



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

KARINA GOMES ANGILELLI

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES INORGÂNICOS
HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL:
INFLUÊNCIA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Londrina
2016

KARINA GOMES ANGILELLI

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES INORGÂNICOS
HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL:
INFLUÊNCIA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Angilelli, Karina Gomes.

Aplicação de catalisadores inorgânicos homogêneos e heterogêneos na obtenção de biodiesel: : influência na estabilidade oxidativa / Karina Gomes Angilelli. - Londrina, 2016.

67 f. : il.

Orientador: Dionisio Borsato.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Teoria do complexo ativado - Tese. 2. Equação de Eyring - Tese. 3. Equação de Arrhenius - Tese. I. Borsato, Dionisio . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

KARINA GOMES ANGILELLI

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES INORGÂNICOS HOMOGÊNEOS
E HETEROGÊNEOS NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL:
INFLUÊNCIA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado
em Química associado a Universidade Estadual
de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dionisio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Evandro Bona
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Profa. Dra. Isabel Craveiro Moreira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof^a. Dr^a. Ieda Spacino Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Fernando César de Macedo Junior
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 19 de agosto de 2016.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Dionisio Borsato, pela orientação, amizade e apoio. Agradeço ainda, pelo suporte constante ao longo de todos esses anos de trabalho e pela confiança incondicional em mim depositada.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho. E ao Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, técnico do Laboratório de Difração de Raios X (Lab DRX/UEL), pela pronta disposição sempre que solicitado.

Aos coordenadores e técnicos do LABORATÓRIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN-UEL/FINEP, pela realização dos experimentos de RMN.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, pelos ensinamentos e por serem exemplos de dedicação pela vida acadêmica.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, pelo companheirismo e amizade. Em especial, à Lívia, Bruna e Letícia por dividirem comigo as horas de espera no laboratório, as limpezas de vidraria e a condução dos experimentos. Vocês foram imprescindíveis, além de terem tornado a jornada mais suave.

Ao Felipe agradeço especialmente pela paciência em todas as etapas da realização deste trabalho, do planejamento à execução experimental, redação da tese e artigos.

À todos que tornaram a realização deste trabalho possível, mesmo que de forma indireta, muito obrigada!

“Dedico este trabalho aos meus pais
Marilda e Luis Carlos, e à minha irmã
Bruna”

ANGILELLI, Karina Gomes. **Aplicação de catalisadores inorgânicos homogêneos e heterogêneos na obtenção de biodiesel: influência na estabilidade oxidativa.** 2016. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

A crescente busca por fontes energéticas mais sustentáveis e limpas leva a um grande interesse pelo estudo de biocombustíveis, e nesse contexto o biodiesel se apresenta como um bom substituto para uso nos motores diesel. Atualmente, a maior parte do biodiesel comercial é produzido com catalisador homogêneo básico e óleos vegetais, como o de soja, por apresentarem maiores rendimentos de reação e exigir condições mais brandas de transesterificação. Entretanto o óleo de soja e os catalisadores homogêneos apresentam algumas desvantagens econômicas e ambientais. Nesse contexto, o uso de catálise heterogênea é uma alternativa potencialmente vantajosa, assim como o uso de fontes alternativas de triacilglicerídeos. Neste trabalho, uma mistura de gorduras animais e óleo vegetal foi otimizada por delineamento de mistura simplex-centróide e transesterificada por meio de catalisadores tradicionais e com catalisadores de sistema heterogêneo sintetizados a partir de MgO em mistura com NaOH e com KOH, verificando-se sua influência nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel produzido. O catalisador obtido com a mistura de MgO e KOH (catalisador HetA) levou a produção de biodiesel com as melhores características tanto de rendimento de reação e teor de éster, quanto de estabilidade oxidativa. Entre os parâmetros da reação de oxidação avaliados, os catalisadores HetA e metóxido de sódio apresentaram resultados semelhantes para energia de ativação, 91,58 e 92,07 kJ mol⁻¹, respectivamente, e para entalpia do complexo ativado cujos valores obtidos foram 88,38 e 88,81 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os biodiesel produzidos com o metóxido de sódio e com o HetA diferem no tempo de estocagem previsto para 25 °C, sendo que o maior valor (291,6 dias) foi obtido com o uso de HetA. Os dois catalisadores citados produzem biodiesel com bons resultados quanto à estabilidade frente aos processos oxidativos, contudo o catalisador HetA se destaca por apresentar os melhores resultados e pelas vantagens de aplicação de um processo heterogêneo.

Palavras-chave: Teoria do complexo ativado. Equação de Eyring. Equação de Arrhenius. Tempo de estocagem. Catálise heterogênea. Catálise básica. Otimização.

ANGILELLI, Karina Gomes. **Aplicação de catalisadores inorgânicos homogêneos e heterogêneos na obtenção de biodiesel: influência na estabilidade oxidativa.** 2016. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

The increasing search for more sustainable and clean energy sources leads to a wide interest in biofuels study, and in this context biodiesel is presented as a good substitute for use in diesel engines. Currently, most commercial biodiesel is produced using homogeneous basic catalysis and vegetable oils, such as soybean, due to high reaction yields and mild conditions for transesterification. However, soybean oil and homogeneous catalysts have some economic and environmental disadvantages. In this context, the use of heterogeneous catalysis is a potentially attractive alternative, as well as the use of alternative sources of triacylglycerides. In this work, a mixture of animal fat and vegetable oil was optimized by simplex centroid mixture design and transesterified by traditional homogeneous catalysis and by heterogeneous catalysts synthesized from MgO mixed with NaOH and KOH, in order to verify their influence on the kinetic and thermodynamic parameters of oxidation reaction of biodiesel. The catalyst obtained by mixing MgO and KOH (catalyst HetA) led to the production of biodiesel with the best characteristics of reaction yield ester content and oxidative stability. Among the parameters of oxidation reaction, biodiesel produced with the catalysts HetA and sodium methoxide presented similar results for activation energy, 91.58 and 92.07 kJ mol⁻¹, respectively; and for enthalpy of the activated complex, whose values were 88.38 and 88.81 kJ mol⁻¹, respectively. Biodiesel produced with sodium methoxide and HetA differ with the storage time extrapolated to 25 °C, and the highest value (291.6 days) was obtained with HetA. The two cited catalysts produce biodiesel with good results concerning stability in relation to the oxidation process, however the catalyst HetA stands out for presenting the best results and the advantages associated to heterogeneous process.

Keywords: Activated complex theory. Eyring equation. Arrhenius equation. Storage time. Heterogeneous catalysis. Basic catalysts. Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Reação de transesterificação (adaptado de Lue et al., 2001).....	12
Figura 2 –	Mecanismo de transesterificação via catálise homogênea alcalina (SCHUCHARDT et al., 1998).....	19
Figura 3 –	Representação geométrica do espaço experimental no simplex (a) para duas variáveis e (b) para três variáveis	24
Figura 4 –	Representação do delineamento simplex-centroide para misturas quaternária, indicando os números (1-15) que representam os ensaios realizados com as proporções indicadas entre parênteses.....	30
Figura 5 –	Otimização multirresposta para os quatro parâmetros avaliados.....	40
Figura 6 –	Fases cristalinas do catalisador HetA em diferentes temperaturas de calcinação.....	42
Figura 7 –	Fases cristalinas do catalisador HetB em diferentes temperaturas de calcinação	43
Figura 8 –	Difratogramas de Raios X dos catalisadores produzidos a partir do óxido de magnésio	44
Figura 9 –	RMN biodiesel produzido com metóxido de sódio	48
Figura 10 –	RMN biodiesel produzido com hidróxido de sódio	49
Figura 11 –	RMN biodiesel produzido com HetA	49
Figura 12 –	RMN biodiesel produzido com HetB	50
Figura 13 –	Teor de saturações e insaturações das gorduras animais e do óleo de soja isolados e na mistura usada como matéria-prima para a transesterificação.....	53
Figura 14 –	Períodos de indução para as amostras de biodiesel produzidas com os catalisadores homogêneos e heterogêneo	55
Figura 15 –	Extrapolação para a temperatura ambiente (25 °C) dos modelos de estabilidade oxidativa dos biodiesel avaliados	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Rendimento de reação, ponto de névoa (PN), ponto de fluidez (PF) e período de indução a 110 °C (PI) para os ensaios do delineamento experimental.....	38
Tabela 2 -	Parâmetros da cela unitária, volumes de cela e sistema cristalino das 3 fases observadas para o carbonato de sódio durante a produção do catalisador HetB.....	44
Tabela 3 -	Composição em massa das fases encontradas nos catalisadores.....	46
Tabela 4 -	Parâmetros físico-químicos dos biodiesel obtidos com cada catalisador	50
Tabela 5 -	Constantes de velocidade, k (h^{-1}), para as reações de oxidação nas temperaturas avaliadas	56
Tabela 6 -	Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para as reações de oxidação dos biodiesel produzidos com os diferentes catalisadores.....	57

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1	Biodiesel	11
2.2	Obtenção do biodiesel	12
2.3	Fonte de triacilglicerídeos para produção de biodiesel	13
2.3.1	Óleo de soja	14
2.3.2	Gordura de Ave	15
2.3.3	Sebo bovino	16
2.3.4	Banha suína	17
2.4	Catalisadores	17
2.5	Estabilidade oxidativa do biodiesel	20
2.6	Parâmetros cinéticos e termodinâmicos da oxidação do biodiesel	22
2.7	Otimização Simplex	23
2.8	Delineamento de mistura	25
3.	OBJETIVOS	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivos Específicos	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1.	Matérias-primas	28
4.2.	Delineamento de mistura	28
4.3.	Catalisadores	29
4.3.1.	Catalisadores homogêneos	29
4.3.2.	Catalisadores heterogêneos	29
4.4.	Produção de Biodiesel	30
4.6.	Simplex Supermodificado	30
4.7.	Teor de ésteres por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	31
4.8.	Rendimento de reação	32
4.9.	Pontos de névoa e de fluidez	32
4.10.	Estabilidade oxidativa	33
4.11.	Difração de raios-x dos catalisadores heterogêneos	33
4.12.	Composição dos ácidos graxos da matérias-primas por cromatografia	34

4.13.	Determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação.....	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1.	Delineamento de mistura.....	36
5.2.	Obtenção dos catalisadores heterogêneos.....	40
5.3.	Produção de biodiesel com diferentes catalisadores.....	46
5.4.	Estabilidade oxidativa e parâmetros cinéticos e termodinâmicos da oxidação do biodiesel.....	52
6.	CONCLUSÃO.....	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse por fontes energéticas mais sustentáveis e limpas, em contraposição à tentativa de diminuição no consumo de combustíveis fósseis, leva a um grande interesse pelo estudo de biocombustíveis como alternativas à utilização de derivados de petróleo. Nesse contexto o biodiesel se apresenta como um substituto para os motores diesel (SAXENA et al., 2013). O biodiesel está registrado na Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos, ou Environment Protection Agency (EPA), como combustível e como aditivo para combustíveis, e pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo a 20% (B20), ou numa proporção baixa como aditivo, não requerendo nenhuma alteração no motor diesel para a sua utilização.

No Brasil, atualmente, são adicionados 7% (B7) de biodiesel ao óleo diesel comercializado a qualquer consumidor, em todo o território nacional (BRASIL, 2014). Em março de 2016, foi sancionada a Lei nº 13.263/16 (BRASIL, 2016a), que eleva a mistura de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor para 8% (B8), a partir de abril de 2017. Adicionalmente, a proposta estabelece o aumento para 9% (B9) até dois anos depois da sanção da lei, e 10% (B10) no período de três anos. A norma autoriza ainda o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar a mistura obrigatória para 15%, caso testes validem a utilização dessa mistura em veículos e motores (BRASIL, 2016a).

O novo percentual incentiva a produção de biodiesel, reduz as importações de óleo diesel e favorece a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro. Segundo o Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2016b), o país vem se destacando no mercado internacional de produção de Biodiesel e está em entre os dois maiores produtores, junto com os Estados Unidos, e ultrapassando definitivamente os tradicionais produtores europeus. A produção nacional chegou a 7,2 bilhões de litros nos últimos dois anos, com a adição dos 7% (B7) do biodiesel ao diesel convencional, que seria valor suficiente para atender a demanda para mistura de 10%, que será obrigatória daqui a três anos. (BRASIL, 2016b).

Tendo em vista este cenário, fica claro a importância de se aprofundar os estudos sobre novas matérias-primas, catalisadores e métodos de produção de biodiesel, visando otimizar o produto formado além de garantir processos mais limpos e com menos desperdício de recursos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biodiesel

Os combustíveis fósseis, principal fonte de energia ao longo da história, são usados em larga escala, tem fontes finitas de obtenção e são altamente poluentes. A partir desse cenário desfavorável surgiu a necessidade de desenvolvimento de outros combustíveis, que pudessem ser obtidos de fontes mais limpas e sustentáveis, a fim de se alcançar uma alternativa viável para solucionar esses problemas (KNOTHE, 2007).

Os óleos vegetais inicialmente surgiram como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (ENCINAR et al., 1999; DUNN, 2002), produzindo alguns bons resultados. A utilização de combustíveis de origem vegetal em motores diesel e por constituir uma fonte renovável de energia se torna bastante interessante do ponto de vista ambiental (WU et al., 1998; NASCIMENTO et al., 2001; DORADO et al., 2004). Contudo, a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é prejudicada por características como a alta viscosidade e o teor de insaturações, que implicam em combustão incompleta e problemas associados a entupimento nos bicos injetores e em outras partes nos motores (ENCINAR et al., 2002; DORADO et al., 2004).

A modificação destes óleos vegetais pode ser usada para contornar tais dificuldades, entre os meios de se processar os óleos vegetais para uso como combustível, a transesterificação se apresenta como uma boa opção. Esta reação resulta em um produto, o biodiesel, por meio de um processo relativamente simples (FERRARI et al., 2005; MEHER et al., 2006).

Entre os biocombustíveis desenvolvidos, o biodiesel, que quimicamente foi definido na Resolução nº 42, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de triacilglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois”. Este biocombustível se destaca no cenário mundial devido a sua alta biodegradabilidade, por ser renovável e ter propriedades lubrificantes na sua forma pura (BORSATO et al., 2012; CINI et al., 2013; HAYYAN, 2013; COPPO et al., 2014). A Figura 1 apresenta uma reação de transesterificação entre um triacilglicerídeos, um álcool de

cadeia curta, em presença de catalisador, cujos produtos são o glicerol e uma mistura de alquil ésteres (Biodiesel).

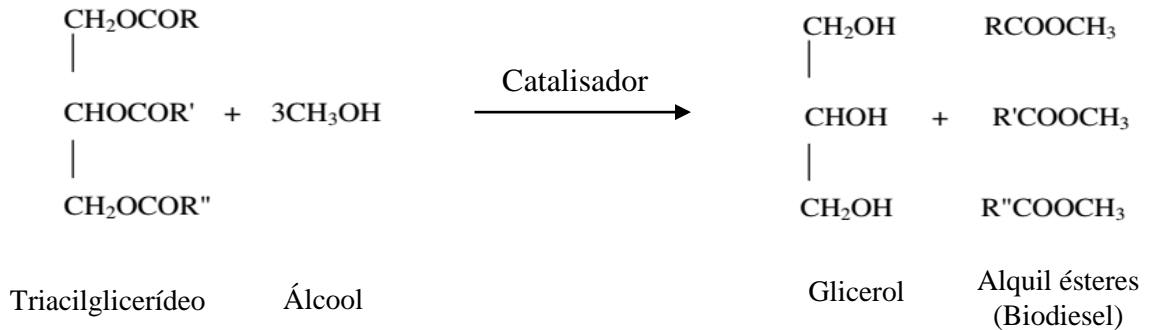


Figura 1. Reação de transesterificação (adaptado de Lue et al., 2001).

O biodiesel é um exemplo prático do emprego da biomassa para produção de energia, sendo que este apresenta diversas vantagens sobre o diesel de petróleo como baixa/mínima toxicidade e ser proveniente de fontes renováveis (BORSATO et al., 2012). Além das vantagens relacionadas a fatores ambientais, ecológicos e econômicos (NURTIFRI, 2013; CANESIN, 2014), é necessário citar as melhorias nas propriedades combustíveis tais como o número de cetano elevado - que eleva o poder de autoignição e combustão, maior ponto de fulgor - que fornece uma maior segurança pela baixa volatilidade e a ausência de enxofre e de compostos aromáticos.

A queima do biodiesel gera dióxido de carbono, um dos gases responsável pelo efeito estufa, porém o mesmo é consumido pelas plantas oleaginosas utilizadas como fontes das matérias-primas, ou seja, dos triacilglicerídeos, utilizadas na transesterificação. Contudo, para ser obtido um ciclo fechado é necessário utilizar a rota etanólica, uma vez que o etanol pode ser facilmente produzido pela fermentação de açúcares e também se caracteriza como sendo de fonte renovável (BORSATO et al., 2010; MAIA, 2011).

2.2 Obtenção do biodiesel

O processo mais comum de obtenção de biodiesel envolve o uso de álcool de cadeia curta, como o metanol e o etanol, triacilgliceróis e catalisador. A reação

utilizando o metanol, conhecida por rota metílica, é a mais utilizada por apresentar os melhores rendimentos de reação. Quanto aos catalisadores empregados nesse tipo de reação há uma grande variedade de possibilidades, podendo ser de caráter ácido ou básico, ser enzimático, e se apresentar como homogêneo ou heterogêneo (BRITO et al., 2012).

Comumente, a produção de biodiesel se dá por meio da reação de transesterificação de triacilglicerídeos com álcoois de cadeia carbônica curta, e catalisadores. A maioria dos triacilglicerídeos que compõem os óleos vegetais e as gorduras animais podem ser convertidas em biodiesel.

Quanto aos álcoois, os mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. No Brasil o uso de etanol anidro é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina além de ser um produto obtido através de biomassa e, dessa maneira, o processo torna-se totalmente independente do petróleo⁵, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola (SCHUCHARDT et al., 1998).

Sobre os catalisadores para reações de transesterificação, existem diversos estudos sobre materiais que podem ser aplicados para este fim, podendo ser ácido ou básico, agir em sistemas homogêneos ou heterogêneos, ou ainda compostos por materiais como ossos, conchas e cascas de ovos (NURTIFRI et al., 2013).

Para aumentar o rendimento de alquil ésteres e para permitir a formação de uma fase separada de glicerol se utiliza um excesso de álcool, para deslocar a reação no sentido de formação do biodiesel (NOUREDDINI e MEDIKONDURU, 1997). Outro ponto que deve ser considerado é o teor de ácidos graxos livres, pois uma alta concentração desses compostos pode reagir com o catalisador alcalino num processo de saponificação (DORADO et al., 2004).

2.3 Fonte de triacilglicerídeos para produção de biodiesel

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel (ORIVES et al., 2014).

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. No Brasil, além do óleo de

soja são utilizados os óleos de mamona, dendê, buriti e até mesmo óleo usado em frituras (BARROS; JARDINE, 2016).

A substituição das fontes de energia minerais, ou fósseis, por óleos vegetais e gorduras animais é uma alternativa de grande interesse. Nesse contexto as gorduras animais são matérias-primas ainda mais atrativas, pois alguns destes materiais apresentam disponibilidade da matéria-prima em áreas agroindustriais e baixo custo, aumentando o interesse industrial no seu aproveitamento como substituto parcial do óleo de soja na produção de biodiesel, reduzindo custos e melhorando a estabilidade do produto final (ORIVES et al., 2014; BARROS; JARDINE, 2016). Ainda de acordo com uma proposta de fontes de energia mais limpas e sustentáveis, o uso de óleos de fritura e sebos bovinos podem reduzir ainda mais o impacto ambiental provocado pelo descarte inadequado destes materiais no meio ambiente (FADHIL, 2013). Em média, a cada ano, são produzidos no Brasil 2,5 milhões de toneladas de gordura provenientes do abate industrial de aves, bovinos e suínos. Podem ser aproveitados resíduos como o sebo bovino, a banha do porco e óleo de aves, peixes e mocotó (BARROS; JARDINE, 2016).

Contudo, a grande diversidade de matérias-primas e técnicas de produção resulta em variações nas propriedades físico-químicas do biodiesel (ORIVES et al., 2014). Os triacilgliceróis de origem animal têm, de forma geral, maior grau de saturação, que aqueles de origem vegetal, o que compromete a fluidez do biodiesel em locais de temperatura mais moderada e, conseqüentemente, gera problemas de entupimento dos bicos injetores, filtros e outros problemas no motor (CUNHA et al., 2009). O menor grau de insaturações, por outro lado, implica em maior estabilidade à oxidação do biodiesel produzido (GALVAN et al., 2013), e o rendimento em ésteres do processo de conversão dessas matérias-primas é de 65% a 70% (BARROS; JARDINE, 2016).

2.3.1 Óleo de soja

A principal razão pelo amplo uso da soja como fonte de triacilglicerídeos é a grande magnitude de cultivo nos solos brasileiros, sendo quase 90% da produção de óleo do país provém dessa leguminosa (FERRARI, 2005). De acordo com o ministério de Minas e Energia, em 2011, 81,2% da matéria-prima utilizada para transesterificação foi óleo de soja, seguida por sebo bovino com 13,1%.

Tendo em vista a magnitude do agronegócio da soja no Mercado brasileiro é relativamente fácil reconhecer que o cultivo dessa oleaginosa apresentou grande contribuição para o desenvolvimento do programa nacional de biodiesel. Dados publicados pela ABIOVE (Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais) retratam a capacidade da cultura da soja em suprir a demanda gerada com a utilização de biodiesel em misturas com óleo diesel, na proporção de 5%, denominada B5.

Entretanto, existem algumas desvantagens associadas a utilização de óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel: o teor de insaturações dos triacilglicerídeos provenientes deste óleo que resulta em menor estabilidade oxidativa do produto da sua transesterificação; e do ponto de vista comercial, o principal obstáculo para a utilização dos triacilglicerídeos da soja na transesterificação é o alto custo do óleo, uma vez que existe uma competição pelos grãos com o mercado de exportação para fins alimentícios.

Uma alternativa para baixar os custos da produção de biodiesel se baseia na utilização de gorduras animais como fonte de matéria-prima principal ou em substituição parcial do óleo de soja. Além de proporcionar uma maior viabilidade do ponto de vista econômico, a utilização de triacilglicerídeos de origem animal pode ser ambientalmente vantajosa por empregar um material que muitas vezes é descartado, como por exemplo, o sebo bovino que não é consumido pela indústria de sabão, e cuja destinação é usualmente a incineração ou descarte em aterros sanitários (FADHIL, 2013).

2.3.2 Gordura de Ave

A história mostra que mesmo em épocas de crise econômica, a produção mundial de carne de frango se manteve estável, como foi o caso do ano de 2008, com um total de 71,2 milhões de toneladas, de acordo com o Departamento de Agricultura dos EUA (RAMALHO et al., 2011).

Atualmente, são produzidas no Brasil em média 218 mil toneladas de gorduras proveniente de aves por ano. Essa produção pode suprir entre 12% a 20% da matéria-prima necessária para geração da mistura de diesel com 2% de biodiesel (o B2), obrigatórios a partir de 2008. O resíduo de óleo de aves deve passar por um pré-tratamento, como filtração ou decantação, para remoção de material sólido. A

acidez do óleo pode ser diminuída através de uma extração com etanol, ou por uma reação de neutralização anterior à reação de transesterificação (BARROS; JARDINE, 2016). O óleo produzido é de boa qualidade e geralmente está adequado às especificações da Portaria ANP nº. 42, que deve ser seguida em caso da venda do produto obtido, assegurando um combustível dentro das normas e padrões de qualidade.

Entre os países com maior produção de aves, o Brasil apresentou o maior crescimento de produção, com 6,2%, seguido por 5,4% de crescimento na China, e de 2,1% no Estados Unidos (RAMALHO et al., 2011). A maior parte do resíduo animal é absorvida pela indústria de cosméticos e em processo de produção de borracha. No entanto, a partir de um montante anual total de 2,5 milhões de toneladas, cerca de 500.000 toneladas de gorduras de aves ainda são rejeitadas (GELLER et al., 2008). O baixo valor comercial da gordura de aves associada com propriedades físico-químicas apropriadas para produção de biodiesel tornam esta matéria-prima uma excelente opção para a obtenção desse biocombustível (RAMALHO et al., 2011).

2.3.3 Sebo bovino

Além das vantagens técnicas do biodiesel produzido com essa matéria-prima, resultantes do seu teor de saturação, o sebo não apresenta alto valor na indústria de alimentos, e a falta de competição por esse produto torna seu custo bastante viável.

Além de ser mais saturada, essa fonte de triacilglicerídeos também apresenta outros fatores a serem considerados em uma reação de transesterificação, como os teores de umidade e acidez, que devem ser mínimos para que essa matéria-prima tenha condições favoráveis de aplicação na produção do biodiesel. Teores elevados de ácidos graxos livres e umidade podem proporcionar a ocorrência de reações paralelas que originam sabão, diminuindo a eficiência do processo na etapa de transesterificação do óleo. A fim de evitar as reações de saponificação, uma etapa de neutralização deve ser realizada, que pode ser feita com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, seguida da secagem da gordura para remoção da água.

A natureza menos insaturada desta gordura também traz implicações para o processo de produção do biodiesel. O transporte e manuseio da matéria-prima deve

ser realizado em sistema aquecido, pois a 45°C o sebo se apresenta em fase sólida. Uma alternativa para tornar o processo mais acessível, é utilizar misturas do sebo com óleo de soja, diminuindo o ponto de congelamento do sebo, que passa de 12 °C para 6 °C quando em mistura com óleo vegetal. Assim, os gastos com aquecimento podem ser minimizados (EMBRAPA, 2016).

A produção do biodiesel de sebo já foi aprovada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e as especificações para venda do combustível devem ser seguidas através da portaria ANP nº 42. A Petrobras Biocombustível, braço de energia renovável da estatal, informou que vai triplicar a capacidade de processamento de sebo bovino de sua unidade de produção de biodiesel em Montes Claros (MG). A capacidade será elevada dos atuais 50 mil toneladas por ano para 158 mil toneladas. Com isso, o óleo refinado a partir do sebo bovino representará 35% na mistura de matérias-primas utilizada na produção do biodiesel. De acordo com estimativa da Embrapa, cerca de 1,560 milhão de toneladas de sebo bovino são produzidas no país anualmente e cada quilo de sebo pode gerar até 800 mililitros de biodiesel (BATISTA, 2016).

2.3.4 Banha suína

De acordo com Pupa (2004), a gordura suína é composta por aproximadamente 59% de cadeias insaturadas, teor consideravelmente inferior aos 84% presentes no óleo de soja. Para obtenção do biodiesel, a partir da gordura suína, o processo mais indicado é o catalisado por um agente ácido. A catálise básica, que é a mais utilizada na maioria dos processos de obtenção do biodiesel, não é indicada, pois a gordura suína tem preferência em reagir com a base e não com o álcool, inviabilizando o processo.

Assim como no caso do sebo bovino, antes de iniciar o processo de transesterificação, é necessário se assegurar de que a gordura seja isenta de ácidos graxos livres e de umidade (BARROS; JARDINE, 2016).

2.4 Catalisadores

Entre os catalisadores homogêneos ácidos, há estudos com ácido sulfúrico, sulfônico, fosfórico e clorídrico (GEORGOGIANNI et al., 2009), enquanto entre os

catalisadores básicos, se utilizam principalmente hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos (BRITO et al., 2012). Apesar da grande variedade de catalisadores que podem ser empregados na produção do biodiesel, o processo mais comum envolve catálise homogênea alcalina, uma vez que a reação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que com catalisador ácido. Este tipo de catalisador também é menos corrosivo, apresentando maior seletividade e maiores rendimentos de reação que a catálise ácida (ENCINAR et al, 2002; NOUREDDINI; MEDIKONDURU, 1997). Os catalisadores mais aplicados e de melhor eficiência são o hidróxido de sódio, o metóxido de sódio e o hidróxido de potássio, sendo que o uso de NaOH, ao invés de NaOCH₃, é preferido por causa dos perigos e inconvenientes do uso deste composto (BOOCOOCK, 1998).

Eles também são mais amplamente empregados por apresentarem maiores rendimentos de reação, além de permitirem o uso de temperaturas mais baixas durante o processo de transesterificação devido a sua cinética de reação (XIE; LI, 2006). Apesar de todas as vantagens de se usar bases homogêneas, há a possibilidade de formação de sabões se o óleo possuir alto teor de ácidos graxos livres (BRITO et al., 2012), além de exigirem etapas mais delicadas de remoção do catalisador para a purificação do biodiesel (ILGEN; AKIN, 2009).

O mecanismo de transesterificação de óleos catalisado por bases envolve as 4 etapas representadas a seguir na Figura 2:

desde que se aumente as porcentagens molares para 1 a 2% (SCHUCHARDT et al., 1998).

Apesar da possibilidade de utilização de hidróxidos alcalinos como catalisadores, sua ação depende da ausência total de água no meio reacional. A presença de água dá origem a hidrólise de uma parte do éster produzido, com consequente formação de sabão. Esta reação de saponificação indesejável reduz os rendimentos de éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol devido à formação de emulsões. (SCHUCHARDT et al., 1998).

Existem muitos estudos sobre o uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação, como resina iônica (Amberlist-15), óxidos (SnO, MgO, ZnO), óxidos suportados ($\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), óxidos sulfatados, materiais mesoporosos, zeólitas (NaOx/NaX , ETS-10) (GHESTI, 2012; ILGEN, AKIN, 2009; MACARIO, GIORDANO, 2013; HAYYAN et al, 2013; MADHUVILAKKU; PIRAMAN, 2013) e alguns ainda envolvem organocomplexos de metais como catalisadores (BRITO et al, 2012; SHAH et al., 2014). A síntese e aplicação de óxidos mistos também são frequentemente investigadas, principalmente daqueles com possibilidade de aplicação de condições mais brandas, como temperatura e pressão, e de maior viabilidade para o uso industrial (MADHUVILAKKU; PIRAMAN, 2013).

2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel

Entretanto, diferentemente dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm suas características essenciais sem grandes alterações durante o período de estocagem, o biodiesel se degrada em função do contato com o ar, luz, temperatura e umidade. O contato com contaminantes, tanto biológicos quanto inorgânicos, também podem resultar em variações na qualidade do produto. Contudo, a oxidação devido a exposição ao ar atmosférico constitui o principal problema de degradação ao qual o biodiesel está sujeito (MEHER et al., 2006).

Sendo assim, a estabilidade de armazenamento de um combustível está relacionada com as mudanças nas características físicas e químicas causadas pelas interações com o ambiente e varia com a natureza da matéria-prima empregada na produção do biodiesel e com a presença de antioxidante natural da matéria-prima remanescente no produto acabado (JAIN e SHARMA, 2011; DINKOV et al., 2009).

O processo no qual ocorre a reação do oxigênio do ar com o éster graxo insaturado é denominado de auto-oxidação e resulta na formação de radicais livres e produtos secundários, que podem causar problemas no motor e equipamentos de injeção de combustível (GALVAN et al., 2013, BORSATO et al., 2014).

O biodiesel é composto majoritariamente por ésteres de ácidos oleicos, linoleicos e linolênicos, cujas insaturações influenciam diretamente na estabilidade oxidativa do biodiesel (GALVAN et al., 2013). O mecanismo geral de auto-oxidação conta com reações radicalares, inicialmente formando peróxidos que irão se decompor a ácidos, aldeídos, dímeros e polímeros. Tais reações ocorrem em três etapas: iniciação, propagação e terminação, cujas reações podem acontecer sequencial ou concomitantemente.

Inicialmente os hidrogênios alílicos dos alquil ésteres são removidos, com auxílio de calor ou de catalisadores, para formar um radical ($R\bullet$) que reage rapidamente com o oxigênio, para formar radicais peróxido ($ROO\bullet$) que são instáveis e atacam o substrato original RH gerando hidroperóxidos de ácidos graxos ($ROOH$) e novos radicais ($R\bullet$). O final da reação se dá quando dois radicais livres se combinam resultando nos produtos de oxidação.

Segundo Pullen e Saeed (2012), em função da natureza radicalar da auto-oxidação do biodiesel, até mesmo pequenas quantidades de compostos com alto grau de saturação podem provocar forte efeito de redução nessa estabilidade a oxidação. A localização e o número de duplas ligações nos alquil-ésteres também afetarão a susceptibilidade ao ataque do oxigênio. Segundo Tang et al. (2010), as velocidades relativas de oxidação do oleato, metil linoleato e do metil linolenato são 1, 41 e 98, respectivamente, em função do número de insaturações em cada cadeia.

Além disso, entre os fatores ambientais que afetam a estabilidade oxidativa do biodiesel tem-se que altas temperaturas associadas a uma exposição ao ar acarretam em altas velocidades de oxidação do biodiesel, entretanto quando há apenas aumento da temperatura ou exposição ao ar o efeito sobre a velocidade de reação é bem menos pronunciado (BORSATO et al., 2014).

Entretanto, apesar da estabilidade oxidativa do biodiesel poder ser melhorada por modificação da composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos, a diminuição do número de insaturações das cadeias pode afetar negativamente a operabilidade do biocombustível a baixas temperaturas (TANG et al., 2010).

A estabilidade oxidativa do biodiesel depende, então, da exposição ao ar (a influência do contato com oxigênio), da estabilidade térmica (a influência da temperatura na ausência de oxigênio) e da estabilidade à estocagem (a influência do tempo de armazenamento)

Nesse contexto, a determinação da estabilidade oxidativa surgiu na tentativa de prever a vida útil dos óleos e gorduras. Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. O método acelerado é o mais empregado pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente, e dentre eles o método Rancimat, que apresenta resultados rápidos, reduzindo o tempo de trabalho e consumo de reagentes é utilizado como método padrão pela legislação que estabelece as análises e parâmetros de conformidade do biodiesel – EN14214 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2003). Existem diversos trabalhos acerca da estabilidade oxidativa, que representa o ponto de inflexão numa curva de resposta de oxidação por tempo (XIN; IMAHARA; SAKA, 2009; BORSATO et al., 2010; CHEN; LUO, 2011; PULLEN; SAEED, 2012).

2.6 Parâmetros cinéticos e termodinâmicos da oxidação do biodiesel

Os efeitos da composição e/ou do meio ambiente sobre reações de oxidação podem ser expressos por meio de relações matemáticas e tem sido aplicada tanto para sistemas alimentares como também para biodiesel. A estabilidade oxidativa do biodiesel é afetada pela alteração da temperatura, assim como a maioria das reações químicas, e esta relação pode ser expressa mais precisamente pelo modelo de Arrhenius. Frequentemente, as reações de oxidação são mais complexas e com um comportamento único, e o modelo adequado deve ser obtido individualmente para cada produto (CHEN et al., 2011; CHEN; LUO, 2011; TAN et al., 2001; XIN et al., 2009). Estas técnicas proporcionam informação importante sobre os parâmetros físico-químicos de análise cinética e a interpretação dos dados obtidos com estes

métodos através de modelos matemáticos e procedimentos de cálculo são bastante úteis (CHAIYO et al., 2012).

O estudo da estabilidade oxidativa em diferentes temperaturas fornece dados sobre a oxidação do biodiesel, que podem ser aplicados ao modelo de Arrhenius, para determinação dos parâmetros relacionados à cinética da reação; ou ao modelo de Eyring para o estado ativado, para determinar os parâmetros termodinâmicos.

Sendo assim, conhecer e determinar o mecanismo de oxidação do biodiesel a partir dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos pode auxiliar as indústrias em termos de diminuição de custos e de tempo para a produção do biodiesel. Muitos trabalhos sobre a estabilidade a oxidação do biodiesel têm sido publicados, entretanto, ainda não existem estudos aprofundados envolvendo a determinação de tais parâmetros e sua relação com a estabilidade de biocombustíveis, ou com as variáveis inerentes ao processo de transesterificação. Dados como a energia de ativação (E_a) e entalpia (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger) e energia livre de Gibb's (ΔG^\ddagger) no estado ativado permitem avaliar a necessidade de adição de antioxidantes, bem como sua eficiência, além de estimar o tempo de estocagem, garantindo a qualidade do produto nas etapas de armazenamento, distribuição e uso (GALVAN et al., 2013).

2.7 Otimização Simplex

Os modelos matemáticos surgiram com a necessidade de se descrever em termos matemáticos ou regras a complexidade dos sistemas que ocorrem na prática. Muitos desses processos práticos são influenciados por mais de um fator e tenta-se buscar uma combinação de fatores que otimize o sistema ou conduza a uma melhor resposta. Porém o sucesso de um método de otimização depende da sua eficácia para encontrar o ótimo corretamente (ANGILELLI, 2015). Os processos de otimização são divididos em etapas, caracterizadas por decisões sobre a função a ser observada, pela determinação dos fatores que influenciam significativamente a resposta e, por fim, pela otimização propriamente dita das variáveis selecionadas (EIRAS; ANDRADE, 1996).

O desenvolvimento de novos produtos, além de considerações técnicas, legais e mercadológicas, requer também processos de otimização que possam buscar melhores condições de processamento e formulação, com alta qualidade e baixo

custo. No decorrer dos anos, vários métodos de otimização foram desenvolvidos (EIRAS; ANDRADE, 1996).

Uma proposta inovadora, conhecida por simplex, foi apresentada por Spendley et al. (1962). O simplex é uma figura regular que se desloca sobre uma superfície, de modo a evitar regiões de resposta não satisfatória. No espaço n-dimensional o simplex é um poliedro com faces planas contendo $n+1$ vértices, onde n é o número de variáveis, contínuas ou discretas, independentes (Figura 3).

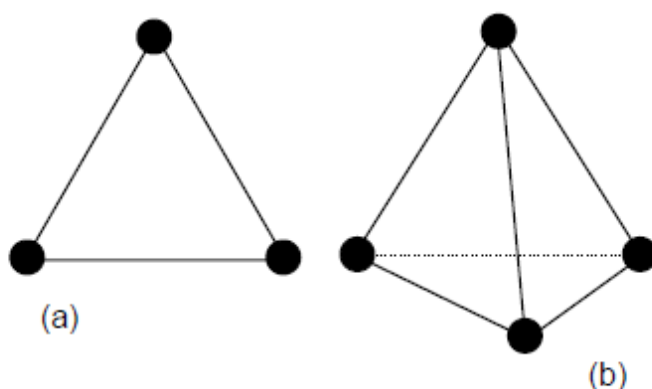


Figura 3. Representação geométrica do espaço experimental no simplex (a) para duas variáveis e (b) para três variáveis.

O método é um procedimento recorrente, que tende a levar o simplex a um valor ótimo através da reflexão de pontos específicos. No simplex supermodificado, a reflexão fica dependente de um fator de expansão β , levando o simplex a contrações ou expansões dependendo da distância que se encontra em relação a uma região ótima. Próximo à região de melhores respostas para os parâmetros avaliados, o simplex tende a se contrair com o objetivo de determinar uma posição mais precisa (BONA et al., 2000).

Este método pode ser aplicado em processos automatizados permitindo, com boa margem de segurança, localizar a região ótima, apesar de não oferecer informações claras com respeito ao comportamento das variáveis (EIRAS; ANDRADE, 1996). A otimização simplex é um procedimento automatizável para planejamentos experimentais sequenciais. Uma vez estabelecidos os parâmetros para a condição inicial, novas sequências experimentais são sugeridas pelo algoritmo. Assim, todos os experimentos podem ser orientados automaticamente em

direção ao ótimo. Uma apresentação detalhada das equações envolvidas no método é apresentada por Bona et al. (2000).

2.8 Delineamento de mistura

Devido à grande variedade de matérias primas e técnicas de produção há variações nas propriedades físico-químicas do biodiesel, assim como na sensibilidade à oxidação. Além disso, uma vez que a maioria dos triacilglicerídeos de óleos vegetais e gorduras animais pode ser transesterificado, surge a possibilidade de se misturar as matérias-primas para produção de biodiesel a fim de se obter um produto final com propriedades e características específicas.

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um ingrediente requer algumas formas particulares de experimentos de mistura. Muitos trabalhos que empregam delineamentos para experimentos com mistura têm seguido os modelos e delineamento de Scheffé (1963) que permitem explorar toda a região experimental. Nestes ensaios, dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são registradas. As respostas dependem, somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (CORNELL, 2002).

Recentemente, Cini et al. (2013), Maia et al. (2011) e Borsato et al. (2014) utilizando o delineamento experimental simplex-centroide, que é um método simplex para otimização de misturas, avaliaram a eficiência de misturas de antioxidantes sintéticos no tempo de estocagem de biodiesel B100 de óleo de soja. Usando o mesmo delineamento experimental, Coppo et al. (2014) determinaram o tempo de estocagem de biodiesel B100 de óleo de soja em mistura com antioxidantes naturais.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Esse trabalho teve por objetivo verificar a influência dos catalisadores inorgânicos homogêneos e heterogêneos na estabilidade oxidativa de biodiesel produzido a partir de mistura de triacilglicerídeos de origem animal e vegetal por meio da determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação.

3.2 Objetivos Específicos

- Aplicar o delineamento de mistura para a otimização multirresposta do rendimento da reação, período de indução (Rancimat) e pontos de névoa e fluidez em função das matérias-primas óleo de soja, sebo comercial, banha suína e gordura de ave.
- Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método acelerado Rancimat.
- Sintetizar catalisadores mistos de óxido de magnésio e bases inorgânicas para a reação transesterificação.
- Determinar os rendimentos de reação, teor de ésteres,
- Determinar a constante de velocidade e energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel obtido.
- Determinar a entalpia e entropia de ativação através da equação da teoria complexo ativado (equação de Eyring).
- Verificar a influência de diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos na obtenção de biodiesel.
- Estimar o tempo de estocagem a 25 °C para os biodiesel obtidos com os diferentes catalisadores.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matérias-primas

As fontes de triacilglicerol utilizadas na transesterificação foram sebo comercial (Crystal Spironelli, Brasil), gordura de ave (Big Frango, Rolândia-PR, Brasil), banha suína (Frimesa, Brasil) e óleo de soja sem adição de antioxidantes (Cooperativa Imcopa, Cambé-PR, Brasil). As matérias-primas foram misturadas nas proporções indicadas pelo delineamento de mistura (subseção 4.2), para serem utilizadas na transesterificação.

4.2. Delineamento de mistura

O delineamento de mistura simplex-centroide foi aplicado para quatro componentes (sebo comercial, gordura de ave, banha suína e óleo de soja), com duas repetições no ponto central e com $2^q - 1$ combinações de misturas sendo q o número de componentes com soma igual a 1 ou 100% (CHEN et al., 1993; CALADO; MONTGOMERY, 2003). Este delineamento experimental foi processado no software STATISTICA (Statsoft, 2009).

Os ensaios foram realizados com as proporções de matérias-primas indicadas na Figura 4:

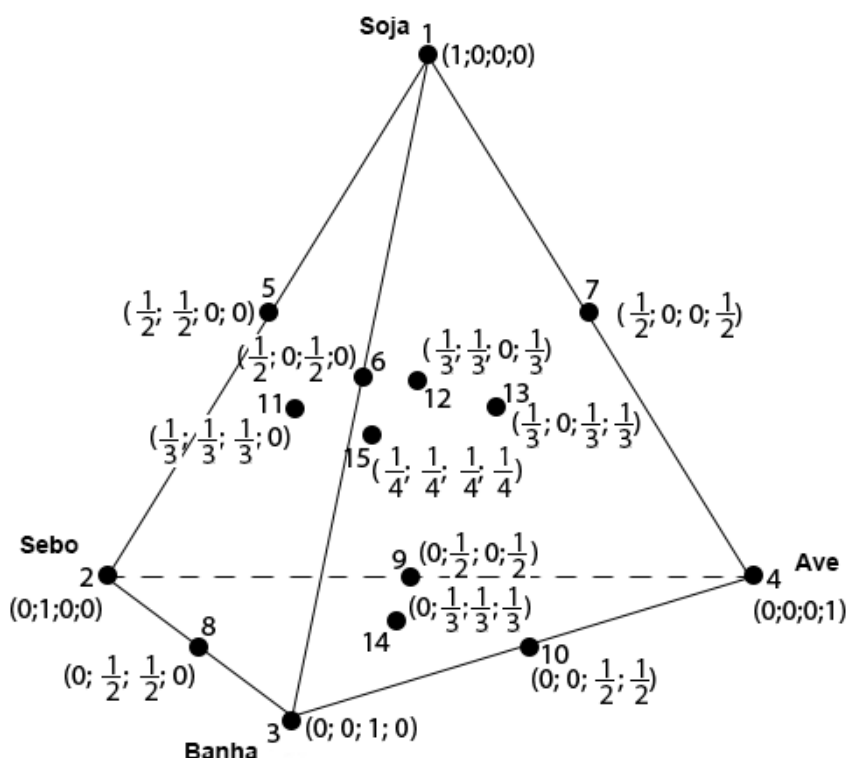


Figura 4. Representação do delineamento simplex-centroide para misturas quaternária, indicando os números (1-15) que representam os ensaios realizados com as proporções indicadas entre parênteses.

Os parâmetros utilizados para a otimização foram rendimento de reação, estabilidade oxidativa e pontos de névoa e de fluidez.

4.3. Catalisadores

4.3.1. Catalisadores homogêneos

Os catalisadores para transesterificação homogênea utilizados foram hidróxido de sódio (F.maia: 97,0%) e metóxido de sódio (Sigma-Aldrich: 95%) na concentração de $15 \text{ mmol } 100\text{g}^{-1}$ matéria-prima.

4.3.2. Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores para transesterificação heterogênea foram preparados por adição de hidróxido de potássio (F.Maia, P.A.) ou de hidróxido de sódio (Anidrol, P.A.) ao óxido de magnésio (Synth, P.A.) na proporção de 20% em peso. As misturas foram homogeneizadas, umedecidas em água destilada, e secas em estufa

a 120 °C por 16 h. Depois de secos, os catalisadores foram calcinados a 500 °C por 5 h e mantidos em embalagens a vácuo até o momento do uso. Também foi utilizado como catalisador o óxido de magnésio apenas seco a 120 °C por 16 h e calcinado a 500 °C por 5 h, sem adição de bases. O material obtido da mistura MgO:KOH foi denominado HetA, e o produzido com MgO:NaOH, HetB. De acordo com testes preliminares, todos os catalisadores heterogêneos foram utilizados na concentração de 4% (m/m) em relação a massa de triacilgliceróis usada como matéria-prima.

4.4. Produção de Biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada por rota metílica com metanol P.A. (Anidrol: 99,8%) e com os catalisadores avaliados, sob agitação, aquecimento a 65 °C por 2 h e refluxo. Após o tempo de reação a fase glicerol foi separada do biodiesel em funil de separação, e nos casos em que apresentou pH acima de 7, foi lavado com solução de ácido acético (F.Maia, P.A.) a 0,01 mol L⁻¹ e com água destilada até atingir pH neutro. O biodiesel foi então desumidificado com sulfato de sódio anidro (Anidrol: 99%) na proporção de 20% em relação a massa de biodiesel, agitando-se por 15 min e filtrando-se para retirada do sal (DIAS et al., 2014).

4.5. Modelo matemático

A função utilizada para o delineamento de mistura foi (Equação 1):

$$Y_k(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < l \leq q} \beta_{ijl} x_i x_j x_l \quad (1)$$

Em que, Y_k representa as funções resposta de rendimento de reação, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa; x_i são as variáveis independentes que correspondem às proporções de óleo de soja, sebo comercial, banha e gordura de ave na mistura; e β são os parâmetros das variáveis.

4.6. Simplex Supermodificado

Uma segunda etapa de otimização da mistura foi realizada pelo método simplex supermodificado, aplicando-se o modelo proposto por Bona et al. (2000)

onde as equações obtidas pelo delineamento de mistura tiveram os termos não-significativos suprimidos, e foram aplicadas de modo a atingir maior aproximação de valores alvo para os parâmetros avaliados.

As equações obtidas no *Statistica*, para as quatro respostas representadas por Y_1 – rendimento, Y_2 – ponto de névoa, Y_3 – ponto de fluidez, e Y_4 – estabilidade oxidativa, contendo todos os termos, foram inseridas nas planilhas contendo as operações matemáticas necessárias à otimização simplex e que são descritas por Bona et al. (2000). Ao se aplicar as proporções sugeridas pelos cálculos matriciais às equações, as respostas de rendimento de reação, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa são obtidas. Essa otimização visou valores alvo para ponto de névoa e fluidez, e maximização de rendimento e estabilidade oxidativa, e as respostas de cada etapa da otimização foram codificadas e avaliadas por meio da função de desejabilidade de Derringer, representada por uma média geométrica dos quatro valores obtidos (DERRINGER; SUICH, 1980). Nesse sistema, o conjunto de proporções que apresenta a menor desejabilidade é substituído por um novo conjunto de valores gerados pelo simplex, que é novamente aplicado às equações Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 . As novas respostas são convertidas em desejabilidade e o processo se repete. A sequência de etapas é reiterada até que os valores sugeridos pelo algoritmo atinjam os valores alvos ou se estabilizem nos seus máximos.

4.7. Teor de ésteres por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os teores de éster no biodiesel foram obtidos com base na metodologia aplicada por Gelbard et al. (1995), na qual é utilizada a área integrada relativa do pico referente aos hidrogênios do grupamento metoxila ($\text{CH}_3\text{OCO}-$) – com deslocamento químico em 3,7 ppm; e a área integrada relativa dos hidrogênios metilênicos alfa-carbonílicos ($-\text{OCOCH}_2-$) – com deslocamento químico em 2,3 ppm. É possível estimar a taxa de conversão da reação de transesterificação a partir da razão das respectivas áreas multiplicada por um fator de 2/3, representando a multiplicidade dos hidrogênios. Dessa forma a taxa de éster pode ser determinada a partir da Equação 2 representada a seguir:

$$\text{Teor de éster} = \frac{2A_1}{3A_2} \times 100\%$$

(2)

Em que A_1 é a área integrada do pico referente ao próton do grupo metoxila e A_2 representa a área integrada do pico referente ao próton metilênico alfa-carbônico.

Os dados espectrais para esta determinação foram registrados em espectrômetro de RMN (Bruker®, modelo *Avance III*), operando em 400 MHz para ^1H , à temperatura ambiente. As amostras foram analisadas com concentração em 10% de gordura em 0,7 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3), em sonda multinuclear de 5 mm com detecção direta. O espectro foi obtido com 64 scans, tempo de aquisição de 4,1 s, intervalo de relaxação de 1,0 s, e pulso de excitação de 30° .

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear localizado no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia (Espec – UEL).

4.8. Rendimento de reação

O rendimento, em porcentagem, foi determinado de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação, levando-se em consideração a massa de biodiesel obtida e das matérias-primas utilizadas, tendo como base de cálculo a massa molar do ácido oleico (Equação 3).

$$\eta = \frac{m_1 W_1}{m_2 3W_2} \times 100 \quad (3)$$

Em que η é o rendimento em %, m_1 , a massa experimental do biodiesel, m_2 a massa do matéria-prima, W_1 a massa molar do triglicerídeo do ácido oleico e W_2 a massa molar do metil oleato.

4.9. Pontos de névoa e de fluidez

Os testes de ponto de névoa e de fluidez foram realizados em conformidade com a norma ASTM D2500-05 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005).

Para a determinação do ponto de névoa, um tubo com uma amostra de biodiesel de aproximadamente 2 mL foi colocado em um banho de gelo e sal, cuja temperatura foi mantida em -10°C . Um termômetro colocado dentro do tubo foi

utilizado para monitorar a temperatura em que a amostra apresentasse os primeiros flocos de material sólido.

Para a determinação do ponto de fluidez o procedimento foi similar, sendo que a temperatura anotada foi aquela em que a amostra deixou de fluir.

4.10. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método acelerado, de acordo com a norma EN 14112 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2003), utilizando-se o equipamento Rancimat (Marca: Metrohm, Suíça; Modelo: 873).

Para o teste foram pesados aproximadamente 3 g de cada amostra de biodiesel, diretamente no tubo do equipamento. Neste método as amostras são aquecidas enquanto ar é borbulhado no interior do tubo. Os produtos voláteis de oxidação são recolhidos em um recipiente contendo 60 mL de água deionizada e a variação de condutividade no meio é monitorada em função do tempo.

As temperaturas de análise foram 110, 115, 120, 125 e 130 °C, e os dados de condutividade elétrica em função do tempo, e o período de indução (PI) em horas, foram coletados por meio do software do próprio equipamento.

4.11. Difração de raios-x dos catalisadores heterogêneos

A composição cristalina dos catalisadores heterogêneos sintetizados foram obtidas por meio de difração de raios X (DRX), realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica conhecida como θ -2 θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA.

Os catalisadores HetA e HetB foram analisados durante os tratamentos térmicos da síntese, a fim de se avaliar as transformações de fases cristalinas que acontecem durante o processo de obtenção. Para realizar estas medidas com aquecimento foi utilizado um "sample stage" (Anton Paar HTK-1200N Oven) que possibilitou o controle da temperatura das amostras. As temperaturas de medida foram: 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C, sendo que em 500 °C foram realizadas

medidas de hora em hora até 5 horas. O aquecimento foi de 6 °C/min. Para essas medidas o intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 10 a 90° com passo angular de 0,0394° e o tempo de contagem por ponto foi de 18,9 s.

O segundo teste foi realizado nos catalisadores produzidos em maior escala, avaliando-se apenas a composição final dos materiais. O intervalo de varredura 2θ utilizado nesta análise foi de 10 a 90 ° com passo angular de 0,05 °. O tempo de contagem por ponto foi de 2,0 s.

4.12. Composição dos ácidos graxos da matérias-primas por cromatografia

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em um cromatógrafo a gás da marca Thermo, modelo trace ultra 3300, equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar de sílica fundida CP - 7420 (Select FAME, 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de cianopropil/polisiloxano). O fluxo de H_2 (gás de arraste) foi de 1,2 mL min^{-1} , com 30 mL min^{-1} de N_2 (*make up*); e 35 e 300 mL min^{-1} , para o H_2 e ar sintético, respectivamente, para a chama do detector. O volume injetado foi de 2,0 μL , utilizando *split* 1:80, sendo as temperaturas do injetor 200 °C e do detector 240 °C. A rampa foi programada com a temperatura inicial da coluna a 165 °C durante 7,0 min, elevada a 185 °C a uma taxa de 4,0 °C min^{-1} , mantida por 4,67 min, foi elevada novamente a 235 °C em uma taxa de 6,0 °C min^{-1} e mantida por 5,0 min, totalizando 30,0 min de corrida cromatográfica. Os tempos de retenção dos analitos e as porcentagens de área dos picos correspondentes foram obtidos usando integração pelo Software Chromquest versão 5.0.

A quantificação relativa de cada éster metílico de ácidos graxos foi realizada usando padronização interna com o metil éster do ácido tricosanóico (23:0), da marca SIGMA (USA), e os cálculos realizados segundo método de Joseph e Ackman (1992).

4.13. Determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação

Os dados da condutividade elétrica (Λ) em relação ao tempo (t), fornecidos pelo Rancimat, a cada temperatura de ensaio, foram ajustados considerando-se a cinética de velocidade da reação de primeira ordem e as constantes de velocidade foram determinadas de acordo com o trabalho de Tan et al. (2001), pela Equação 4.

$$\ln \Lambda_0 = k(t_f - t_i) + \ln \Lambda \quad (4)$$

Em que Λ é a condutividade no tempo t , Λ_0 é a condutividade inicial, t_i e t_f correspondem aos tempos inicial e final, respectivamente.

A energia de ativação foi calculada através da equação de Arrhenius (Equação 5):

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Em que k é a constante de velocidade (h^{-1}), A é o fator pré-exponencial (h^{-1}), E_a representa a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante do gás ideal ($8.31447 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

A entalpia (ΔH^\ddagger) e a entropia (ΔS^\ddagger) foram obtidas por meio da equação de Eyring aplicada à teoria do complexo ativado (Equação 6).

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \left[\ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \right] - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h a constante de Planck ($6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$), ΔH^\ddagger a entalpia de ativação (kJ mol^{-1}) e ΔS^\ddagger a entropia de ativação ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Delineamento de mistura

Para produzir uma mistura ótima de matérias-primas para produção de biodiesel, foram escolhidas as gorduras de ave, sebo comercial, banha suína e óleo de soja. O intuito de se utilizar vários tipos de fontes de triacilgliceróis visa o aproveitamento das propriedades mais vantajosas de cada uma delas, sem grandes prejuízos em função das suas desvantagens. Outro fator que justifica misturas com mais componentes é a diversificação das fontes de triacilgliceróis, que gera uma maior absorção de materiais que não seriam aproveitados por outros setores industriais.

A partir destas quatro gorduras de estudo, foram realizadas reações de transesterificação de acordo com o delineamento de mistura simplex centroide descrito no item materiais e métodos. A Tabela 1 apresenta as respostas de rendimento de reação, estabilidade oxidativa a 110 °C, ponto de névoa e ponto de fluidez obtidas para cada combinação de matérias-primas do delineamento experimental.

Tabela 1. Rendimento de reação, ponto de névoa (PN), ponto de fluidez (PF) e período de indução a 110 °C (PI) para os ensaios do delineamento experimental.

Ensaio	Mistura*	Rendimento (%)	PN (°C)	PF (°C)	PI (h)
1	(1,0,0,0)	98,63	3,0	-3,0	2,55
2	(0,1,0,0)	96,04	17,5	14,0	5,53
3	(0,0,1,0)	98,75	11,0	7,0	0,61
4	(0,0,0,1)	90,75	9,0	3,0	6,67
5	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0,0)	97,88	14,5	9,0	3,60
6	($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$,0)	97,63	4,0	1,0	3,23
7	($\frac{1}{2}$,0,0, $\frac{1}{2}$)	92,27	5,0	0,0	6,38
8	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0)	98,42	13,0	8,0	1,29
9	(0, $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$)	96,32	14,0	9,0	8,96
10	(0,0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	93,38	15,0	6,0	8,76
11	($\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$,0)	98,24	10,7	6,3	3,59
12	($\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$,0, $\frac{1}{3}$)	95,64	11,0	3,0	4,88
13	($\frac{1}{3}$,0, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$)	96,63	7,3	1,3	5,69
14	(0, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$)	95,31	11,0	6,3	6,03
15	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)**	95,06	9,3	4,0	6,00

*proporções de mistura (óleo de soja, sebo comercial, banha suína e gordura de ave).

**média da triplicata do ponto central.

A partir dos dados obtidos é possível observar que os ensaios 1, 2, 3, 5, 6, 8, 11, 12 e 13, apesar de terem altos rendimentos de reação, apresentaram períodos de indução abaixo de 6 horas, que é o valor mínimo estabelecido pela EN14214 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2003). O ensaio 4, contendo apenas gordura de ave, apresentou respostas satisfatórias para ponto de névoa, ponto de fluidez e período de indução, mas foi a mistura com o rendimento da reação mais baixo. Por sua vez, os ensaios 9 e 10 apresentaram períodos de indução superiores às 6 horas determinadas na legislação, no entanto ambos têm pontos de névoa e de fluidez indesejáveis, uma vez que indica que em torno de 15 °C se iniciaria a solidificação dos dois biocombustíveis e a 9 °C e 6 °C, respectivamente, o biodiesel deixaria de fluir, provocando entupimento dos bicos injetores e de outras partes do motor. A formulação com as melhores características de desempenho foi a apresentada no ensaio 7 (mistura composta por 50% de óleo

de soja e 50% de gordura de ave), com rendimento de 92,27%, ponto de névoa igual a 5 °C, ponto de fluidez em 0 °C e PI de 6,38 h.

A otimização usando o delineamento de mistura simplex-centroide teve como objetivo formular uma mistura de matérias-primas que levariam à produção de biodiesel com alto rendimento de reação, período de indução de acordo com a EN 14214 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2003), e sem comprometer os pontos de névoa e ponto de fluidez.

Os modelos gerados pelo ajuste dos dados experimentais, por meio do aplicativo Statistica, são apresentados a seguir (Equação 7-10). As equações são apresentadas apenas com os termos significativos em nível de 5%, para as respostas rendimento de reação (Y_1), ponto de névoa (Y_2), ponto de fluidez (Y_3) e estabilidade oxidativa (Y_4).

$$Y_1 = 98,48x_1 + 96,71x_2 + 98,45x_3 + 90,30x_4 - 7,12x_1x_4 + 12,45x_2x_4 - 49,43x_2x_3x_4 \quad (7)$$

$$Y_2 = 2,62x_1 + 17,40x_2 + 10,50x_3 + 9,00x_4 + 17,54x_1x_2 - 10,66x_1x_3 + 21,00x_3x_4 - 116,39x_1x_2x_4 + 67,21x_1x_3x_4 - 97,76x_2x_3x_4 \quad (8)$$

$$Y_3 = -3,09x_1 + 14,06x_2 + 6,96x_3 + 3,10x_4 + 14,44x_1x_2 - 3,27x_1x_3 - 9,67x_2x_3 + 3,46x_1x_4 - 125,96x_1x_2x_4 + 26,99x_1x_3x_4 - 19,51x_2x_3x_4 \quad (9)$$

$$Y_4 = 3,45x_1 + 4,73x_2 + 0,63x_3 + 7,18x_4 + 9,95x_2x_4 + 16,96x_3x_4 \quad (10)$$

A análise de variância indicou que as equações propostas foram significativas com coeficiente de determinação (R^2) médio de 0,93 e o parâmetro de significância estatística (p) variando de $1,00 \times 10^{-6}$ a $4,98 \times 10^{-4}$. Além disso, para todos os casos estudados, o desvio de regressão se mostrou não significativo, com valor médio de 0,48, indicando que os modelos podem ser utilizadas para fins preditivos.

Os modelos representados pelas Equações 7-10 foram otimizadas aplicando o método simplex supermodificado (BONA et al., 2001) utilizando valores alvo para os pontos de névoa (0 °C) e de fluidez (5 °C) e maximizando o rendimento de reação e a estabilidade oxidativa. A formulação obtida pelo simplex foi aplicada novamente ao Statistica a fim de obter a confirmação das respostas da mistura ótima para cada variável de estudo. Esta formulação ótima pode ser observada na Figura 5 e apresenta em sua composição 32% de óleo de soja, 12% sebo comercial, 6% de

banha suína e 50% de gordura de ave. É possível notar que os resultados previstos para a mistura otimizada são melhores que aqueles obtidos com o ensaio 7 do delineamento.

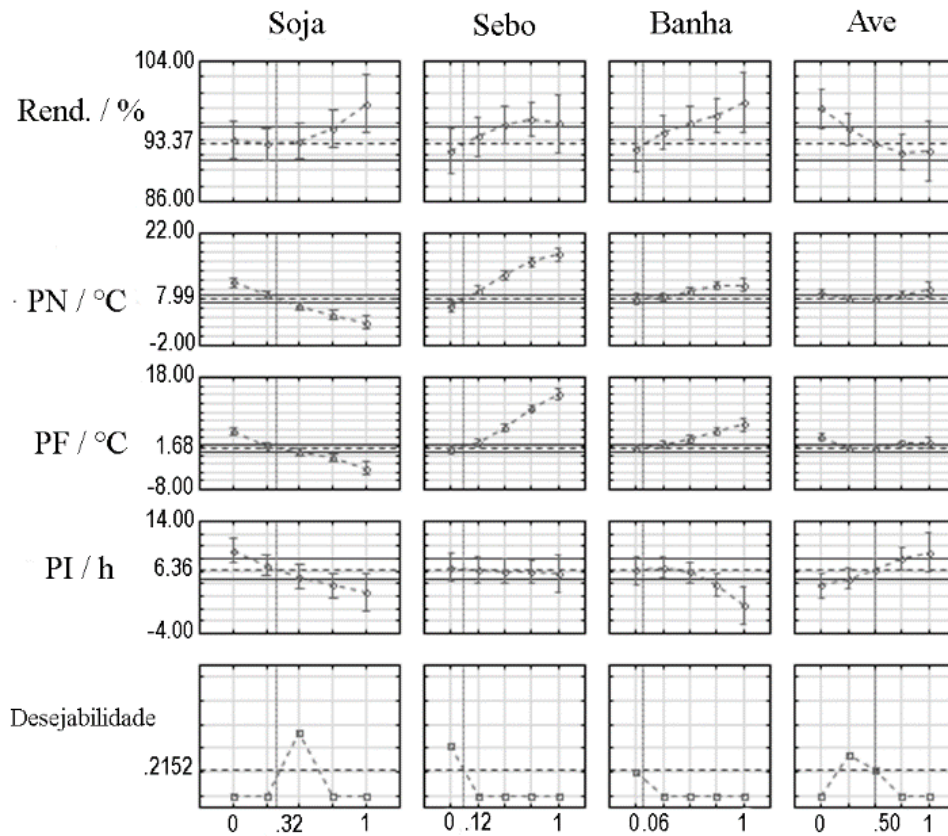


Figura 5. Otimização multiresposta para os quatro parâmetros avaliados.

A etapa de otimização de mistura para a matéria-prima foi realizada utilizando-se o metóxido de sódio como catalisador. Este catalisador de sistema homogêneo é tradicionalmente o mais utilizado para obtenção de biodiesel, tanto para fins de pesquisa quanto comerciais, por resultar em transesterificações com altos índices de rendimento em teor de éster.

Foram conduzidas outras transesterificações com a mistura de matérias-primas, desta vez utilizando outros catalisadores, a fim de se avaliar qual o grau de influência da escolha do catalisador na obtenção de biodiesel a partir da mistura otimizada. Os catalisadores escolhidos para esse estudo foram o hidróxido de sódio, o óxido de magnésio, e dois materiais produzidos a partir de óxido de magnésio com bases de metais alcalinos.

5.2. Obtenção dos catalisadores heterogêneos.

Os catalisadores heterogêneos utilizados para esse estudo, previamente denominados de HetA (MgO:KOH) e HetB (MgO:NaOH), foram obtidos com base no método descrito por Ilgen e Akin (2009). Um estudo detalhado sobre o tratamento térmico utilizado para produção dos catalisadores foi realizado fazendo-se medidas da difração de raios-x das amostras durante o processo de calcinação. As amostras foram apenas secas em estufa, a temperatura de 25 °C e aquecidas no próprio forno do difratômetro com leituras periódicas de difração de raios X, para se avaliar as variações de fases cristalinas no material.

A composição das amostras para cada temperatura de teste, obtidas a partir de comparação com o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e são apresentadas nas Figuras 6 e 7, onde é possível observar que para o catalisador HetA ocorre a formação do bicarbonato em 400°C enquanto no HetB tem-se o início da formação da fase carbonato na temperatura de 300 °C. O hidrogenocarbonato e carbonato observados nos catalisadores HetA e HetB são produtos da reação entre as bases adicionadas ao óxido de magnésio, com o dióxido de carbono presente no ar.

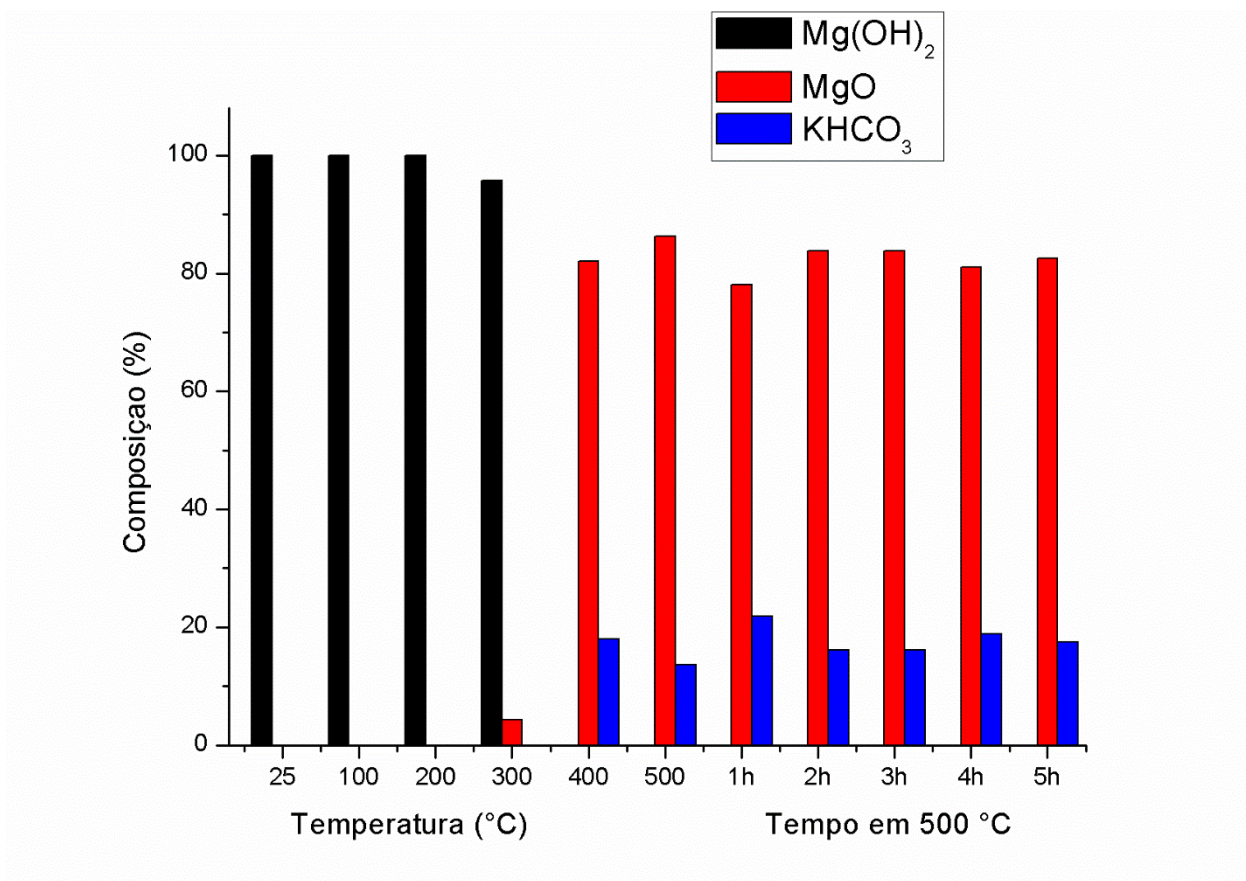


Figura 5. Fases cristalinas do catalisador HetA em diferentes temperaturas de calcinação.

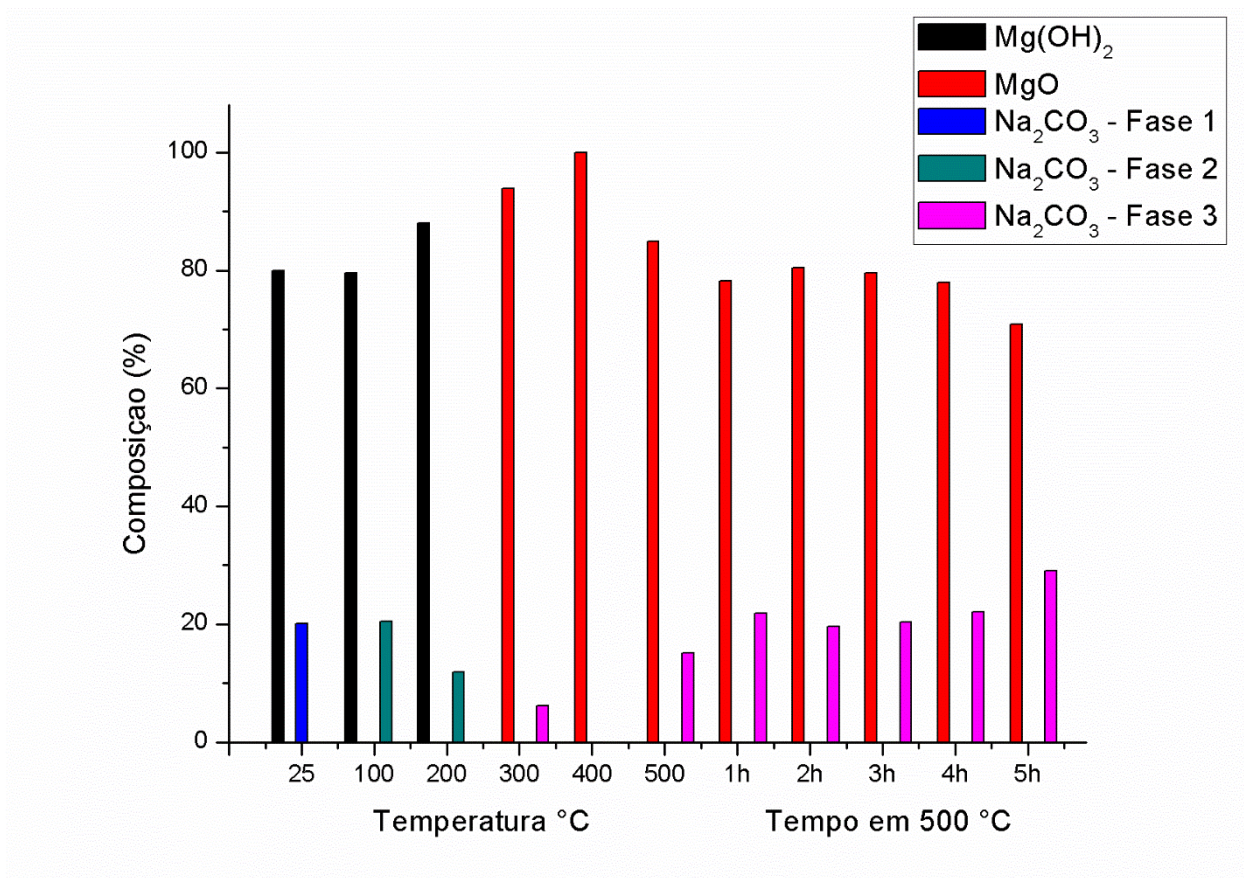


Figura 7. Fases cristalinas do catalisador HetB em diferentes temperaturas de calcinação.

Na Figura 6 são apresentadas as composições em fases cristalinas do catalisador HetA em cada temperatura de aquecimento do tratamento térmico. É possível observar que o catalisador HetA apresenta apenas uma fase de hidrogenocarbonato produzida em 400 °C, que se mantém até o final do tratamento. A fase Mg(OH)₂ presente até os 300 °C é resultado da reação do óxido de magnésio com a água utilizada para homogeneização dos reagentes durante a etapa de mistura.

No catalisador HetB (Figura 7), são observadas 3 diferentes fases cristalinas de carbonato de sódio. A primeira fase, denominada Fase 1, presente na amostra a temperatura ambiente após a secagem em estufa, uma Fase 2, presente entre 100 e 200 °C, e por fim, uma terceira fase (Fase 3), presente em 300 °C e em 500 °C. Os parâmetros de cela unitária e os sistemas cristalinos de cada fase são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros da cela unitária (comprimentos a, b e c; e os ângulos α , β e γ), volumes de cela e sistema cristalino das 3 fases observadas para o carbonato de sódio durante a produção do catalisador HetB.

	Fase 1	Fase 2	Fase 3
a (Å)	10,77	8,89	5,22
b (Å)	5,24	5,24	5,22
c (Å)	6,45	6,05	6,53
α	90°	90°	90°
β	90°	101,2°	90°
γ	90°	90°	120°
Volume (10^6 pm^3)	363,92	257,58	153,68
Sistema cristalino	ortorrômbico	monoclínico	hexagonal

Como é possível observar na Tabela 2, ao aumentar a temperatura de aquecimento do forno, as fases mudam de sistema cristalino até alcançarem um sistema mais compacto, ou seja, com menor volume de cela. Este sistema mais compacto pode favorecer a estabilidade do sólido formado indicando que 500 °C é a melhor temperatura de calcinação também para este catalisador HetB. Um sistema sólido mais estável contribui para uma menor solubilidade do catalisador, e assim, permite a ação exclusivamente heterogênea do catalisador.

A partir das Figuras 6 e 7, é possível observar que os hidróxidos adicionados na formulação inicial, e posteriormente convertidos a hidrogenocarbonato e carbonato durante o processo de calcinação, foram os responsáveis pelos sítios básicos catalisadores necessários para a reação de transesterificação.

Na Figura 8 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores HetA e HetB produzidos em maior quantidade para aplicação nas rações de transesterificação.

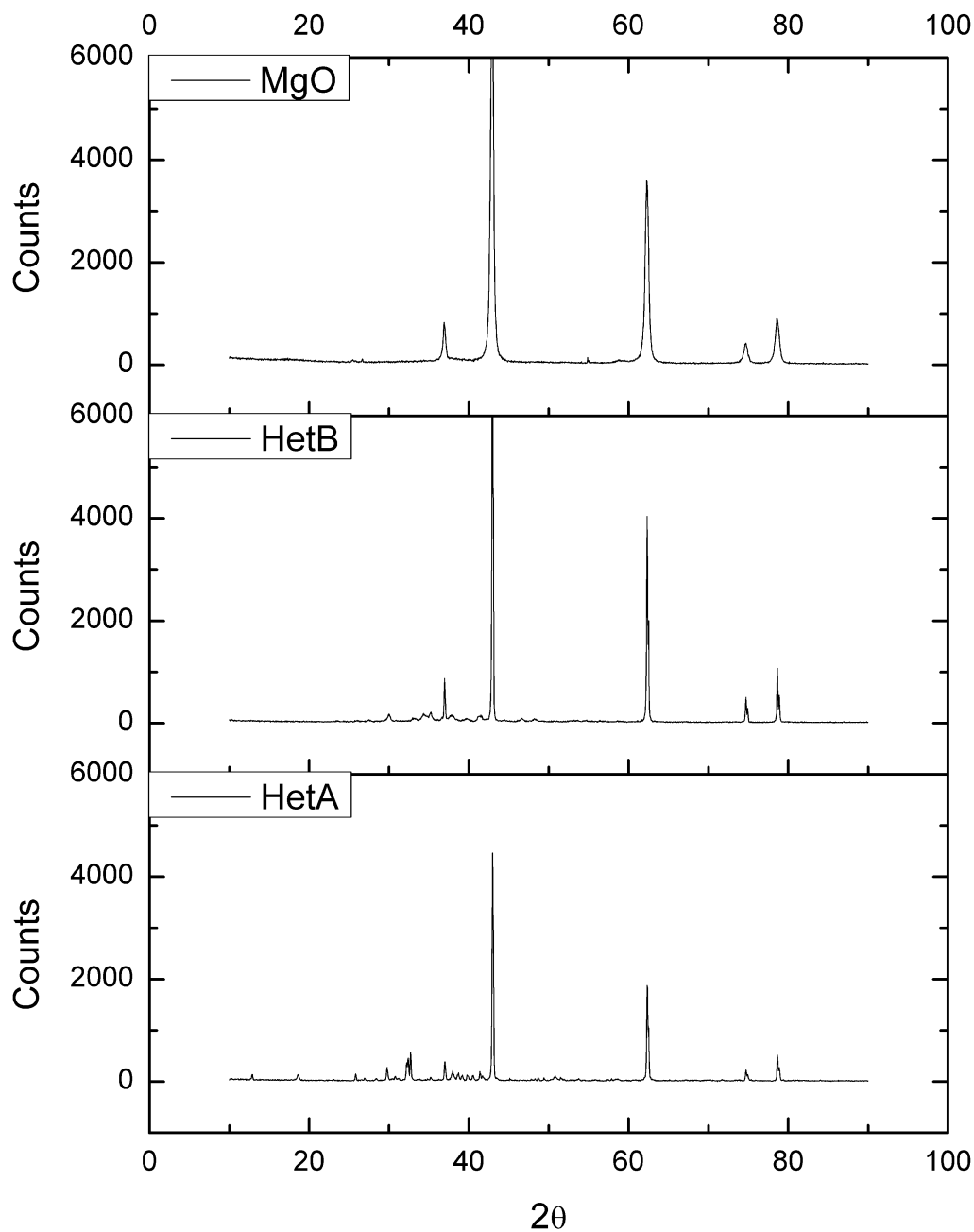


Figura 8. Difratoogramas de Raios X dos catalisadores produzidos a partir do óxido de magnésio.

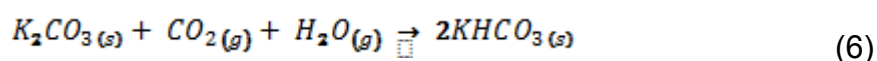
As concentrações de cada fase foram determinadas e estão apresentadas na Tabela 3. É possível observar que os hidróxidos adicionados na formulação inicial foram convertidos a carbonatos durante o processo de calcinação. O catalisador HetA apresentou na sua estrutura final óxido de magnésio, carbonato de potássio

hidratado e hidróxido de magnésio. Esta composição é semelhante ao apresentado por Ilgen e Akin (2009), que observaram uma maior formação da fase carbonato quando se produziu o catalisador utilizando 20% em massa de hidróxido de potássio. O catalisador HetB (Tabela 3) apresentou na sua estrutura final apenas óxido de magnésio e carbonato de sódio. Nos dois casos o óxido de magnésio se manteve como maior constituinte, ficando em torno de 70 % na composição final. Os 30% restantes compreendem as fases contendo os sítios básicos formados durante a síntese dos compostos.

Tabela 3. Composição em massa das fases encontradas nos catalisadores.

HetA		HetB	
Composto	%	Composto	%
MgO	69,8	MgO	67,3
Mg(OH) ₂	8,1	Na ₂ (CO ₃)	32,7
K ₂ (CO ₃)(H ₂ O) _{1.5}	22,1		

A síntese dos catalisadores nesta última etapa foi realizada com calcinação em mufla comum, ambiente diferente do forno do difratômetro em que os testes de aquecimento foram realizados. Como resultado desta diferença, no catalisador HetA há a ausência da fase hidrogenocarbonato de potássio e a presença de uma fase cristalina composta por carbonato de potássio hidratado. Ambas as fases são alcalinas, porém a diferença de disponibilidade de CO₂ em cada um dos casos pode ter contribuído para essa diferença entre os dois resultados finais. De acordo com Shriver e Atkins (2008), carbonato de potássio em meio com disponibilidade de CO₂ e água leva a formação de hidrogenocarbonato por meio da reação (equação 6):



Como o forno do difratômetro é mais isolado e de menor volume que uma mufla de laboratório, a água perdida nos primeiros estágios de aquecimento não se dissipa e contribui para a formação de hidrogenocarbonato.

O catalisador HetB não apresenta essa diferença pois o menor raio e maior densidade de carga do cátion Na^+ torna seu hidrogenocarbonato menos estável que o sal equivalente de potássio. Via de regra, cátions maiores e com densidade de carga menor estabilizam melhor ânions maiores e de menor carga (Shriver; Atkins, 2008).

5.3. Produção de biodiesel com diferentes catalisadores

A mistura de matérias primas otimizada (Figura 4) contendo 32% de óleo de soja, 12% sebo comercial, 6% de banha suína e 50% de gordura de ave, foi então transesterificada com os catalisadores homogêneos metóxido de sódio e hidróxido de sódio, e com os catalisadores heterogêneos HetA, HetB e óxido de magnésio. Os catalisadores homogêneos utilizados nesse estudo são os mais tradicionalmente aplicados na produção de biodiesel sendo, portanto, bastante interessantes para fins comparativos frente aos catalisadores heterogêneos sintetizados. O MgO apenas seco e calcinado foi utilizado para avaliar se os catalisadores HetA e HetB apresentariam melhorias nas propriedades catalíticas em relação ao óxido puro.

Todas as transesterificações foram realizadas nas condições comumente aplicadas aos processos homogêneos básicos, em que a temperatura não é superior a 70 °C e não é necessário utilizar reator de alta pressão. Tais condições de reação são mais brandas que as normalmente envolvidas na transesterificação via catálise heterogênea, sendo de grande interesse e maior viabilidade para aplicações industriais. Nas condições de reação utilizadas, o óxido de magnésio não foi capaz de transesterificar a matéria-prima, ou seja, as etapas de adição da base e calcinação são fundamentais para a criação dos sítios responsáveis pela catálise da reação.

Os teores de éster dos biodiesel produzidos com os catalisadores, homogêneos e heterogêneos, foram obtidos por RMN, cujos espectros são apresentados nas Figuras 9 – 12.

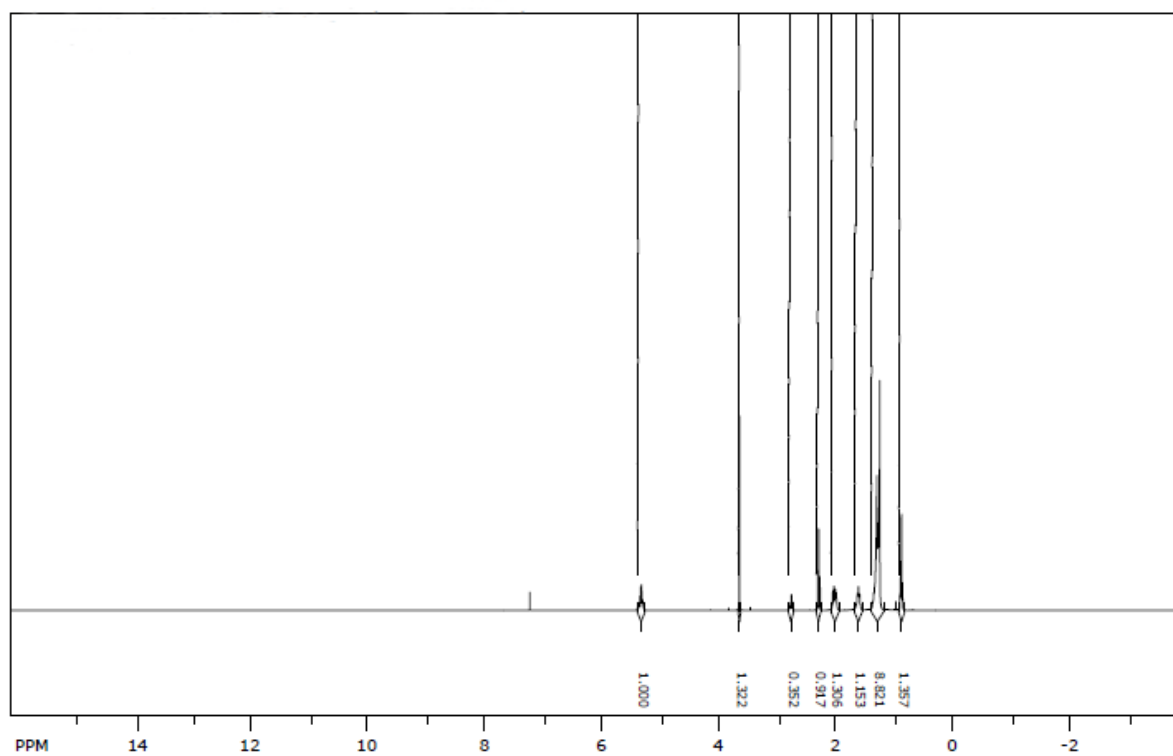


Figura 9. RMN de ^1H do biodiesel produzido com metóxido de sódio.

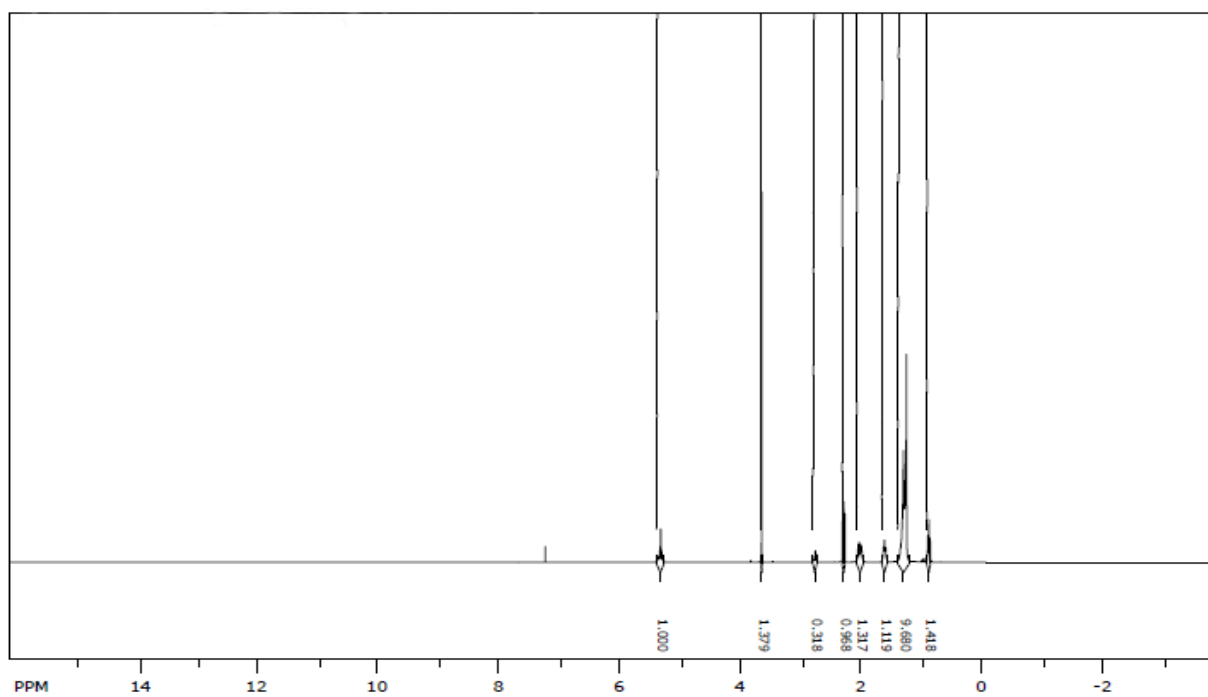


Figura 10. RMN de ^1H do biodiesel produzido com hidróxido de sódio

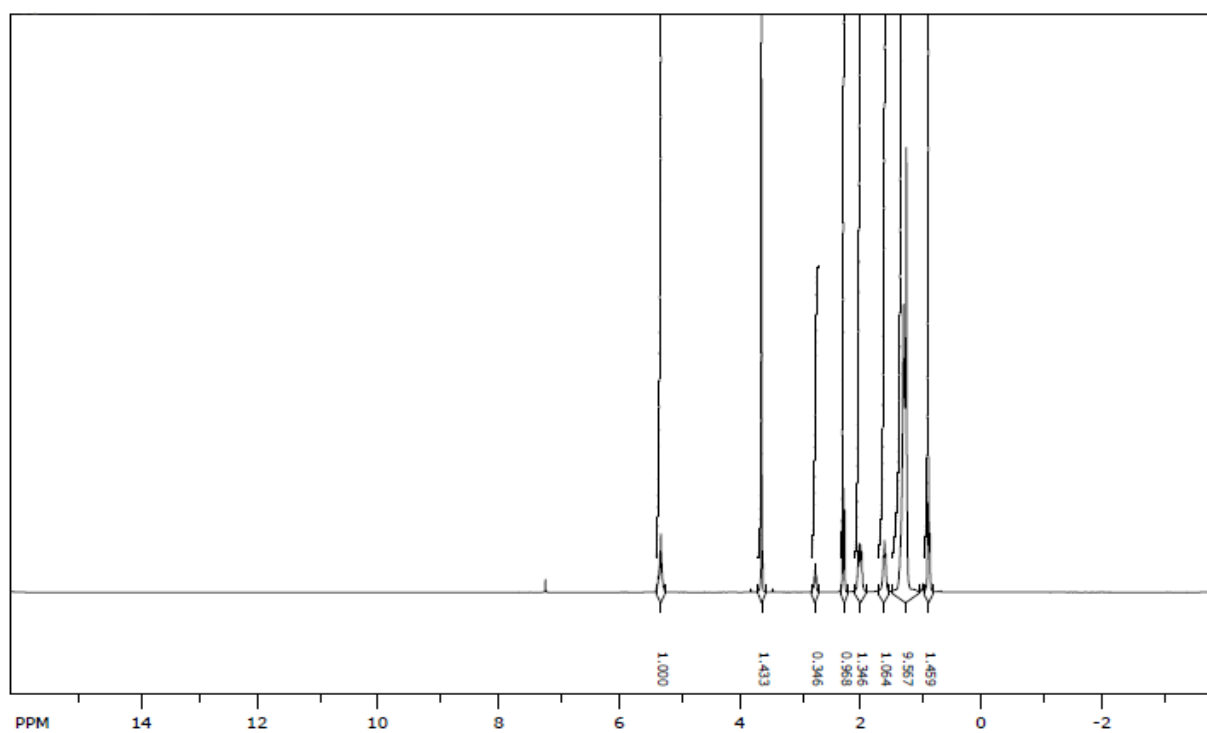


Figura 11. RMN de ^1H do biodiesel produzido com HetA.

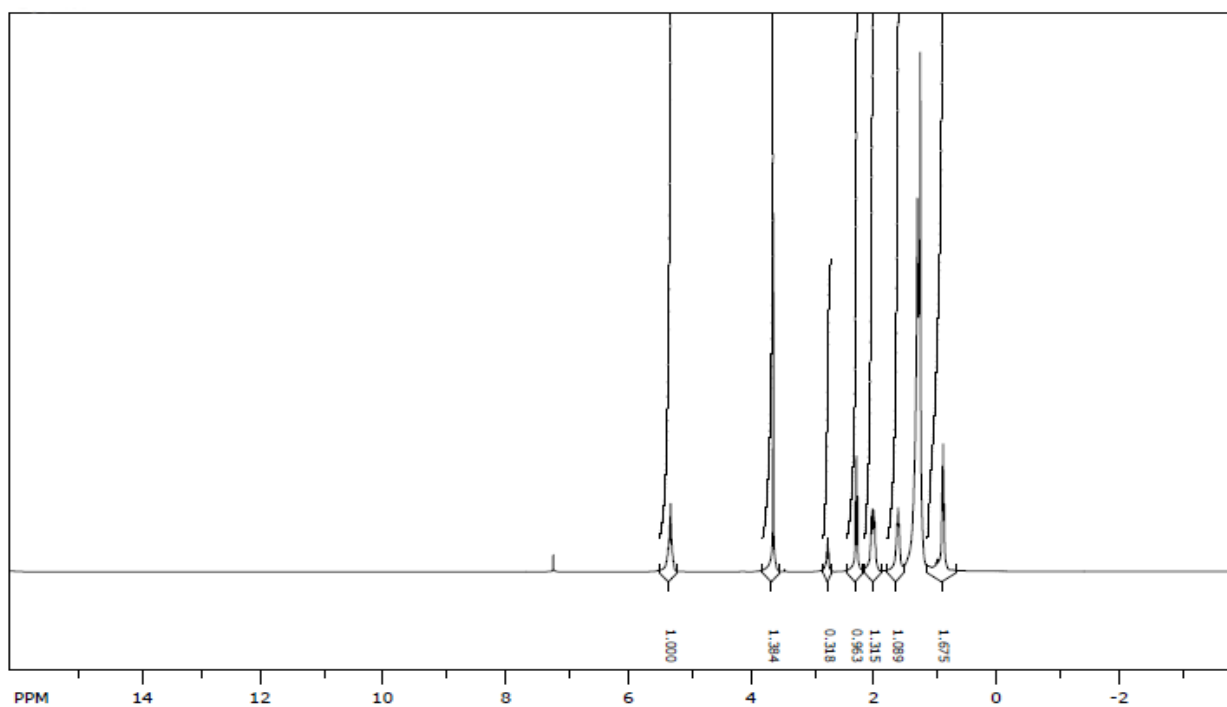


Figura 12. RMN de ^1H do biodiesel produzido com HetB.

A quantificação de éster nas amostras foi realizada a partir da razão entre as áreas integradas dos picos localizados em 3,7 e em 2,3 ppm, de acordo com a

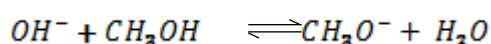
Equação 2, descrita no item 4.7. Os teores de éster obtidos para as amostras de biodiesel são apresentados na Tabela 4 juntamente com os pontos de névoa e fluidez, estabilidade oxidativa, teor de éster e rendimento de reação.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos dos biodiesel obtidos com cada catalisador.

	NaOH	NaOCH ₃	HetA	HetB
Rendimento (%)	90,68	97,56	99,22	92,67
Teor de éster (%)	94,9	96,0	98,7	95,0
Ponto de névoa (°C)	8,0	6,5	6,0	6,0
Ponto de fluidez (°C)	0,5	2,0	2,0	2,0
PI a 110 °C (h)	6,10	8,98	11,57	6,20

Um alto rendimento de reação é de grande interesse econômico, ainda mais quando se faz uso de mistura de matéria-prima onde há substituição parcial do óleo de soja por gorduras animais. Neste ponto observamos que o catalisador HetA apresentou o maior rendimento de reação, que pode ser atribuído ao fato de não necessitar de purificação, neutralização e secagem do produto, que são as etapas onde há maior perda de volume de biocombustível, como acontece quando se utiliza o catalisador homogêneo metóxido de sódio.

Entre todos os catalisadores avaliados o hidróxido de sódio homogêneo apresentou o rendimento de reação mais baixo, que está de acordo com a literatura (LOBO et al., 2009). É conhecido que o processo de catálise homogênea com hidróxido de sódio em meio metanólico apresenta o equilíbrio indicado pela Equação 11 (SCHUCHARDT et al., 1998):

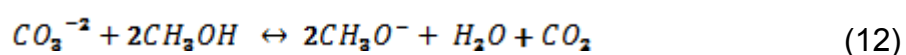


(11)

Devido a esse equilíbrio há formação de íon metóxido que é o responsável pelo ataque nucleofílico à carboxila do triacilglicerol. Entretanto verifica-se também a presença, ainda que mínima, de água que leva à formação de outros subprodutos, como ácidos graxos livres e sabão, diminuindo o teor de éster do biocombustível produzido como mostrado na Tabela 5. Além dos valores de rendimento de reação,

os teores de éster dos biocombustíveis produzidos evidenciam o melhor desempenho do catalisador HetA para produção de biodiesel.

O biodiesel produzido com HetB apresentou pH básico próximo de 10, exigindo as etapas de purificação descritas anteriormente, que reduzem o rendimento de reação. Esse valor de pH elevado mostra que houve lixiviação de carbonato de sódio para o meio reacional, e que a filtração não foi suficiente para separar todo o catalisador do biodiesel produzido. A porção de carbonato de sódio lixiviada para a fase metanólica pode estar apresentando comportamento semelhante ao hidróxido de sódio homogêneo e dessa forma, estar promovendo formação de água, ainda que em baixas concentrações, resultando em subprodutos indesejáveis da reação (Equação 12). Sendo assim, o mecanismo de transesterificação com o catalisador HetB não pode ser considerado totalmente heterogêneo o que compromete as vantagens associadas a sua aplicação.



Todas as amostras produzidas com a mistura de matérias-primas proposta apresentaram valor de período de indução maior que as 6 h estabelecidas pela legislação, indicando que os biocombustíveis obtidos dispensam a adição de antioxidantes para manter a qualidade durante a distribuição estocagem e uso nos veículos.

Os elevados valores de período de indução encontrados neste estudo podem ser atribuídos aos tipos de triacilgliceróis presentes em cada matéria-prima. Os teores de saturações e insaturações para o óleo de soja estão em torno de 14 e 84%, respectivamente (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006; PUPA, 2004), sendo que a alta proporção de componentes insaturados implica em menor estabilidade oxidativa, com valores geralmente abaixo do estabelecido pela EN 14214 (MAIA et al., 2011; BORSATO et al., 2014; ORIVES et al., 2014). Matérias-primas de origem animal são compostas por gorduras com teores de insaturação mais baixo, como descrito por Pupa (2004), que apresentou valores de 59% para gordura suína e 48% para gordura bovina. Ramalho et al. (2011) obtiveram biodiesel a partir de gordura de ave contendo 34% de componentes saturados e 66% de insaturados. Sendo assim, a presença dessas gorduras em substituição ao óleo vegetal traz vantagens quanto ao tempo de armazenamento do biodiesel, uma vez que o grau de insaturação está

diretamente ligado à susceptibilidade à oxidação do material. Dessa maneira, biodiesel produzidos com mistura entre óleos vegetais e gorduras animais apresentam maior estabilidade oxidativa que aqueles obtidos apenas com a matéria-prima vegetal (DOMINGOS et al., 2007).

De acordo com Orives et al. (2014), a relação entre o teor de saturados e insaturados da matéria-prima se mantém no biodiesel produzido, o que significa que o biodiesel da mistura de triacilglicerídeos deve ter composição em saturações intermediária a dos componentes individuais.

A Figura 13 apresenta as proporções de componentes saturados e insaturados, quantificados por cromatografia, das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel deste estudo, bem como a composição, em teor de saturação, do biodiesel produzido com a mistura otimizada.

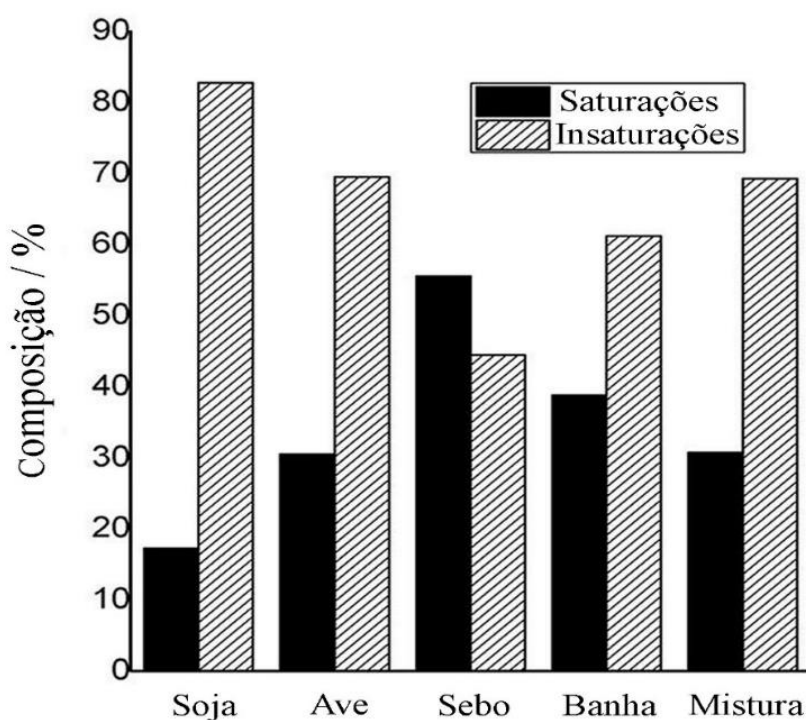


Figura 13. Teor de saturações e insaturações das gorduras animais e do óleo de soja isolados e na mistura usada como matéria-prima para a transesterificação.

O teor de saturação da mistura fica muito próximo ao previsto quando se considera o teor de insaturação individual e a porcentagem na mistura ótima de cada matéria-prima. Desta forma, a presença de gordura animal em substituição aos óleos vegetais será vantajosa para a estabilidade oxidativa do produto, e os biodiesel

produzidos apresentarão períodos de indução mais elevados que aqueles produzidos exclusivamente com óleos vegetais, como pode ser visto na Tabela 1 ao se comparar o valor de período de indução do ensaio 1 (apenas óleo de soja) com os demais ensaios.

Como discutido anteriormente, um dos fatores que poderiam comprometer a utilização da mistura de gorduras animais na matéria-prima do biodiesel, seriam os pontos de névoa e fluidez, pois são parâmetros associados ao maior grau de saturação das cadeias de ácidos graxos. O trabalho de Wang et al. (2011) reportou ponto de névoa igual a 18,3 °C para biodiesel de sebo bovino e 2,5 °C para biodiesel de óleo de soja, considerando-se que o biodiesel em estudo foi produzido a partir de mistura contendo 68% de gorduras animais, os valores entre 6,5 e 8,0 °C estão dentro do esperado. Ao avaliar o ponto de fluidez, que indica a temperatura em que o biodiesel deixa de fluir, temos valores variando de 0,5 °C a 2,0°C. O catalisador NaOH produziu biodiesel com valores levemente diferentes para estes dois parâmetros, que pode estar associado ao menor teor de éster do produto, compostos diferentes tem comportamentos diferentes frente à mudança de temperatura. Dunn (2009) apresentou em seu trabalho valores de ponto de fluidez variando de -1,6 a 1,0 °C para o biodiesel de óleo de soja, e de 10,2 a 15,7 °C para o de sebo bovino, ou seja, mesmo com a substituição de mais de 50% do óleo vegetal por gordura animal na mistura não foi observado prejuízo relevante às propriedades de fluidez a baixas temperaturas. Estes valores moderados são resultado da presença em maior proporção da gordura de ave na mistura, pois como já citado, entre as matérias-primas animais é a que possui menores teores de saturação e, portanto, menor tendência a se solidificar em temperaturas mais brandas.

5.4. Estabilidade oxidativa e parâmetros cinéticos e termodinâmicos da oxidação do biodiesel

Como discutido anteriormente na revisão da literatura (seção 2), os índices de saturação da matéria-prima apresenta relação direta com a tendência à oxidação do biodiesel, e para uma melhor compreensão da estabilidade oxidativa e das reações envolvidas neste processo, os períodos de indução em outras temperaturas foram

avaliados e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos determinados a partir das equações 3, 4 e 5, anteriormente apresentadas na sessão Materiais e métodos.

O estudo da estabilidade oxidativa em diferentes temperaturas, permite uma avaliação mais ampla do comportamento do biodiesel frente aos processos oxidativos, além de permitir que parâmetros cinéticos como constante de velocidade de reação, energia de ativação, e parâmetros termodinâmicos como entalpia e entropia do estado ativado sejam determinados. A metodologia foi baseada no estudo de Eyring (eq.5) para óleos e gorduras.

Para aplicação das equações 3, 4 e 5, foram realizados os testes acelerados por meio do Rancimat nas temperaturas 110, 115, 120, 125 e 130 °C. A Figura 14 apresenta os períodos de indução nas temperaturas testadas para as amostras de biodiesel produzido com cada catalisador.

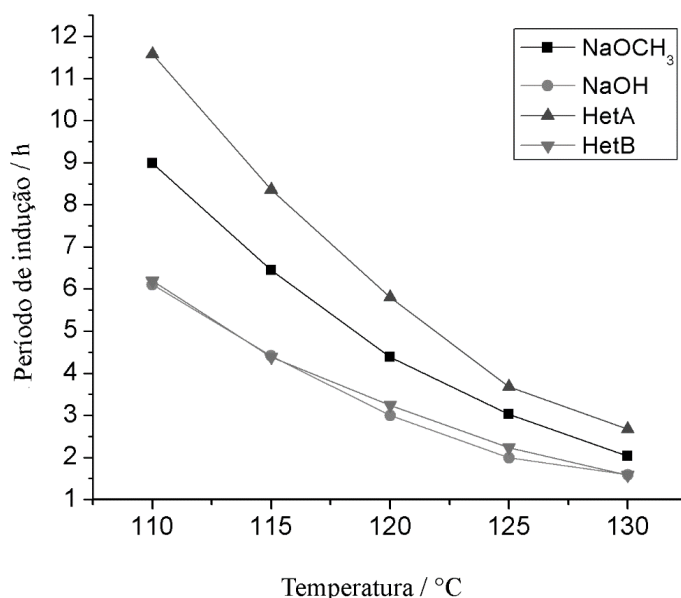


Figura 14. Períodos de indução para as amostras de biodiesel produzidas com os catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Em todas as temperaturas de ensaio o catalisador heterogêneo HetA produziu biodiesel com maiores períodos de indução, seguido pelo NaOCH₃, enquanto os biocombustíveis produzidos com NaOH e com HetB apresentaram os valores de períodos de indução mais baixos. É possível estabelecer uma relação entre o teor de éster do biodiesel e a estabilidade oxidativa uma vez que esse teor pode representar a presença de ácidos graxos livres. Esse tipo de composto é subproduto da

transesterificação, especialmente em reações catalisadas por NaOH, e podem estar apresentando resposta mais rápida no método analítico da EN 14112 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2003), levando a períodos de indução menores.

A metodologia acelerada fornece os dados de condutividade, como sinal para a ocorrência de oxidação do material analisado, em função do tempo. Esses dados de variação de condutividade *versus* tempo, aplicados à Equação 4 tornam possível determinar a constante de velocidade de reação, k .

A Tabela 5 mostra os valores das constantes de velocidade. Pode-se notar que se ao elevar a temperatura do ensaio há também o aumento no valor de k , evidenciando que o processo de oxidação é dependente da temperatura.

Tabela 5. Constantes de velocidade, k (h^{-1}), para as reações de oxidação dos biodiesel produzidos com os diferentes catalisadores, nas temperaturas avaliadas.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	NaOH	NaOCH ₃	HetA	HetB
110	0,4856	0,3681	0,2586	0,4480
115	0,6185	0,5077	0,3582	0,6169
120	0,9844	0,6952	0,4164	0,8441
125	1,2245	0,9817	0,6487	1,2433
130	1,6723	1,5953	1,1511	1,7240

Em todos os casos foram obtidas constantes de velocidade de reação inferiores que os valores obtidos por Borsato et al. (2014), nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 $^{\circ}\text{C}$, quando este estudou biodiesel produzido com a mistura 90 % de óleo de soja e 10 % de banha suína, e metóxido de sódio como catalisador. Para o teste realizado a 110 $^{\circ}\text{C}$, a velocidade de reação de oxidação do biodiesel produzido com metóxido de sódio foi 5 vezes menor que o obtido por Borsato e seus colaboradores (2014) utilizando o mesmo catalisador. Em todas as temperaturas o catalisador HetA apresentou as menores valores de k , indicando a maior estabilidade à oxidação do biodiesel produzido.

A partir das constantes de velocidade nas 5 temperaturas de estudo, aplicadas às equações 5 e 6 foi possível determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos para reação de oxidação do biodiesel que são apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para as reações de oxidação dos biodiesel produzidos com os diferentes catalisadores com a mistura de matérias-primas otimizadas.

Catalisador	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	
Homogêneos	NaOCH ₃	92,07	88,81	-23,82
	NaOH	90,51	87,24	-28,87
Heterogêneos	HetA	91,58	88,38	-28,36
	HetB	86,98	83,71	-35,32

Os valores de energia de ativação, representam a facilidade com que uma reação pode ocorrer, e desta forma quanto maior for a energia de ativação para a oxidação do biodiesel, menor a susceptibilidade do biocombustível se oxidar durante a estocagem (ATKINS, 2006). Os valores de E_a para os casos estudados foram aproximadamente 3 vezes maiores que o valor publicado por Borsato et al. (2014), quando este estudou biodiesel produzido com mistura de óleo de soja e banha suína sem adição de antioxidantes. Estas energias de ativação também foram superiores às obtidas nos ensaios em que este autor utilizou os antioxidantes 3-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA) e 3,5-di-terc-butil-hidroxitolueno (BHT), isolados ou em misturas, comprovando que o biocombustível, principalmente os produzidos com HetA e metóxido de sódio, dispensam a adição de supressores radicalares que inibem as reações de deterioração durante a estocagem.

Os valores de entalpia e entropia determinados neste trabalho se referem à formação dos complexos ativados envolvidos na oxidação do biodiesel. Quanto maior o valor de ΔH^\ddagger maior a energia requerida para desencadear as reações de oxidação. Os valores de ΔH^\ddagger apresentados na Tabela 6 são mais elevados que o

apresentado no trabalho de Galvan et al. (2013), que foi de $68,75 \text{ kJ mol}^{-1}$, no caso de biodiesel de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave. E para esse parâmetro temos os valores mais altos para o biodiesel produzido com catalisador heterogêneo HetA e com o catalisador homogêneo metóxido de sódio.

Segundo Ong et al. (2013), valores ΔS^\ddagger negativos podem ser associados a formação das espécies do estado ativado, onde os reagentes se unem formando complexos e diminuindo o número de espécies livres no meio (CHOI et al., 2011). Desta forma, quanto mais negativa for a entropia de ativação, mais espécies de complexos ativados estão sendo formados, e por fim, maior a reatividade do meio. Todos os ΔS^\ddagger obtidos neste trabalho são menos negativos que os publicados por Galvan et al. (2013) e por Borsato et al. (2014) que foram de $-72,05$ e $-190,25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente, indicando que a mistura de matérias-primas otimizada produz biodiesel cuja oxidação ocorre de forma mais lenta. Entre todos os biodiesel, o produzido com HetB apresentou os valores de entropia mais negativos, ou seja, este biocombustível ao ser aquecido em presença de oxigênio formou mais espécies ativadas levando a reações de oxidação mais rápidas.

A reação de oxidação dos biocombustíveis avaliados apresentou maior energia de ativação, menor entalpia de formação do complexo ativado, entropia menos negativa, indicando ser um processo mais endergônico que os processos oxidativos reportados na literatura para biocombustíveis similares (BORSATO et al., 2014; MAIA et al., 2011).

Os catalisadores que apresentaram os parâmetros mais desejáveis, ou seja, menos espontâneos, foram o NaOCH_3 e o HetA, não havendo diferença significativa entre eles quando comparados os parâmetros E_a e ΔH^\ddagger através do teste de Tukey, com $p > 0,52$ e $p > 0,44$, respectivamente. O teste de Levene foi aplicado e apresentou resultado não significativo, o que significa que as médias podem ser utilizadas para realização do teste de Tukey.

Ao avaliar a oxidação do biodiesel produzido com o catalisador heterogêneo HetB, foram observados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos que indicam menor estabilidade oxidativa. Os valores de parâmetros cinéticos e termodinâmicos de oxidação obtidos para este catalisador se assemelham ao obtido para o hidróxido de sódio homogêneo, reforçando que a transesterificação com os dois catalisadores pode ser semelhante, inclusive na formação de subprodutos ácidos em detrimento da conversão em éster.

Sendo assim, os catalisadores metóxido de sódio e HetA resultaram em biodiesel com as mais altas energias de ativação, maiores entalpias de formação de complexos ativados e entropias menos negativas, indicando que o processo de oxidação desses biocombustíveis são os menos espontâneos entre os estudados. Contudo, numa comparação geral o catalisador heterogêneo apresenta maiores vantagens pois além de produzir biocombustível com estabilidade oxidativa, rendimento de reação e teor de éster comparável ao processo homogêneo com metóxido de sódio, não apresenta necessidade de etapas de neutralização, lavagem e secagem, diminuindo o consumo de reagentes, o custo do processo e levando a maiores rendimentos de reação.

Como o método acelerado utiliza temperaturas de análise mais altas que a ambiente, é interessante extrapolar os resultados para temperaturas mais baixas. Todos os biodiesel produzidos apresentaram dados de período de indução com coeficientes de determinação (R^2) variando entre 0,9929 e 0,9991. O bom ajuste dos modelos gerados permitiu que os mesmos fossem extrapolados para temperaturas mais realistas em relação às condições normais de estocagem do biocombustível (HASENHUETTL; WAN, 1992; XIN et al., 2009; CHEN et al., 2011; MAIA et al., 2011). A Figura 15 mostra as extrapolações do modelo de estabilidade oxidativa para a temperatura de 25 °C.

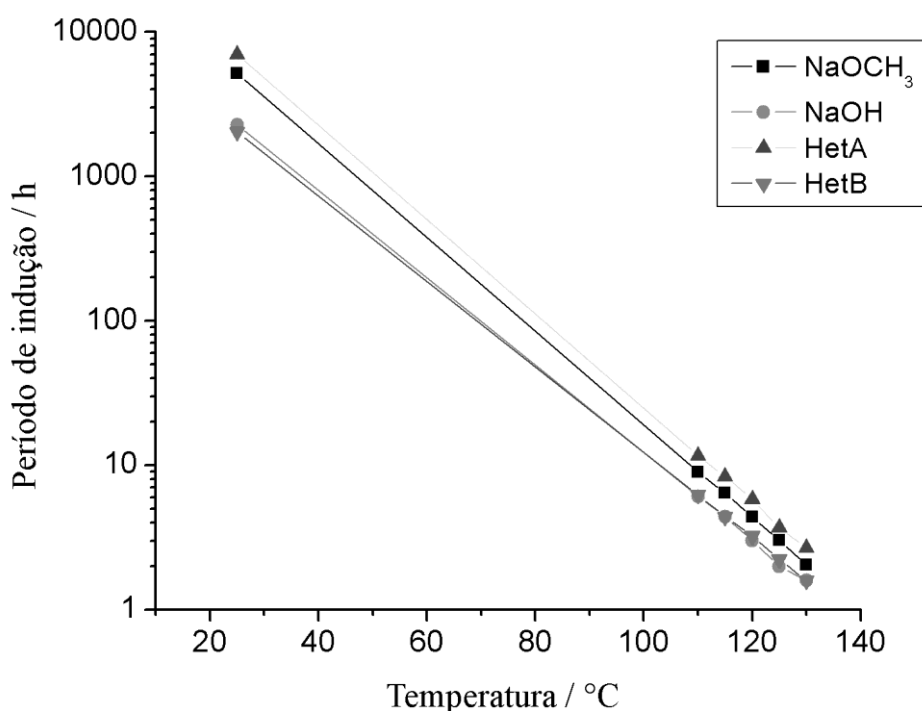


Figura 15. Extrapolação dos modelos de estabilidade oxidativa dos biodiesel avaliados para a temperatura ambiente (25 °C).

A 25 °C o catalisador heterogêneo HetA foi aquele que produziu biodiesel com maior tempo de estocagem, sendo igual a 291,6 dias, o que é compatível com os parâmetros cinéticos e termodinâmicos determinados. Entre os catalisadores homogêneos o metóxido de sódio produziu biodiesel com o maior tempo de estocagem, estimado em 215,7 dias. Os catalisadores NaOH homogêneo e o HetB, foram os que produziram biodiesel menos estáveis, sendo os valores estimados em 94,8 dias e 84,7 dias, respectivamente. O comportamento tão semelhante entre os biodiesel produzidos com estes dois catalisadores indicam que os mecanismos de transesterificação são semelhantes.

Galvan et al. (2013) determinaram valor de 149,8 dias para biodiesel da mistura ternária soja:sebo:ave, sem adição de antioxidantes, e Borsato et al. (2014) relatou tempo de estocagem de 117,29 dias quando empregado o antioxidante butil hidroxianisol (BHA) e de 283 dias com terc-butil hidroquinona (TBHQ), comprovando que esta mistura de matérias-primas, transesterificada com metóxido de sódio ou com HetA, resulta em um biocombustível que se mantém estável frente a oxidação dispensando o uso de antioxidantes.

6. CONCLUSÃO

A mistura quaternária otimizada contendo óleo de soja, gordura de ave, banha suína e sebo bovino produziu biodiesel com bons resultados quanto à estabilidade oxidativa para todos catalisadores estudados. A presença de matérias-primas mais saturadas não comprometeu os pontos de névoa e fluidez do biocombustível, além de apresentarem bons rendimentos de reação para o processo de transesterificação. Sendo assim, a substituição do óleo de soja na produção do biodiesel por gorduras animais geram vantagens tanto econômicas quanto ambientais.

Entre os catalisadores testados, o catalisador heterogêneo produzido com HetA (MgO:KOH) levou à produção de biocombustível as melhores respostas para todos os parâmetros avaliados, tendo desempenho semelhante ao do metóxido de sódio, porém apresentando as vantagens esperadas para um processo heterogêneo. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos indicam que a reação de oxidação do biodiesel produzido com este catalisador ocorre mais lentamente, tornando o biocombustível mais estável e menos susceptível de sofrer degradação oxidativa. Os catalisadores NaOH e HetB (MgO:NaOH) apresentaram os piores resultados para os parâmetros associados à reação de oxidação, sendo muito semelhantes entre si. Os dois catalisadores tiveram também os teores de éster mais baixos, indicando que a menor conversão em éster que pode estar associada aos menores valores de estabilidade oxidativa do biodiesel. Além disso, a lixiviação do catalisador HetB para o meio reacional torna seu uso como catalisador heterogêneo pouco vantajoso.

A substituição total ou parcial dos óleos vegetais na produção de biodiesel é bastante vantajosa para a indústria de biocombustíveis, no sentido de permitir uma valorização comercial de materiais que estariam sendo descartados, além de aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel, o que aumenta o tempo de estocagem deste tipo de produto.

A catalise heterogênea, mesmo que amplamente estudada para esse tipo de reação, ainda apresenta alguns problemas para aplicação industrial, devido às condições de reações requeridas para seu uso na transesterificação. Pressões muito altas e temperaturas elevadas sempre implicam em altos custos de processo, e a rota metanólica a altas temperaturas apresenta uma dificuldade adicional em função do baixo ponto de ebulição deste álcool. O catalisador HetA, apesar de agir por

mecanismo heterogêneo, foi capaz de transesterificar a matéria-prima nas mesmas condições aplicadas para catalise homogênea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGILELLI, K. G.; ORIVES, J. R.; SILVA, H. C.; COPPO R. L.; MOREIRA, I.; BORSATO, D. Multicomponent Diffusion during Osmotic Dehydration Process in Melon Pieces: Influence of Film Coefficient, **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 4, p. 329–337, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2500-05: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15568: Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio, 2008.

ATKINS P. Paula J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8 ed. New York: Oxford Press, 2006.

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Agroenergia: Gordura animal. Agência Embrapa de informação tecnológica. Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>. Data de acesso: 23 de maio de 2016.

BATISTA, F. Petrobras vai triplicar processamento de sebo bovino para biodiesel. Disponível em <http://www.valor.com.br/agro/3878930/petrobras-vai-triplicar-processamento-de-sebo-bovino-para-biodiesel> Data de acesso: 23 de maio de 2016.

BONA, E. et al. Aplicativo para otimização empregando o método simplex seqüencial. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201–1206, 2000.

BOOCOCK, D. G. B; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 9, p. 1167–1172, 1998.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; CREMASCO, H.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com tbhq: determinação do tempo de estocagem," **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733–737, 2012.

BORSATO, D. et al. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biodiesel Oxidation with Synthetic Antioxidants: Simplex Centroid Mixture Design. **Journal of brazilian chemical society**, v. 25, n. 11, p. 1984–1992, 2014.

BRASIL. Lei nº 13.033/14, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera

as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 25 set. 2014.

____ Lei nº 13.263/16, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 24 mar. 2016.

____ Ministério de Minas e Energia. Sancionada lei que eleva percentual de biodiesel ao óleo diesel para 8%: Novo percentual incentiva as exportações do Brasil e favorece a agricultura. Brasília, DF, data de publicação: 23 mar. 2016, data da última alteração: 16 mai. 2016.

BRITO, Y. C. et al. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin (IV) compounds as catalysts. **Applied Catalysis A, General**, v. 443-444, p. 202–206, 2012.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R. SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 17, p.39-45, 2014.

CARNEIRO, P. I. B.; REDA, S. Y.; CARNEIRO, E. B. B. ¹H NMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (*Citrus limonia*) and “Sicilian” Lemon (*Citrus limon*). **Annals of Magnetic Resonance**, v. 4, n. 3, p. 64-68, 2005.

CHAIYO, N.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; SEEHARAJ, P.; VITTAYAKORN, N. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate Na₂C₂O₄, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 1023–1029, 2012.

CHEN, Y.-H. et al. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy**, v. 36, n. 7, p. 4415–4421, 2011.

CHEN, Y.-H.; LUO, Y.-M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 7, p. 1387–1393, 2011.

CHOI, C.-S. et al. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 365–370, 2011.

CINI, J. R. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 79-84, 2013.

COPPO, R. L.; BORSATO, D.; PEREIRA, J. L.; SILVA, H. C. FAME storage time in an optimized natural antioxidants mixture. **Journal of Renewable Energy**, v. 8, n. 5, p. 545-551, 2013.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**, 3 ed., John Wiley and Sons: New York, 2002.

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

DIAS, G. H. et al. Application of the simplex-centroid design with process variable in the optimization of production conditions of B100 biodiesel from sunflower oil. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 3, p. 505-512, 2014.

DINKOV, R.; HRISTOV, G.; STRATIEV, D.; ALDAYRI, V. B. Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 732-737, 2009.

DOMINGOS, A. K. et al. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416-423, 2007.

DORADO, M.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 1, p. 77-83, 2004.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p.915-920, 2002.

DUNN, R. O. Cold-Flow Properties of Soybean Oil Fatty Acid Monoalkyl Ester Admixtures. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 8, p. 4082-4091, 2009.

EIRAS, S.; ANDRADE J. C. O uso do simplex modificado como estratégia de otimização em química analítica. **Química Nova**, v. 19, n. 1, p.25-29, 1996.

ENCINAR, J. M; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L . Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 8, p. 2927-2931, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TAJEDOR, A. Biodiesels fuel from veg-etable oils: transesterification of Cynaracardunculus L. oils with ethanol, **Energy and Fuels**, v. 16, n. 2, p. 443-450, 2002.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). EN 14112: Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test), 2003.

EUROPEAN COMITTEE FOR STANDARDIZATION Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines. EN 14214: Requirements and Test Methods, 2003.

EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935.

FADHIL, A. B. Biodiesel Production from Beef Tallow Using Alkali-Catalyzed Transesterification. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 38, n. 1, p. 41-47, 2013.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico- química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GALVAN, D. et al. Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained from an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6866-6871, 2013.

GELBARD, G; BRÈS, O; VARGAS, R. M; VIELFAURE, F; SCHUCHARDT, U. F. ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995.

GELLER, D. P.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, J. W.; PENDERGRASS, J. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity, **Fuel**, v. 87, n. 1, p. 92-102, 2008.

GEORGOGIANNI, K. G. et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 671-676, 2009.

GHESTI, G. F. et al. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

HASENHUETTL, G. L.; WAN, P. J. Temperature Effects on the Determination of Oxidative Stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 6, p. 525-527, 1992.

HAYYAN, A.; HASHIM, M. A.; MJALLI, F. S.; HAYYAN, M.; ALNASHEF, I. M. A novel phosphonium-based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil. *Chemical Engineering Science*, v. 92, p. 81-88, 2013.

ILGEN, O.; AKIN, A. N. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 4, p. 1786-1789, 2009.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, n. 12-13, p. 1666-1670, 2006.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel, **Fuel**, v. 109, n. 1, p. 379–383, 2013.

JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study. *Journal of AOAC International*, v. 75, n. 3, p. 488-506, 1992.

KNOTHE, G.F. Some Aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n.7, p. 669-677, 2007

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. The emission characteristics of a small D.I. diesel engine using biodiesel blended fuels. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 36, n. 5, p. 845-859, 2001.

MACARIO, A.; GIORDANO, G. Catalytic conversion of renewable sources for biodiesel production: A comparison between Biocatalysts and inorganic catalysts. **Catalysis**, v.143, n. 2, p. 159-168, 2013.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAN, S. Biodiesel synthesis by TiO₂-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology**, v. 150, n. SEPTEMBER 2013, p. 55–59, 2013.

MAIA, E. C. R. et al. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 9, p. 1750–1755, 2011.

MARQUES, M. C; NACIUK, F. F; MELLO, A. M. de S; SEIBEL, N. M; FONTOURA, L. A. M. *et al.* Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

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

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M.; Biotransformação de óleos e gorduras. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.19, n.1, p. 28-31, 2001.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of fats and methyl esters, **Journal of the American Oil Chemists' Society**., v. 74, n. 4, p. 419–425, 1997.

NURTIFRI, I.; MANIAM G. P.; HINDRYAWATI, N; YUSOFF, M. M.; GANESAN, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. **Energy Conversion and Management**. v. 74, p. 395-402, 2013.

ONG, L. K. et al. Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 75, p. 11–20, 2013.

ORIVES, J. R. et al. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398–404, 2014.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.

PUPA, J. M. R. Óleos e gorduras na alimentação de aves e suínos. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 1, n. 1, p. 69–73, 2004.

RAMALHO, E. F. S. M. et al. Thermal characterization of the poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 825–829, 2011.

SAXENA, P.; JAWALE, S.; JOSHIPURA, M. H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 51, n. NUICONE 2012, p. 395–402, 2013.

SCHEFFE, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society Series B (Methodological)**, v. 2, p. 235–263, 1963.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199–210, 1998.

SHAH, M.; ALI, S.; TARIQ, M.; KHALID, N.; AHMAD, F.; KHAN, M. A. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization. **Fuel**, v. 118, p. 392–397, 2014.

SHRIVER, D. et al. **Química Inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 286.

SPENDLEY, W.; HIMSWORTH, F. R.; HEXT, G. R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. **Technometrics**, v. 4, p. 441–461, 1962.

TAN, C. P. et al. Application of arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 11, p. 1133–1138, 2001.

TANG, H.; DE GUZMAN, R. C.; NG, K. Y. S.; SALLEY, S. O. Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel, **Energy & Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2028–2033, 2010.

WANG, P. S.; THOMPSON, J.; VAN GERPEN, J. Minimizing the Cost of Biodiesel Blends for Specified Cloud Points. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 4, p. 563–572, 2011.

WU, W. H.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N.; DUNN, R. O.; GOERING, C. E.; BRIGGS, T. E. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 9, p. 1173-1178 , 1998.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1–9, 2006.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282–286, 2009.