (BLANC, 2009).

Dentre os alcoóis que podem ser aplicados no processo de transesterificação, podemos citar o metanol, etanol, propanol e o butanol. Os mais utilizados são o metanol e o etanol, especialmente o metanol, por apresentar vantagens físicas e químicas, como cadeia carbônica curta e polaridade, quando comparado com o etanol, o que faz reagir mais rapidamente com os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais (MA e HANNA, 1999).

A reação de transesterificação de triglicerídeos produz uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes (conhecido como biodiesel) de cadeia linear e glicerol como coproduto (SABOYA, 2012). A Figura 1 representa a reação de transesterificação do triglicerídeo.

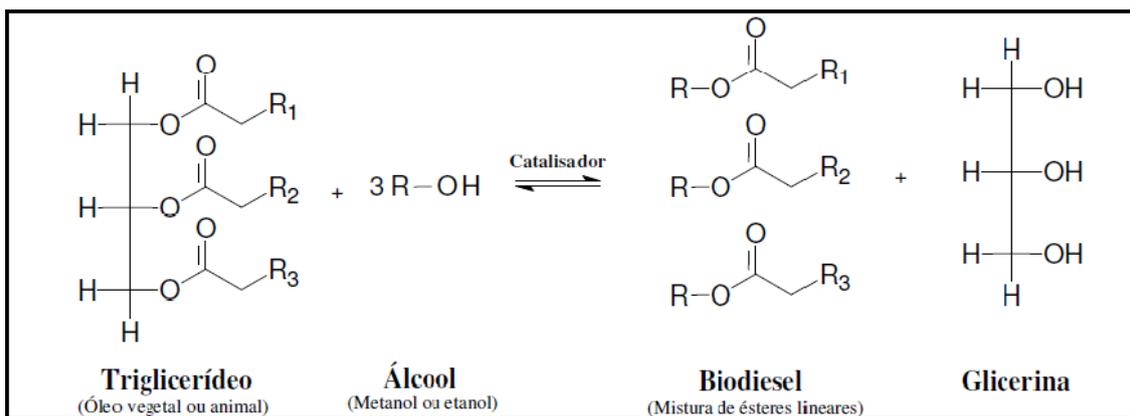


Figura 1 – Reação de transesterificação do triglicerídeo.

Fonte: Saboya, 2012.

As fases de formação do éster podem ser demonstradas na Figura 2. Esse processo ocorre numa sequência de reações reversíveis contínuas, com a obtenção de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. Outros fatores também podem influenciar de maneira relevante este processo, como: o tempo de reação, a temperatura reacional, o tipo de catalisador, a razão molar álcool/óleo, a pureza dos reagentes e a quantidade de ácidos graxos livres contidos nas matérias-primas (GERPEN, 2005).

No final desta reação, tem-se uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e catalisador. O co-produto glicerol, deve ser removido para que o éster possa ser utilizado, este co-produto que apresenta um valor financeiro significativo, devido ao uso em larga escala na indústria farmacêutica e de cosméticos (JESUS, 2010).

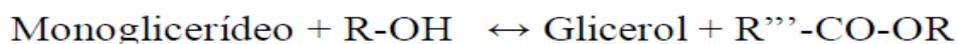
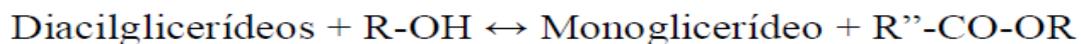
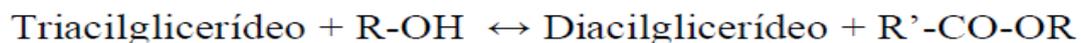


Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação

Fonte: Gerpen, 2005.

2.2.3 Catálise

A catálise é a ciência que analisa os processos nas quais substâncias modificam a cinética de uma reação, mas não a termodinâmica da mesma, promovendo um caminho energético favorável, que se traduz comumente na diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade, para que a reação ocorra. Desta forma, catalisadores são elementos simples ou compostos que são utilizados para causar uma reação química desejada. Um catalisador, em definição, é toda substância que modifica a velocidade de uma reação, sendo que essas substâncias não entram na estequiometria da reação (SOUZA, 2011).

2.2.4 Catalisador homogêneo

A catálise homogênea é empregada industrialmente para a produção de biodiesel por apresentar uma cinética rápida e permitir o uso de condições brandas de reação. Dentre os catalisadores homogêneos mais utilizados, estão os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio (ZANETTE, 2010).

A formação de sabões é uma reação secundária indesejável porque o catalisador é parcialmente consumido, diminuindo assim o rendimento da

reação e dificultando os passos seguintes de separação e purificação. A retirada deste catalisador é tecnicamente difícil e agrega maior custo ao produto final. Além disso, a geração de grandes quantidades de resíduos e a dificuldade para reciclá-lo torna os catalisadores usuais menos favoráveis (ZANETTE, 2010).

A separação deste tipo de catalisador é complexa, tornando o processo mais difícil e, conseqüentemente, mais caro. Salienta-se também que para a especificação do biodiesel por este processo, uma porção considerável de água é empregada para purificação do biocombustível, em uma proporção de 3 vezes o volume de biodiesel produzido, aumentando o impacto ambiental de sua produção. Algumas opções para solucionar esta questão é o uso de catalisadores que possam ser facilmente separados após o processo (GOLDANI, et al., 2008).

2.2.5 Catalisador heterogêneo

O emprego de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel poderá solucionar os problemas ocasionado pelo meio homogêneo. Na catálise heterogênea os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos na reação, sendo mais facilmente separados do produto. Como resultado, o produto final da reação (biodiesel) não conterà resíduo do catalisador, possibilitando seu reaproveitamento, além de ser mais ambientalmente correto, por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador (SILVA, 2011).

A aplicação deste tipo de catalisador reduz o capital e o custo do processo, tornando-o mais simples. Além disso, estes catalisadores ácidos oferecem uma atmosfera livre de corrosão, dispensando a lavagem do produto para eliminação do ácido e podem ser reciclados após o uso. Na maioria das vezes, a pureza do produto e o rendimento são maiores e podem ser empregadas em meio aquoso e não aquoso (REZENDE et al, 2005).

A utilização desses catalisadores facilita a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em excesso na síntese. Assim, essa rota

tecnológica de produção de biodiesel oferece vantagens sobre as catálises homogêneas (BENEVIDES, 2011).

Portanto, a catálise heterogênea possui algumas vantagens tanto econômicas quanto ambientais quando comparada com a catálise homogênea, como:

- Minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação;
- Reutilização do catalisador;
- Poucos problemas com rejeitos;
- Alta estabilidade térmica;
- Fácil manuseio;
- Maior seletividade perante vários tipos de reações (SOUZA, 2010).

A principal restrição encontrada com relação ao emprego de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, é que este tipo de catalisador não se apresenta tão ativo quanto aos catalisadores homogêneos e em sua maioria, necessitam de condições experimentais mais severas ou maior tempo de reação para alcançar valores de conversão parecidos com os obtidos no processo homogêneo (ZANETTE, 2010).

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica (SALES, 2009). Atualmente existem muitos outros estudos em catálise de reações de transesterificação para produção de biodiesel, no qual se estudam catalisadores heterogêneos, pelo método de impregnação, utilizando suportes como a alumina, a sílica, a zircônia, entre outros impregnados com diversos compostos, como ácidos, sais, HPAs (heteropoliácidos) (BALBINO, 2010).

2.2.6 Métodos de preparação dos catalisadores

Dentre métodos de preparação dos catalisadores mais utilizados, pode-se citar a impregnação de um suporte poroso com uma solução de um componente ativo. A impregnação consiste em colocar em contato com um

suporte sólido a um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para que se possa retirar o solvente absorvido. O contato da solução é dirigido pela estrutura porosa do suporte, de forma que a porção de componente ativo incorporado no suporte dependa da concentração da solução, e da sua penetração para o interior do suporte (WINJNGAARDEN et al., 1996; CAMPANATI et al., 2003).

Dois métodos de contato podem ser diferenciados, dependendo da quantidade da solução utilizada: impregnação via úmida, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte e impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o volume de solução contendo o precursor não excede o volume de poro do suporte (CAMPANATI et al., 2003).

A dispersão física é um processo de preparação de catalisador que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, sais hidratados, etc.) com o suporte, seguido de tratamento térmico (calcinação) para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte. Em relação aos demais procedimentos a dispersão física é tida como um procedimento que proporciona baixo grau de dispersão (SILVA, 2011).

Como vantagens deste processo destacam-se a baixa geração de efluentes e resíduos, o baixo custo em relação às demais técnicas, pois esta não exige equipamentos sofisticados, como também evita calcinações adicionais, o que reduz ainda mais os custos com energia (SILVA, 2011).

2.2.7 Heteropoliácidos

Hoje na literatura, existem muitos outros estudos, nos quais consistem na catálise de reações de transesterificação para produção de biodiesel, nestes se aplicam catalisadores heterogêneos utilizando suportes como a alumina, a sílica, a zircônia, entre outros impregnados com diversos compostos, como ácidos, sais, HPAs (heteropoliácidos) e outros (SCROCCARO, 2009).

Os HPAs podem ser aplicados tanto em catálise homogênea como em catálise heterogênea devido às suas propriedades especiais, como alta

solubilidade em água e solventes orgânicos e uma alta estabilidade térmica no estado sólido. Como os HPAs são altamente solúveis, é garantida a sua impregnação nos suportes dos catalisadores. Os HPAs são óxidos mistos compostos de heteropoliânions, sendo ativos para diversos tipos de reações químicas. O estudo dos HPAs em catálise tem despertado grande interesse devido a suas propriedades como baixa tendência à corrosão, baixa volatilidade, além de alta seletividade e atividade para diversas reações. Os HPAs são bastante estáveis até 300-400°C, dependendo da sua composição (CHIMIENTI et al., 2001; KOZHEVNIKOV, 2002).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um catalisador heterogêneo, baseado em heteropoliácidos de vanádio e molibdato suportados em sílica de porosidade controlada, para o uso no processo de produção de biodiesel a partir de resíduos oleosos provenientes de frituras por imersão.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir heteropoliácidos (HPAs) de molibdato e molibdato/vanádio;
- Preparar catalisadores heterogêneos, pelo método de impregnação, a partir de HPAs utilizando como suporte sílica de porosidade controlada;
- Testar o desempenho de catalisadores heterogêneos produzidos no processo de transesterificação para a produção do biodiesel;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente estudo foi desenvolvido no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Campo Mourão.

4.2 MATÉRIA PRIMA

O óleo residual utilizado na reação de transesterificação foi proveniente de uso doméstico utilizado em frituras por imersão. A metodologia utilizada para realização das análises físico-químicas com relação à caracterização da matéria prima residual e pré-tratada estão contidas no anexo I, itens 1 e 3, respectivamente. Quanto ao pré-tratamento, o processo foi realizado conforme o item 2 do anexo I.

4.3 PREPARAÇÃO DOS HETEROPOLIÁCIDOS

Inicialmente foram preparados heteropoliácidos (HPAs) a partir de óxido de molibdato, metavanadato de sódio e ácido fosfórico de acordo com a metodologia apresentadas por Tsigdinos (1974), Tsigdinos e Hallada (1968) e Holles et al. (2003).

Para preparar o ácido 12-molibdofosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) transferiu-se 36 g de óxido de molibdato (MoO_4) para um balão de 500 mL equipado com sistema de agitação e condensador de refluxo, adicionou-se 350 mL de água e 2,39 g de H_3PO_4 (85%). Aqueça a solução até ebulição, e mantenha sob fervura e agitação vigorosa durante 3 horas. A cor verde que se

desenvolve durante este período deve ser removida pela adição de algumas gotas de água de bromo (1 gota de bromo: 4mL de água destilada).

No final do período de aquecimento, a solução amarela deve ser arrefecida e os insolúveis brancos restantes removidos por meio de filtração em papel quantitativo. Concentra-se o licor mãe para um volume de 25 mL por evaporação sob ebulição durante 1 h. Após o arrefecimento, o concentrado obtido formado por cristais amarelos foi ser filtrado e seco ao ar. Este produto é purificado pela dissolução em 25 ml de água, seguida de filtração, e posterior secagem e cristalização da solução sob corrente de ar com a formação de grandes cristais amarelos.

Para preparar o ácido $H_4PMo_{11}VO_4O \cdot xH_2O$ pesou-se 2,37 g de Na_2HPO_4 e dissolveu-se em 35 mL de água e adicionou-se 2,03 g de metavanadato de sódio previamente dissolvido em 35 mL água quente. A mistura foi arrefecida e após acidificada para uma cor vermelha escura com 1,7 mL de ácido sulfúrico concentrado. Adicionou-se uma solução de 44,33 g de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ dissolvido em 70 mL de água. Em seguida adicionou-se lentamente sob agitação vigorosa 28 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantenha a agitação durante 90 min. Com esta adição a cor vermelha escura muda para vermelho claro.

O ácido heteropoliácido produzido deve ser extraído com 140 mL de éter etílico após o resfriamento da solução. A camada inferior (fase aquosa) de cor amarela deve ser tratada com éter etílico para recuperar os traços de HPAs. O heteropoliácido fica dissolvido na camada do meio e após a separação (transferência para um béquer) o éter etílico foi evaporado em capela sob corrente de ar. O sólido formado de cor laranja deve ser dissolvido em 20 mL de água, concentrou-se a solução resultante até o aparecimento dos primeiros cristais num dessecador a vácuo, adicionaram-se algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado, e deixou-se completar a cristalização. Os cristais cor de laranja que se formaram devem ser filtrados, lavados com água, e secos ao ar.

4.3.1 Preparação dos catalisadores heterogêneos

Os catalisadores foram produzidos pela impregnação dos HPAs em sílica de porosidade controlada. A ativação do suporte foi feita por meio da secagem a 130 °C durante 8 h.

Para realizar a impregnação foi preparada uma solução com 10 mL de metanol, 10 mL de água destilada e 2 g de HPAs. O suporte (5 g de sílica) ficou em contato com a solução durante 24 h sob agitação magnética. Após este período o material foi levado à rota-evaporador até a eliminação da maior parte do solvente na temperatura de 50 °C sob vácuo.

Após a impregnação o suporte, ainda úmido, foi seco durante 8 horas inicialmente a 60 °C aumentando 20 °C a cada duas horas. O material seco foi calcinado a 450 °C durante 3 h.

4.3.2 Ensaios dos catalisadores no processo de transesterificação

Os ensaios de produção de biodiesel foram realizados conforme o Anexo I utilizando como catalisadores NaOH e os HPAs suportados em sílica. Para o catalisador homogêneo foi utilizado 1% peso, enquanto no caso do catalisador heterogêneo foi utilizado 5% peso, as demais condições deverão ser mantidas.

Os ensaios foram feitos em erlenmeyers de 500 mL em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A necessidade de desenvolver catalisadores capazes de produzir biodiesel a baixo custo e de alta qualidade tem levado ao estudo da possibilidade de utilização de catalisadores heterogêneos com características ácidas, este tipo de catálise permite fazer a reação transesterificação dos triglicerídeos. Ainda são poucos os estudos que relatam o desempenho deste tipo de catálise (SAMPAIO, 2008).

Sendo assim, primeiramente foram produzidos dois catalisadores heterogêneos, o primeiro a partir de óxido de molibdato e o segundo de metavanadato de sódio, ambos utilizando o metanol como álcool para a impregnação. Ao final da impregnação resultou em 15 g de cada catalisador. As Figuras 3 e 4 representam os catalisadores produzidos a partir de óxido de molibdato e metavanadato de sódio, respectivamente.



Figura 3 - Catalisador heterogêneo a partir de óxido de molibdato



Figura 4 – Catalisador heterogêneo a partir de metavanadato de sódio

Após a produção dos catalisadores, foram realizadas as análises físico-químicas do óleo residual (óleo de fritura doméstico) e o óleo residual pré-tratado, para determinação da qualidade do material a ser transesterificado (óleo residual pré-tratado). Os resultados da parte experimental são apresentados abaixo, na Tabela 2.

Tabela 2 – Análises físico-químicas

Análises	Óleo residual		Óleo pré-tratado	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Determinação da umidade e matéria volátil (%)	0,18	0,03	0,04	0,02
Determinação do índice de peróxidos (meq por 1000g de amostra)	5,71	0,18	8,90	0,75
Determinação da acidez (mg KOH/g óleo)	11,69	0,06	2,44	0,20
% de AGLs (ácidos graxos livres) em ácido oleico	5,88	0,03	1,22	0,10
Determinação de impurezas insolúveis em éter (%)	16,41	6,17	15,22	2,47

A reação de transesterificação é influenciada pelas propriedades físico-químicas do óleo. Embora não exista uma especificação oficial para os óleos (para a produção de biodiesel), estudos revelaram que altos índices de acidez e umidade, reduzem o rendimento da reação (CANAKCI, 2001). Os resultados na Tabela 2 ilustram que o índice de acidez do óleo residual pré-tratado está 0,44 mg KOH/g óleo acima do limite permitido, porém o teor de umidade está abaixo com 0,46% do limite considerado aceitável para produção de biodiesel que é de 2 mg KOH/g óleo e 0,5 %, respectivamente.

A única exceção nas análises físico-químicas, comparando o óleo residual e o óleo pré-tratado, foi o índice de peróxidos que piorou após o tratamento, indicando que houve degradação térmica, apesar de não terem sido utilizadas altas temperaturas (máximo 70°C).

Quando os óleos vegetais são submetidos aos processos de fritura, acontecem muitas reações que degradam o material e afetam as qualidades funcionais desses óleos alterando as propriedades físico-químicas.

A determinação de umidade é uma das medidas mais importantes e utilizadas na análise de alimentos. No processo de secagem essa determinação é fundamental. A umidade de um alimento está relacionada com sua estabilidade, qualidade e composição, e pode afetar algumas características do produto como estocagem, embalagem e processamento (ANTONIO, 2006).

O índice de peróxido determina-se, em moles ou miliequivalentes por 1000g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio; devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodo de potássio, liberando o iodo que será titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido, como indicador (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Cecchi (2003), este método é mais utilizado para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo Malacrida (2003) nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq 1000g⁻¹ de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa. Sendo assim o Índice de peróxido (IP) é a maneira comum de detectar rancidez da gordura.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos

é acelerada por aquecimento e pela luz, e esta decomposição é responsável pela formação de rancidez. A rancidez quase sempre é acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são frequentemente expressos em termos de índice de acidez. O índice de acidez é definido como massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais (PORTAL EDUCAÇÃO, 2013).

A acidez presente no OGR (óleo e gordura residual) é um problema que precisa ser bem administrado e resolvido, diante da alta taxa de acidez e água presente nos óleos residuais (ALVES et. al., 2010).

O índice de acidez expressa quantitativamente os resíduos ácidos resultantes do uso e armazenamento do óleo que será convertido em biodiesel. Vários são os fatores que podem influenciar na acidez, sendo o principal deles, o tratamento dado ao produto durante a colheita, produção, uso e armazenamento (ALVES et. al., 2010).

Portanto, a acidez de uma gordura está relacionada com a qualidade e grau de pureza do lipídio, com o processamento utilizado e com as condições de conservação. Quanto maior o valor da acidez maior será o grau de decomposição do lipídio. A acidez é determinada por titulação, utilizando solução alcalina padronizada na análise para avaliar a acidez da amostra (PORTAL EDUCAÇÃO, 2013).

A determinação de ácidos graxos livres é dada pela porcentagem (em peso) de ácidos graxos livres, em relação a um ácido graxo específico, geralmente o ácido oléico ($PM = 282 \text{ g}$) ou outro ácido graxo predominante na amostra. O procedimento está baseado na dissolução da gordura em solvente e previamente neutralizado, seguido de titulação com uma solução padrão de NaOH, na presença de fenolftaleína como indicador (GONÇALVES et al., 2006).

A determinação de impurezas insolúveis em éter é aplicável para todos os tipos de óleos e gorduras que determina sujidades e/ou outras substâncias estranhas insolúveis em éter de petróleo.

Após a concretização das análises físico-químicas, foi realizada a produção do biodiesel com óleo pré-tratado, onde se utilizou inicialmente 1% de catalisador homogêneo (NaOH), na qual por esta concentração não houve

conversão, ou seja, não produziu-se o biodiesel pois ocorreu um processo de saponificação devido ao excesso de NaOH, como mostrado na Figura 5. Sendo assim foi utilizado 0,25% de NaOH para a produção do mesmo.



Figura 5 – Processo de saponificação do biodiesel com 1% de NaOH

Para que possa ser estabelecido um padrão, todos os procedimentos foram realizados em triplicata, quando empregado o catalisador homogêneo. Na Figura 6 mostra o resultado da transesterificação homogênea, utilizando 0,25% de NaOH, sendo possível observar a formação de duas fases no funil de decantação, onde a fase superior é aquela que concentra o biodiesel e a fase pesada é representada pelo glicerol.

Na sequência, o biodiesel foi lavado com água destilada, pré-aquecida a 70 °C. Esta lavagem é necessária para retirar o excesso de catalisador, metanol e glicerina presentes. O fator mais importante nesta etapa é a qualidade de separação entre as duas fases, ou seja, a capacidade de remoção das impurezas do biodiesel. A dificuldade de separação das fases nesta etapa está associada à formação de emulsões, durante a agitação da fase aquosa com a fase orgânica, associada à presença de catalisador, ácidos graxos, sais e glicerina.



Figura 6 – Separação do biodiesel e da glicerina utilizando catalisador homogêneo

Para a produção do biodiesel com NaOH, obteve-se como média um volume de 189,33 mL de biodiesel e 167 mL de glicerina e H₂O. As Figuras 7 e 8 nos mostram o volume total produzido de biodiesel e glicerina com H₂O, que resultaram em 567,99 mL e 501 mL, respectivamente.



Figura 7 – Biodiesel com catalisador homogêneo



Figura 8 – Glicerina resultante da transesterificação para produção do biodiesel

Utilizando os catalisadores heterogêneos que possuem como componente principal o óxido de molibdato e metavanadato de sódio, foi possível observar que não ocorreu a separação de fases, ou seja, não houve reação com nenhum dos catalisadores produzidos, pois na produção dos mesmos foi utilizado metanol no procedimento de impregnação, e para ocorrer à reação de transesterificação é necessário um álcool, neste caso foi utilizado o metanol, com isso ocorreu à lavagem dos catalisadores que por sua vez não provocaram a conversão na reação para a produção de biodiesel, como mostrado na Figura 9.

Sendo assim, a partir da metodologia aplicada não foi possível produzir o biodiesel através da reação de transesterificação com os catalisadores heterogêneos produzidos.

Através do resultado obtido, pode-se sugerir uma nova opção de imobilização utilizando a técnica de ancoragem com APTES, este método utiliza praticamente o mesmo princípio aplicado neste trabalho, assim o catalisador heterogêneo final será composto por um suporte de sílica e o HPA ao invés de estar impregnado estará ancorado, ou seja, ligado quimicamente ao suporte, sendo mais difícil sua lixiviação (ALVES, 2008; BREGUEJE, 2013).



Figura 9 – Catalisador heterogêneo a partir de óxido de molibdato lavado pelo álcool no processo de transesterificação

6 CONCLUSÃO

A imobilização dos heteropoliácidos suportados em sílica de porosidade controlada foi realizada com sucesso, onde produziu-se catalisadores heterogêneos a partir de óxido de molibdato e metavanadato de sódio.

Através da metodologia empregada não foi possível produzir biodiesel com os catalisadores heterogêneos, porque estes foram lavados com o álcool (metanol) na reação de transesterificação, tornando-se assim inutilizáveis. Contudo, utilizando o catalisador homogêneo NaOH a reação de transesterificação ocorreu de forma satisfatória.

Assim, o uso da catálise heterogênea para a produção de biodiesel é de grande relevância científica e tecnológica e demanda aplicação de estudos mais avançados ou detalhados dos potenciais catalisadores heterogêneos aplicáveis no processo.

REFERÊNCIAS

ALVES, Carine Tondo. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etélica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. Salvador, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, UFBA, 2012. Dissertação de doutorado.

ALVES, Helena Maria Barbosa. **Imobilização de complexos metálicos em argilas e suas aplicações catalíticas**. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2008. Dissertação de mestrado

ALVES, Manuela Xavier; MARTINIANO JUNIOR, Antônio; DRUMMOND, Ana Rita; PEREIRA, Francisco Sávio; MELO, Givaldo; MELO, José Anacleto; ALMEIDA, Leydiane M. **Biodiesel de Óleo de Fritura: Inclusão Social e menos Poluição em Regiões Metropolitanas**. Anais do IV Congresso Brasileiro de Mamona, João Pessoa, 2010.

ANTONIO, G. C. **Análises de materiais biológicos**. 2006. Disponível em <http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/analise_matbiologico.pdf> Acesso 03 set 2013.

BALBINO, João Marcio. **Desenvolvimento de catalisador com diciclohexilguanidina ancorada em sílica para a produção de biodiesel via metanólise**. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2010. Dissertação de Mestrado.

BENEVIDES, Marília de Sá Leitão. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir das oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea**. Angicos, UFERSA, 2011.

BOCCARDO, R. C. **Panorama atual do biodiesel**. 82 f. Monografia (Especialista em Motores e Combustíveis) - Departamento do Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, PUC-PR; CEFET-PR; UFPR e UFSC, Curitiba, 2004.

BLANC, Rômulo Vieira. **Avaliação do Uso de Catalisador Zeolítico Ácido na Produção de Biodiesel**. Seropédica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, 2009. Dissertação de Mestrado.

BREGUEJE, Cláudio Rogério. **Uso de catalisadores heterogêneos na obtenção de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas* L.** Maputo, Universidade Eduardo Mondlane, departamento de química, 2013.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, vol. 77, p. 299-314, 2003.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS.** 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.** 2.ed. Campinas: Ed. Da Unicamp, 2003. 207p.

COLOMBO, Kamila; BARROS, Antônio André Chivanga. **Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel.** Evidência, Joaçaba v. 9 n. 1-2, p. 7-16, janeiro/dezembro 2009.

CHIMIANTI, M.; PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. **Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts.** Applied Catalysis, v. 208, p. 7-19, 2001.

DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho.** João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado.

GERPEN, JON VAN. **Biodiesel processing and production.** Fuel Process Tech, 86, 1097-1107, 2005.

GOLDANI, E.; DE BONI, L.A.B.;FRANKENBERG, C.L.C.; CANTELLI, M. **Tratamento Físico-Químico dos Efluentes Líquidos Provenientes da Purificação do Biodiesel.** EMBRAPA, 2008.

GONÇALVES, L.G.; OSAWA, C.C.; RAGAZZI, S.; **Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis.** Química Nova. 2006; vol.29; nº3.

GONÇALVES, A. et al., **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel III, 2009, Brasília/DF.

JESUS, Anderson Alles de. **Síntese de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos**. ARACAJU, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Unit, 2010. Dissertação de mestrado.

JORGE, N. et al., Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova** (2005), v. 28, n. 6, p. 947 – 951.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysts for Fine Chemical Synthesis – Catalysis by Polyoxometalates**. v.2. New York: John Wiley & Sons, 2002.

KULKARNI, M. G. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry** (2006), v. 8, n. 2, p. 1056 – 1062.

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

MALACRIDA, C. R. **Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips**. Braz. J. Food Technol, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 151 p.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: [s.n.], 2003.

PORTAL EDUCAÇÃO. **Análises físico-químicas de óleos e gorduras**. Disponível em <http://www.portaleducacao.com.br/nutricao/artigos/40953/analises-fisico-quimicas-de-oleos-e-gorduras#ixzz2dIIKlfZb> Acesso 2 set 2013.

REZENDE, S. M, SOARES, B.G.; COUTINHO, F.M.B.; DOS REIS, S.C.M.; REID, M.G.; LACHTER, E.R.; NASCIMENTO, R.S.V. **Aplicação de resinas**

sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

SABOYA, Rosana Maria Alves. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio.** Fortaleza, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFC, 2012. Dissertação de Mestrado.

SAMPAIO, Maria José Fernandes. **Produção de biodiesel por catálise heterogênea.** Bragança, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, 2008. Dissertação mestrado.

SILVA, Adriano Sant'Ana. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, UFCG, 2011.

SOUZA, Luiz Felipe Schmitz de. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos do tipo óxido de magnésio obtido pelo método de moagem mecânica de alta energia para a produção de biodiesel etílico.** Florianópolis, UFCS, 2010.

SOUZA, Nivaldo Eloi. **Relações estrutura/superfície no estudo de suportes para catálise.** Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, UEM, 2011. Dissertação doutorado.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides based diesel fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.111-133, 2000.

SCROCCARO, Karine Isabel. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol.** Curitiba, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, UFPR, 2009.

ZANETTE, Andréia Fátima. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos.** Toledo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIOESTE, 2010.

WINJNGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. **Industrial catalysis: optimizing catalysts and process.** New York: Wiley-VCH, 1996.

YAMAMOTO, C. I.; WYPYCH, F.; CÔCCO, L.C.; SCROCCARO, K. I. **Estudo da reação heterogênea de esterificação do ácido esteárico com metanol, utilizando o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica como catalisador.** Trabalho apresentado no 5^o Congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2009.

ANEXO I – PRODUÇÃO DE BIODIESEL

MATÉRIA-PRIMA: ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS DE PROCESSOS DE FRITURA POR IMERSÃO (OGRs)

1. Caracterização da matéria-prima bruta (OGRs sem tratamento)
 - a. Umidade/voláteis (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz 334/IV)
 - b. Índice de peróxidos (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz 326/IV)
 - c. Índice de Acidez (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz 325/IV)
 - d. % de AGLs (em ác. oléico)= $0,503 \times$ Índice de acidez
 - e. Determinação de impurezas insolúveis em éter (335/IV)
 - f. Índice de saponificação (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz 328/IV)

2. Pré-tratamento dos óleos e gorduras residuais de processos de fritura (OGR)
 - a. Aquecer a amostra até 50 °C;
 - b. Filtrar com filtro qualitativo em Kitasato com funil de Büchner;
 - c. Pesar 600 g de óleo e adicionar 30 g de NaCl (5% peso);
 - d. Transferir a mistura para um funil de bromo e deixar decantar por 1 h e proceder à separação da fase aquosa;
 - e. Aquecer a mistura OGRs até 70°C e adicionar 2,4 g (0,4%) da terra clarificante escolhida sob agitação (150 rpm) durante 30 min;
 - f. Filtrar em funil de Büchner;
 - g. Transferir a mistura para um funil de bromo, deixar decantar por 1 h e proceder à separação das fases se for necessário;
 - h. Transferir o óleo pré-tratado para um recipiente escuro e identificado (produto, data e responsável).

3. Caracterização da matéria-prima (OGR pré-tratados)
 - a. Umidade/voláteis (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz)

- b. Índice de peróxidos (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz)
- c. Índice de Acidez (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz)
- d. % de AGLs (em ác. oléico)= 0,503 x Índice de acidez
- e. Determinação de impurezas insolúveis em éter (335/IV)
- f. Índice de saponificação (Metodologia: Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz 328/IV)

4. Produção de biodiesel

- a. Aquecer a amostra de OGRs bruto até 50 °C;
- b. Filtrar com filtro qualitativo em Kitasato com funil de Büchner; No caso de OGRs pré-tratados proceder segundo os subitens (c) até (g) do item (2) deste protocolo;
- c. Pesar 200 g de OGRs, considerando o peso molecular médio de 1 mol de óleo de soja igual 884,70 g, isto equivale a 0,226 mol.
- d. Sendo a razão molar óleo: metanol fixado em 1:6, temos que a quantidade de metanol (PM = 32,04 g/mol) utilizada deve ser igual a 43,45 g ou 55 mL. Para outras quantidades de OGRs o volume de metanol pode ser calculado como:

$$V_M = 0,275 * M_{OGRs}, \text{ onde } M_{OGRs} \text{ é a massa de óleo utilizada em g e } V_M \text{ é o volume de metanol em mL.}$$

- e. Adicionar o catalisador (NaOH) ao álcool e misturar até a dissolução completa em recipiente de boca estreita e com tampão; no caso do catalisador heterogêneo adicionar a argila impregnada e calcinada com os sais catalíticos (com massa de catalisador equivalente a 5% da massa das OGRs);
- f. Aquecer o óleo à temperatura de 50°C;
- g. Após o óleo alcançar a temperatura de 50°C, sob agitação, adicionar o catalisador ao óleo. Manter sob agitação durante uma hora à temperatura constante;
- h. No caso do catalisador heterogêneo proceder à filtração em funil de Büchner;

- i. Deixar repousar durante 24 h;
- j. Transferir a mistura para funil de decantação de 500 mL. Devido à diferença de densidade entre as duas fases, a glicerina irá para o fundo do funil, podendo assim ser separada;
- k. Adicionar 50 mL de água aquecida a 70°C e agite suavemente a mistura dentro do funil de separação. A adição de água ajuda na separação da glicerina e na remoção de outras impurezas, além do álcool que não foi convertido na reação. O glicerol bruto deve ser guardado em recipiente fechado para posterior purificação.

5. Purificação do biodiesel

- a. Adicionar água equivalente a 20% do volume de biodiesel produzido e agitar vigorosamente durante 5 minutos;
- b. Deixar repousar por 1 hora e separar por decantação em funil de bromo;
- c. Repetir o passo anterior mais uma vez;
- d. O biodiesel lavado deve ser filtrado a vácuo. Adicionar sulfato de sódio anidro (NaSO_4) ao papel de filtro para absorver a água que permaneceu no óleo;
- e. Guardar o biodiesel produzido em galão de 5 L bem fechado e local arejado.

6. Purificação do glicerol bruto

- a. Adicionar H_2SO_4 concentrado (10% volume) e agitar por 5 minutos;
- b. Transferir para um funil de separação e deixar repousar por 1 hora;
- c. Observar se há a formação de três fases (AGLs, glicerol e sais). Proceder à separação destas fases;
- d. A fase intermediária (glicerol) deve ser neutralizada com solução de NaOH (1,0 M);
- e. O glicerol neutralizado deve ser levado à rota-evaporador (70 °C) para a separação completa do metanol.

- f. Guardar o glicerol purificado parcialmente em recipiente com tampa.

7. Cálculos de rendimento de biodiesel

- a. Meça a massa da glicerina parcialmente purificada, as massas dos ésteres antes e após a lavagem e a massa da água de lavagem em todos os experimentos;
- b. Calcule o rendimento (%) de biodiesel a partir da formula a seguir:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa real da fração de ésteres obtida}}{\text{massa teórica}} \times (100)$$

A massa teórica é a massa de éster esperada para a reação estequiométrica, em que 1 mol de OGRs pré-tratadas reage com 3 mols de álcool produzindo 3 mols de éster metílico. Como a fração de éster metílico, na verdade, é uma mistura de ésteres derivados de diferentes ácidos graxos, o peso molecular do éster pode ser calculado com base nas proporções médias dos ácidos graxos que constituem o óleo de soja (o correto seria determinar a composição de AGs por cromatografia gasosa da amostra de OGRs e a partir destes dados calcular o peso molecular médio da amostra).

Outra forma para cálculo do rendimento utiliza o índice de saponificação:

$$\eta = (IS_O \times m_O) / (IS_B \times m_B) * 100$$

Onde: IS_O é o índice de saponificação do óleo, m_O é a massa de óleo utilizada na reação, IS_B é o índice de saponificação do biodiesel e m_B é a massa de biodiesel obtida após a lavagem.