

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 15

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química

Cidade Universitária- Recife - PE

CEP. 50740-521

Telefax: 0-81- 21267289



TESE DE DOUTORADO

**PLANEJAMENTO OPERACIONAL E CINÉTICA
DO PROCESSO HETEROGÊNEO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE OLEAGINOSAS
EM BIODIESEL**

Aluna: Suzana Pedroza da Silva

Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Recife/ PE

Dezembro/2012



Exemplar Destinado à Defesa de Tese de Doutorado PRH – ANP/MCT – PRH – 28

SUZANA PEDROZA DA SILVA

PLANEJAMENTO OPERACIONAL E CINÉTICA DO PROCESSO HETEROGÊNEO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE OLEAGINOSAS EM BIODIESEL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais e Tecnologia de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu e o Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

**Recife
2012**

S586p	Silva, Suzana Pedroza da. Planejamento operacional e cinética do processo heterogêneo de transesterificação de oleaginosas em biodiesel / Suzana Pedroza da Silva.- Recife: O Autor, 2012. 132 folhas, il., gráfs., tabs. Orientador: Profº Drº. César Augusto Moraes de Abreu. Co-orientador: Profº Drº Alexandre Ricardo Pereira Schuler Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012. Inclui Referências, Apêndices e Anexos. 1.Engenharia Química. 2.Transesterificação Alcalina. 4. Planejamento Operacional. 5.Biodiesel. 6. Cinética Heterogênea do Processo. I.Abreu, César Augusto Moraes de (orientador). II. Título. 660.2 CDD (22. ed.) UFPE BCTG/2013 - 128
-------	--



PROGRAMA PRH-ANP/MCT/PRH28 - UFPE

**ENGENHARIA DE PROCESSAMENTO QUÍMICO DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**

SUZANA PEDROZA DA SILVA

**PLANEJAMENTO OPERACIONAL E CINÉTICA DO PROCESSO
DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE OLEAGINOSAS EM BIODIESEL**

TESE DE DOUTORADO

**ORIENTADORES: PROF. DR. CÉSAR AUGUSTO MORAES DE ABREU
PROF. DR. ALEXANDRE RICARDO PEREIRA SCHULER**

Recife

2012

SUZANA PEDROZA DA SILVA

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 12 de dezembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu – DEQ/UFPE

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler - DEQ/UFPE

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho - DEQ/UFPE

Prof. Dr. Mohand Benachour - DEQ/UFPE

Prof^a.Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa - DEQ/UFPE

Prof.Dr. Sebastião José de Melo - Antibióticos/UFPE

Prof. Dr. Sergio Peres Ramos da Silva - EPP/UPE

Dedico aos meus pais, Dolôres Pedroza e Eufrasio Sebastião pelo incentivo de toda uma vida e ver em mim a realização de um sonho, a meu irmão Célio Eufrásio, sobrinhas Suellen e Sussane, pela paz que me transmitem sempre e em especial a Rodrigo Mendonça de Lucena pelo amor, força, lealdade e por ter compartilhado tantas alegrias e aflições.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que tem me dado força, proteção e saúde, capacidade e oportunidade para realizar esta pesquisa.

Aos meus pais, irmão, familiares e amigos que tem me apoiado e que torceram por mim durante todas as etapas de minha vida até agora. Ao meu esposo Rodrigo Lucena pela parceria sempre, feliz e sofrendo comigo por cada conquista e cada perda durante a realização deste trabalho, quase que sendo meu e dele este título. A D. Mary uma segunda mãe para mim, aguardando ansiosa por este dia.

Ao meu orientador Prof. César Abreu pela confiança no meu trabalho, pelas dicas e sugestões, por me ajudar a andar com as pesquisas e pelas críticas construtivas que me ajudaram a tornar este trabalho muito melhor, muito pacientemente.

Ao meu co-orientador Prof. Alexandre Ricardo Pereira Schuler pela amizade, apoio, confiança, pelas ideias, ensinamentos e compartilhamento da pesquisa desde sua idéia inicial, inclusive na montagem e manutenção de material e equipamentos e pelo exemplo de pessoa e profissional que ele é para mim.

À professora Celmy Barbosa por todas amizade, contribuições e por tanto mais.

Ao Programa de Recursos Humanos PRH28 da ANP/MCT pela bolsa de doutorado concedida.

À professora Valdinete Lins que sempre torceu por mim e sempre me apoiou na pesquisa, disponibilizando sempre seu laboratório para mim.

Aos meus colegas do LCI, onde realizo meus experimentos Adalberto, Ceci, Valmir, Nelson, Valentina, Ana Carolina, Victor, entre outros, especialmente ao Allan.

Aos meus colegas do PRH28 (Andrea, Jailson, Alysson, Sávio, Marteson, Eustáquio, Arquimedes, Sibéria, Léa, Kamylla,”são muitos....”), e colegas de turma do Programa de Pós-Graduação da Eng^a Química (Flávia Gonçalves, Cristiane, Julierme,), em especial ao Deivson Sales que me ajudou muito com sua habilidade em modelagem e se tornou meu parceiro de trabalho.

Aos professores e funcionários do DEQ sempre disponíveis, em especial a Prof^a Yêda, Prof. Benachour, Prof. Luiz, Prof^a Glória, Prof. Felix, ao Flávio e a Socorrinho.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química da UFRPE pela aceitação de minha proposta de doutorado, bem como infra-estrutura, mais conhecimento durante as aulas e seminários assistidos e, oportunidade.

Aos amigos da UFRPE – UAST que estavam sempre torcendo por mim.

E finalmente, a todos os demais que ajudaram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado. A todos vocês, muito obrigado.

RESUMO

Processaram-se óleos vegetais de soja e girassol via transesterificação catalítica alcalina produzindo-se em meios metílico e etílico biodieseis e o coproduto glicerina. Indicou-se alternativa de processo à transesterificação com metanol, evidenciando-se o uso da matéria disponível etanol. Convergindo para as condições práticas de elevados rendimentos em ésteres, buscou-se estabelecer garantias de produção de biocombustíveis de qualidade com maiores graus de pureza. Operações de transesterificação em batelada foram realizadas de modos isotérmicos em reator de mistura durante 1 h, usando-se os óleos de soja e de girassol pelas rotas metílica e etílica em presença do hidróxido de sódio. Consequência do planejamento experimental (Fatorial 2^4 e 2^3) situaram-se as melhores condições de produção de biodiesel por transesterificação alcalina de óleo de soja e óleo de girassol. Via rota metílica com rendimento de 87,3% fixaram-se velocidade de agitação de 200 rpm, razão molar álcool: óleo 4:1, concentração de metóxido de sódio 0,2% e temperatura de 80 °C, e através da rota etílica com rendimento de 90,4 % manteve-se a velocidade de agitação em 600 rpm, razão molar álcool: óleo 8:1, concentração de etóxido de sódio 1,0% e temperatura de 30° C. Nas condições selecionadas evoluções experimentais em termos dos conteúdos mássicos dos diferentes componentes dos meios reacionais permitiram a identificação dos processos como heterogêneos líquido-líquido, servindo de base para a formulação de um modelo matemático cinético de descrição dos seus comportamentos. As soluções das equações do modelo ajustadas aos resultados experimentais forneceram ordens de grandeza elevadas para as constantes de equilíbrio químico das reações ($K_{eq} = 10^4$) nos processos metílico e etílico, as quais indicaram o direcionamento para a produção direta dos ésteres do biodiesel e do coproduto glicerol. Evidenciou-se, com base nos valores dos coeficientes de transferência de massa, que as velocidades de transferência de massa dos triacilgliceróis na fase álcool competiram com as velocidades de reação ou foram controladoras da velocidade do processo.

Palavras-chave: Transesterificação alcalina. Planejamento. Cinética heterogênea do processo. Biodiesel.

ABSTRACT

It was processed soybean and sunflower oils through catalytic alkaline transesterification producing in a solution of methyl and ethyl biodiesels and the glycerinas coproduct. It was pointed out as an alternative to the methanol transesterification process the use of ethanol. Converging to practical conditions of esters in high efficiency, it was aimed to establish guarantees of the biofuel production is quality with higher degrees of purity. Transesterificação batch operations were conducted in isothermal modes in mixture reactor for 1 hour, using soybean and sunflower oils by the methylic and ethylic routes processes in the presence of sodium hydroxide. As a consequence of the experimental planning (Factorial 2^4 and 2^3) the best conditions for production of biodiesel by transesterification of soybean oil and alkaline sunflower oil were stablished. Through the methylic route with efficiency around 87.3%, it was settled 200 rpm agitation intensity, molar ratio alcohol:oil 4:1, concentration of sodium methoxide 0.2% and a temperature of 353 K, and through the ethylic route with efficiency of about 90.4%, were agitation intensity of 600 rpm, molar ratio alcohol:oil 8:1, sodium ethoxide concentration of 1.0 % and temperature of 303 K. In these giving experimental conditions evolutions in terms of the mass content of different components of reactional solutions provided identification of processes such as liquid-liquid heterogeneous, serving as a basis for formulation of a mathematical kinetic model of description of their behaviors. The results of the equations of the model adjusted to the experimental results provided high orders of magnitude for the constants of chemical reactions equilibrium ($K_{eq} = 10^4$) in methyl and ethyl processes, which indicated the direction for the direct production of biodiesel esters and glycerol coproduct. It was demonstrated, based on the values of the mass transfer coefficients, that mass transfer speeds of triacylglycols in alcoholic phase competed with reaction speeds or were the controllers of the speed of process.

Keywords: Alkaline transesterification. Planning. Heterogeneous kinetics of the process. Biodiesel.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos principais compostos do biodiesel.....	31
Tabela 2 - Composição centesimal dos principais FAME's de algumas fontes naturais de triacilgliceróis.....	31
Tabela 3 - Características de culturas utilizadas na produção de biodiesel.....	34
Tabela 4 - Problemas causados pelo uso do biodiesel em motores diesel no Brasil.	37
Tabela 5 - Comparação entre as rotas metílica e etílica.	44
Tabela 6 - Revisão da literatura de estudos da cinética de produção de biodiesel.....	53
Tabela 7 - Parâmetros e níveis do planejamento fatorial – Metóxido de sódio.	57
Tabela 8 - Parâmetros e níveis do planejamento fatorial – Etóxido de sódio.	58
Tabela 9 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de soja e metóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 2 h; volume de óleo: 300 mL.....	67
Tabela 10 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de girassol e metóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 2 h; volume de óleo: 300 mL.....	70
Tabela 11 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de soja e etóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 24 h; volume de óleo: 300 mL; temperatura: 30°C.....	74
Tabela 12 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de girassol e etóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 24 h; volume de óleo: 300mL; temperatura: 30°C.....	76
Tabela 13 - Condições selecionadas para avaliação cinética da produção de biodiesel. Experimentos: A:Metóxido de sódio – óleo de soja; B:Metóxido de sódio – óleo de girassol; C:Etóxido de sódio – óleo de soja; D:Etóxido de sódio – óleo de girassol.	82

Tabela 14 - Parâmetros de transferências de massa e equilíbrio de partição.
 Processo de produção do biodiesel metílico. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$;
 $[\text{metóxido de sódio}] = 0,2 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} 4:1$; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 200$
 rpm. A:metóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.96

Tabela 15 - Parâmetros de transferências de massa e equilíbrio. Processo de
 produção do biodiesel etílico. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; $[\text{etóxido de}$
 $\text{sódio}] = 1,0 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A:etóxido
 de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP. Fonte: Brasil - ANP, 2012.....	29
Figura 2 - Fórmula estrutural dos principais ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel. ($R = CH_3$ ou CH_2CH_3). Fonte: Gomes, 2008.	30
Figura 3 - Principais oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. Fonte: http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.htm . Acessado em: 20/05/2009.	32
Figura 4 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em junho de 2011. Fonte: Brasil – ANP, 2012.....	33
Figura 5 - Produção de oleaginosas no Brasil. Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais/Adaptado pelo Departamento Econômico da FAESP.	33
Figura 6 - Mecanismo de transesterificação de um triacilglicerol em meio alcalino.Fonte: SCHULER (2010).....	43
Figura 7 - Valores de emissões de CO_2 (milhões de toneladas) por país (2004). Fonte: Adaptado de VILA (2007).....	47
Figura 8 - Sistema de reação de produção de biodiesel. (A) Foto do sistema: 1- Reator encamisado de 1 L; 2- coletor de destilado; 3- painel de controle; 4- bomba de circulação do banho de aquecimento; 5- reservatório com água/glicerol para aquecimento do reator, dotado de controle digital de temperatura (aquecimento elétrico); 6- agitador. (B) Esquema do sistema.....	59
Figura 9 - Processo de decantação do glicerina. Separação das fases óleo/alcool e glicerina.	62
Figura 10 - Esquema experimental para obtenção e controle dos parâmetros analíticos e cinéticos do processo de produção de biodiesel.	64

- Figura 11 - Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de soja e metóxido de sódio. A – rendimento; B – índice de acidez; C –viscosidade.68
- Figura 12 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de soja e metóxido de sódio. A – teor de sódio; B –índice de acidez.....69
- Figura 13 - Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de girassol e metóxido de sódio. A – rendimento; B – teor de sódio; C – índice de acidez; D – viscosidade; E – viscosidade.71
- Figura 14 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de girassol. A – Teor de sódio; B – Teor de sódio; C – viscosidade.....72
- Figura 15 - Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A2 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de soja e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento; C – teor de glicerina; D – viscosidade.....75
- Figura 16 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de soja e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento.....75
- Figura 17 - Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental

da Tabela A2 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de girassol e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento; C – índice de acidez; D – viscosidade.....77

Figura 18 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de girassol e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento; C – índice de acidez; D – viscosidade; E – rendimento; F – rendimento; G – rendimento; H – índice de acidez.78

Figura 19 - Evolução das frações mássicas dos ésteres. Transesterificação metílica alcalina. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [etóxido de sódio] = 0,2% g de óleo; $R_{A:O} 4:1$; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 200 \text{ rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja, B: etóxido de sódio – óleo de girassol.83

Figura 20 - Evolução das frações mássicas dos ésteres. Transesterificação etílica alcalina. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [etóxido de sódio] = 1,0 % g de óleo; $R_{A:O} 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja, B: etóxido de sódio – óleo de girassol.....83

Figura 21 - Evoluções das concentrações de triacilgliceróis, biodiesel e glicerol. Processo de transesterificação metílica alcalina de óleos vegetais. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [etóxido de sódio] = 0,2% g de óleo; $R_{A:O} 4:1$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $N = 200 \text{ rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.85

Figura 22 - Evoluções das concentrações de triacilgliceróis, biodiesel e glicerol. Processo de transesterificação etílica alcalina de óleos vegetais. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [etóxido de sódio] = 1,0 % g de óleo; $R_{A:O} 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.86

Figura 23 - Esquema dos perfis de concentração dos componentes do processo de produção de biodiesel e glicerol. Etapas de transferência de massa, consumo dos triglicerídeos e produções de biodiesel e glicerol.....89

- Figura 24 - Evoluções das concentrações de reagentes e produtos.
Transesterificações metílicas alcalinas dos óleos de soja e girassol.
Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; $[\text{metóxido de sódio}] = 0,2 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} = 4:1$; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 200 \text{ rpm}$. A: metóxido de sódio – óleo de soja, B: metóxido de sódio – óleo de girassol.....99
- Figura 25 - Evoluções das concentrações de reagentes e produtos.
Transesterificações etílicas alcalinas dos óleos de soja e girassol.
Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; $[\text{etóxido de sódio}] = 1,0 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} = 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja, B: metóxido de sódio – óleo de girassol.....100

LISTA DE LETRAS GREGAS E SÍMBOLOS

ρ_1/ρ_2	Razão entre densidade
$\alpha + \beta + \gamma$	Soma das ordens individuais da reação
α_{GLI}	Coeficiente de partição do glicerol
α_{TGL}	Coeficiente de partição dos triglicerídeos
$\eta_{1,2}$	Viscosidade relativa
μ	Viscosidade dinâmica ($\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
ν	Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)
ρ	Massa específica (g.dm^{-3})
N	Velocidade de agitação (rpm)
ρ_1/ρ_2	Razão entre densidade

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Álcool
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B5	5% de biodiesel adicionado ao diesel, o mesmo vale para outras proporções
BIO	Biodiesel
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C	Catalisador
$C_{\text{BIO/ALC}}$	Concentração de biodiesel no álcool (alcóxido)
$C_{\text{BIO/ALC-I}}$	Concentração de biodiesel na interface álcool (alcóxido)
$C_{\text{BIO/GLI-W}}$	Concentração de biodiesel na fase aquosa de separação do biodiesel
$C_{\text{BIO/OL}}$	Concentração de biodiesel na interface da fase alcóxido
C_{GLI}	Concentração de glicerina final
$C_{\text{GLI/ALC}}$	Concentração de glicerina no álcool (alcóxido)
$C_{\text{GLI/ALC-I}}$	Concentração de glicerol na interface álcool (alcóxido)
$C_{\text{GLI/GLI-W}}$	Concentração de glicerina na fase aquosa de separação da glicerina
$C_{\text{TGL/ALC}}$	Concentração de triglicerídeo no álcool (alcóxido)
$C_{\text{TGL/ALC-W}}$	Concentração de triglicerídeo na fase aquosa de separação de triglicerídeo e álcool que não reagiram
$C_{\text{TGL/OL}}$	Concentração de triglicerídeo durante a separação de fase
$C_{\text{TGL/OL-I}}$	Concentração de triglicerídeo na interface da fase óleo
$C_{\text{TGL/OL-W}}$	Concentração de triglicerídeo na separação do óleo que não reagiu
$C_{\text{TGL-ALC-I}}$	Concentração de triglicerídeo dissolvido na interface da fase álcool (alcóxido)
$C_{\text{TGL-OL}}$	Concentração de triglicerídeo na fase óleo
C16:0	Palmitato

C18:0	Esterato
C18:1	Oleato
C18:1-OH	Ricinoleato
C18:2	Linoleato
C18:3	Linoleato
Cap. Prod. Biodiesel	Capacidade Produtiva de Biodiesel
CE	Comunidade Européia
CFD	Computational fluid dynamics
CG	Cromatografia a gás
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
D_{AB}	Difusividade líquido-líquido
GLI	Glicerol
IA	Índice de acidez
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IOMA	Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura
ITIMG	Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais
JBIC	Banco de Cooperação Internacional do Japão
k	Constante de velocidade da reação
K_{BIO}	Coeficiente de transferência de massa volumétrico do biodiesel
K_{GLI}	Coeficiente de transferência de massa volumétrico do glicerol
K_{TGL}	Coeficiente de transferência de massa volumétrico do triglicerídeo
k_1	Constante de velocidade direta da reação de consumo do triglicerídeo na fase álcool com produção de biodiesel e glicerina
k_{-1}	Constante de velocidade inversa da reação de consumo do triglicerídeo na fase álcool com produção de biodiesel e glicerina

k_{AB}	Coeficiente de transferência de massa correspondente
K_{eq}	Constante de equilíbrio
M	Molaridade
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MM	Massa molecular
$N_{GLI/BIO}$	Fluxo mássico do glicerol na fase biodiesel
$N_{GLI/W}$	Fluxo mássico do glicerol na fase aquosa (glicerina)
$N_{TGL/ALC}$	Fluxo mássico do triglicerídeo na fase álcool (alcóxido)
$N_{TGL/OL}$	Fluxo mássico do triglicerídeo na fase óleo
P	Pureza do biodiesel (%)
PE	Ponto de Ebulição
PF	Ponto de Fusão
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel
RA:O	Razão molar álcool:óleo
r_{BIO}	Taxa de consumo da produção de biodiesel
R_{BIO}^2	Coeficiente de determinação de ajuste do biodiesel
R_{TGL}^2	Coeficiente de correlação de ajuste do triglicerídeo
R_{bruto}	Rendimento bruto (massa bruta produzida de biodiesel dividida pela massa esperada pela estequiometria)
RBTB	Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
Rend.(%)	Rendimento
r_{GLI}	Taxa de consumo da produção de glicerol
R_{GLI}^2	Coeficiente de correlação de ajuste do glicerol
RO^-	Íon alcóxido
R_{real}	Rendimento real (massa de biodiesel realmente produzida)

r_{TGL}	Taxa de consumo do triglicerídeo
R_{TGL}^2	Coeficiente de correlação de ajuste do triglicerídeo
t_1/t_2	Razão entre tempo
TGL	Triglicerídeo
$TM]_{B/ALC}$	Taxa mássica para o biodiesel na fase álcool
$TM]_{B/R}$	Taxa mássica para o biodiesel na fase de reação
$TM]_{GLI}$	Taxa mássica para o glicerol na fase de reação
$TM]_{GLI/ALC}$	Taxa mássica para o glicerol na fase álcool
$TM]_{TGL}$	Taxa mássicas do triglicerídeo na fase álcool
$TM]_{TGL/R}$	Taxa mássicas do triglicerídeo na fase de reação de consumo
$TM_{Ac}]_{TGL/ALC}$	Taxa mássica do triglicerídeo na fase de acumulação
V	Volume
W	Massa do biodiesel a ser analisada
%Cat.	Percentual de catalisador (%)
$1/k_1$ ou k^{-1}	Valor de resistência de reação
$1/K_{TGL}$ ou K_{TGL}^{-1}	Valor de resistência à transferência de massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	BIOCOMBUSTÍVEIS.....	25
2.2	BIODIESEL E O MUNDO	26
2.3	BIODIESEL E O BRASIL.....	27
2.4	MATÉRIA-PRIMA.....	29
2.5	APLICAÇÃO DE BIODIESEL EM MOTORES TIPO DIESEL	35
2.6	PROPRIEDADES DO BIODIESEL	38
2.7	ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO	40
2.8	BIODIESEL E O MEIO AMBIENTE	46
2.9	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	48
2.10	CINÉTICA QUÍMICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	57
3.2	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA POR CATÁLISE HOMOGÊNEA	58
3.3	QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES POR CROMATOGRAFIA A GÁS.....	60
3.3.1	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	60

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR RESIDUAL DE GLICEROL E DE GLICERINA FORMADA	61
3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓDIO E DO ÍNDICE DE ACIDEZ	62
3.6 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE.....	63
3.7 QUANTIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 PRODUÇÃO DE BODIESEIS COM METÓXIDO DE SÓDIO E ÓLEOS DE SOJA E GIRASSOL.....	66
4.1.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA	66
4.1.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE GIRASSOL	69
4.2 PRODUÇÃO DE BODIESEIS COM ETÓXIDO DE SÓDIO E ÓLEOS DE SOJA E GIRASSOL	73
4.2.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA	73
4.2.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE GIRASSOL	76
4.3 AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BODIESEL	81
4.3.1 EVOLUÇÕES DOS COMPONENTES NA SÍNTESE DE BODIESEL.....	82
4.3.2 DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	85
4.3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL.....	87
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	102

5.1 CONCLUSÕES	102
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	106
APÊNDICES	117
APÊNDICE A – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	118
APÊNDICE B - GRÁFICOS DE PARETO.....	119
APÊNDICE C- CROMATOGRAMA	129
ANEXO	130
ANEXO	131
ANEXO A -ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL PURO (B100) PELA ANP RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.....	131

1 INTRODUÇÃO

O mercado do petróleo já foi marcado por várias crises econômicas, daí a necessidade de diminuir a dependência do petróleo e investir no desenvolvimento de tecnologias de produção e uso de fontes alternativas de energia que contribuam para o desenvolvimento sustentável. Neste contexto e no âmbito brasileiro, o etanol está posicionado e tem consolidada sua participação. Ainda neste cenário, introduziu-se o biodiesel, cuja contribuição participativa se denota crescente com potencial de consolidação.

O biodiesel é definido como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL - ANP, 2009). Quimicamente o biodiesel pode ser uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos (MEHER *et al.*, 2004).

No Brasil, o biodiesel foi introduzido à matriz energética pela lei 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, determinando a obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2 % a partir de 2008 e de 5 % a partir de 2013. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (BRASIL - ANP, 2009).

No universo dos biocombustíveis líquidos, o biodiesel se destaca por ser um combustível capaz de substituir o óleo diesel apresentando propriedades similares. Esse mérito também é devido ao biodiesel ser um combustível renovável, biodegradável, não tóxico e pode ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções. (MEHER *et al.*, 2004).

A entrada do biodiesel no mercado nacional tem potencial para gerar uma expressiva economia para o Brasil, reduzindo as importações do diesel de petróleo. Aqui se reúne condições para grandes produções, dispondo-se de extensas áreas cultiváveis, parte delas não propícias ao cultivo de gêneros alimentícios, mas com solo e clima favoráveis ao plantio de inúmeras oleaginosas.

Atualmente, o processo mais empregado para a produção de biodiesel é a transesterificação alcalina, entretanto o biodiesel pode ser produzido de outras formas, tais como em operação heterogênea, via reações em meio ácido, por processamento enzimático e através de transformação supercrítica com metanol. A transesterificação em condições supercríticas elimina a necessidade de catalisador e o uso de catalisadores heterogêneos facilitando a recuperação e reutilização dos mesmos. No entanto, estes métodos têm elevado consumo energético e requerem alta temperatura e pressão, o que eleva o custo da produção. Com os catalisadores enzimáticos os produtos são facilmente purificados, mas apresentam longos tempos reacionais e elevados custos das enzimas. Métodos com ultrassom e micro-ondas aceleram a reação, mas também aumentam muito o consumo energético e o custo de investimento.

A transesterificação alcalina consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (comumente metanol ou etanol), na presença de um catalisador. Como resultado é produzida uma mistura de ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina (RAMADHAS *et al.*, 2003).

O processo de transesterificação por catálise alcalina homogênea mostra-se predominante para produção de biodiesel, por sua rapidez, simplicidade e eficiência. Os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (SILVA, 2008). Mesmo com uma grande variedade de plantas em operação em todo o mundo utilizando catalisadores alcalinos solúveis (MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2006), e tendo-se estudos cinéticos realizados incluindo o uso de hidróxido de sódio (BAMBASE *et al.*, 2007; NOUREDINI; ZHU, 1997; SLINN; KENDALL, 2009) ou o uso do hidróxido de potássio (KLOFUTAR *et al.*, 2010; STAMENKOVIC *et al.*, 2008; VICENTE *et al.*, 2006), não se tem dado ênfase nos aspectos heterogêneos do processo.

Oriundo de plantas industriais, em sua maioria baseadas no processo de transesterificação, o biodiesel é produzido empregando-se como matérias-primas óleos vegetais e gorduras de origem animal, compondo altos conteúdos de triacilgliceróis. A consolidação do processo em prática, considerando a rota tecnológica descrita, requer entendimento detalhado das etapas fundamentais e operacionais envolvidas. Neste sentido, se faz necessário investimento para o desenvolvimento de métodos analíticos e técnicas operacionais que forneçam informações qualitativas e quantitativas confiáveis,

tanto para o processo de produção quanto para a qualidade do biodiesel, impostas pelas normas reguladoras da ANP.

As variáveis tempo de reação, temperatura, razão molar dos reagentes, concentração do catalisador e velocidade de agitação interferem no processo de formas decisivas, motivando em consequência outros pesquisadores em seus estudos com vistas aos conhecimentos detalhados de seus efeitos (ALAMU *et al.*; 2008, CLARCK *et al.*; 2006, DABDOUB *et al.*; 2009, FERRARI *et al.*, 2005; KRISNANGKURA *et al.*; 2006). No entanto, maiores detalhamentos a respeito das imprecisões que residem na combinação destas variáveis, no sentido de maiores rendimentos em ésteres, têm deixado a desejar, impedindo garantias de obtenção de biodiesel de qualidade com maiores graus de pureza.

Relativo à otimização operacional do processo, qualificado de forma inovadora nesta Tese como heterogêneo entre fases líquidas parcialmente imiscíveis, estudos relacionados à avaliação do seu comportamento cinético se propõem incluir as etapas de reações químicas e os efeitos de solubilização e transferência de massa dos componentes envolvidos.

Como objetivo geral deste trabalho de pesquisa avaliou-se a importância das diversas variáveis que controlam o processo de produção de biodiesel, selecionaram-se as condições operacionais ótimas e foi realizado um estudo cinético do processo de transesterificação, aplicado a diferentes oleaginosas.

De forma específica, foram produzidos de biodieseis a partir de óleo de soja e óleo de girassol pelas rotas metílica e etílica. Nesta linha, foi avaliada cada uma das variáveis durante o processo de transesterificação com consequências sobre os correspondentes rendimentos, e procederam-se estudos cinéticos para cada experimento que caracterizasse uma variável estudada. De forma consolidada selecionou-se uma metodologia ótima para produção de biodiesel.

A partir das evoluções experimentais em termos dos conteúdos mássicos dos diferentes componentes dos meios reacionais foi proposto um modelo matemático cinético para aplicação à descrição do comportamento da transesterificação alcalina segundo as vias metílica e etílica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com Azevedo (2008) as novas tecnologias possibilitaram descoberta de novas reservas de petróleo, mas a insegurança em relação ao suprimento, preço e dependência do carbono fóssil e, diminuição de CO₂, aquecimento global, apelo ambiental levou à necessidade de se investir em outros combustíveis, de preferência renováveis.

A comunidade européia define biocombustíveis como um “combustível líquido ou gasoso para transporte produzido a partir da biomassa, sendo esta a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura, silvicultura e atividades conexas”. De acordo com a definição adotada no Brasil, pela ANP, biocombustíveis são “combustíveis derivados de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (Cf. art. 6º, XXIV da Lei 9.487/97, com redação dada pelo art. 4º da Lei 11.097/05).

Os biocombustíveis em geral são derivados de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Como exemplos, podemos citar o biodiesel, o etanol, o biogás e o carvão vegetal.

Em alguns casos, os biocombustíveis podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais, como acontece com o biodiesel; por exemplo, uma mistura de óleo diesel de petróleo com 5 % de biodiesel chama-se B5.

Dois fatores fundamentais motivam o interesse pela substituição dos combustíveis fósseis:

1- Os combustíveis fósseis são de fontes esgotáveis de energia e suas reservas estão em locais, muitas vezes, de conflito;

2 – A queima dos combustíveis fósseis é a principal causa das emissões de gases do efeito estufa (ex. CO₂), contribuindo para o aquecimento global (ZOT, 2006).

A primeira experiência no Brasil foi no século passado com o PROÁLCOOL. Segundo Azevedo (2008) foram produzidos cerca de 5,6 milhões de veículos movidos a

etanol hidratado e o Programa substituiu de 1,1% a 25 % da gasolina também por etanol anidro. A partir dos anos 1991/1992 o Programa entrou em crise, com a baixa do preço do petróleo atingindo no ano 2000 uma venda de 0,73 % de carro a álcool, escassez do etanol, produção de etanol com alta acidez que danificou os carros. Mas com o aparecimento dos motores *flexfuel* em 2003, representando 30,4 % dos carros vendidos em 2004, o consumo de álcool vem novamente aumentando. Logo, o etanol e o biodiesel são as apostas dos combustíveis alternativos que vêm mais crescendo em todos os países.

2.2 BIODIESEL E O MUNDO

Foi em 1900 durante uma exposição em Paris que a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim. Anos depois, experimentos similares foram realizados em São Petersburgo com óleo de mamona e óleos de animais para locomotivas. Na década de 40 o óleo de palma foi comumente citado como fonte de combustível, apesar da grande diversidade de matérias-primas disponíveis para este fim. Óleos vegetais também foram usados como combustíveis de emergência durante a Segunda Guerra Mundial. Desde então muitos projetos foram aprovados para o estudo dos biocombustíveis (KNOTHE *et al.*, 2006).

Apesar da primeira patente do biodiesel no mundo ter sido registrada em 1937 por G. Chavanne, em Bruxelas, Bélgica (Patente 422.877) o termo Biodiesel foi utilizado pela primeira vez em 1988 por R. Wang no artigo “Development of Biodiesel Fuel” na China (KNOTHE *et al.*, 2006). Em 1980 o cearense Expedito Parente realizou um processo semelhante de produção de biodiesel. Mas, só em dezembro de 2004 foi lançado, oficialmente, pelo governo brasileiro o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

Outros trabalhos que colocam, de forma mais resumida, o perfil do biodiesel no mundo são os de Galvão (2007) e Ratmann *et al.* (2009).

A Alemanha é responsável por mais da metade de toda produção Européia de biodiesel, incluindo produção e venda de B100 em postos de combustíveis, seguida da Itália e da França. Na América do Norte o maior produtor são os Estados Unidos, tendo

atingido em 2007 o montante de 8,25 milhões de ton/ano, na Ásia, a Malásia com 15 milhões de ton/ano; e na Oceania, a Austrália estabeleceu meta de 350 milhões de litros/ano até 2010.

Na América do Sul, a Argentina lançou um programa interessante em novembro de 2001, isentando, por 10 anos, os impostos de quem produzir biodiesel.

2.3 BIODIESEL E O BRASIL

Desde a década de 1920 que o atual Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura (IOMA) e o Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais (ITIMG) vêm realizando estudos sobre Biodiesel. (AZEVEDO, 2008)

Em 1950, o ITMG registrou estudos sobre o uso de óleos de ouricuri (*Syagrus coronata*), mamona e algodão. Na década de 1960 as Indústrias Matarazzo produziram um biodiesel a partir do óleo extraído das sementes do café e álcool de cana de açúcar. (BIODIESELBR, 2009; NAE, 2004)

Na década de 1970, com a crise energética mundial, cresceram as pesquisas com novas fontes de energia, de preferência renováveis. Foi quando em 1977, na Universidade Federal do Ceará, pioneira nesses estudos foi desenvolvido biodiesel e bioquerosene (para aviação), resultando em 1980 em uma patente concedida ao Prof. Dr. Expedito José Parente, tornando-se a primeira patente mundial referente ao uso produtivo do bioquerosene (PI 8007957/1980), hoje de “domínio” público (PARENTE, 2003; AZEVEDO, 2008).

No final da década de 1990 foram realizados no Brasil testes em frotas de ônibus com biodiesel de soja produzido nos Estados Unidos doados pela American Soybean Association (ASA). Embora tenham sido realizados vários testes com o B30, B70 e ter sido comprovada a viabilidade da utilização do biodiesel como combustível, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso para o comércio (BIODIESELBR, 2009).

A Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB) criada em 2004, gerenciada pelo Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT, constituída por 23 centros

de pesquisa, investe para identificar e eliminar os gargalos da produção (AZEVEDO, 2008).

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi estabelecida pela Lei 11.097 de janeiro de 2005, pela ANP, órgão regulamentador de derivados de petróleo e combustíveis no Brasil, que determina a adição voluntária de 2 % de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final até 2007; a partir de 2008, essa adição de 2 % se torna obrigatória; voluntária no período de 2008 até 2012 a mistura de 5 % a 20 % de biodiesel ao óleo diesel, com perspectivas de crescimento deste percentual para os anos seguintes.

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros (BRASIL - ANP, 2012).

De acordo com Freitas e Nachiluk (2009) a produção brasileira de biodiesel aumentou de 736 m³, em 2005, para 404 mil m³, em 2007, e um dos motivos desse aumento é a preocupação com o meio ambiente em relação à emissão de poluentes. No entanto, o que se esperava pela Lei 11.097/05 estabelecida em janeiro de 2008 (2% de biodiesel em todo óleo diesel comercializado no Brasil), para 2008 era uma produção de 889.157,66 m³/ano; e o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) com a adição de 3% de biodiesel ao óleo diesel (Brasil-ANP, 2009), a partir de 01 de julho de 2008, e o consumo estimado de biodiesel passou a ser de 1.118.943,32 m³/ano ou 1,118 milhões de litros.

Os dados mais recentes da ANP mostram que 65 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para produção de biodiesel no país possuem capacidade total de produção, em outubro de 2012, correspondente a 19. 947,74 m³/dia, o que pode ser aumentado em 4.862 m³/dia com mais 10 novas plantas autorizadas para construção e ampliação, mais 4 solicitações de autorização e 6 solicitações de construção. De 61 plantas foram produzidos 18.606,25 m³/dia de biodiesel para comercialização, no entanto, não havendo nenhuma em Pernambuco (Brasil - ANP, 2012). A evolução anual da produção da capacidade nominal só vem crescendo desde 2005 (Figura 1).

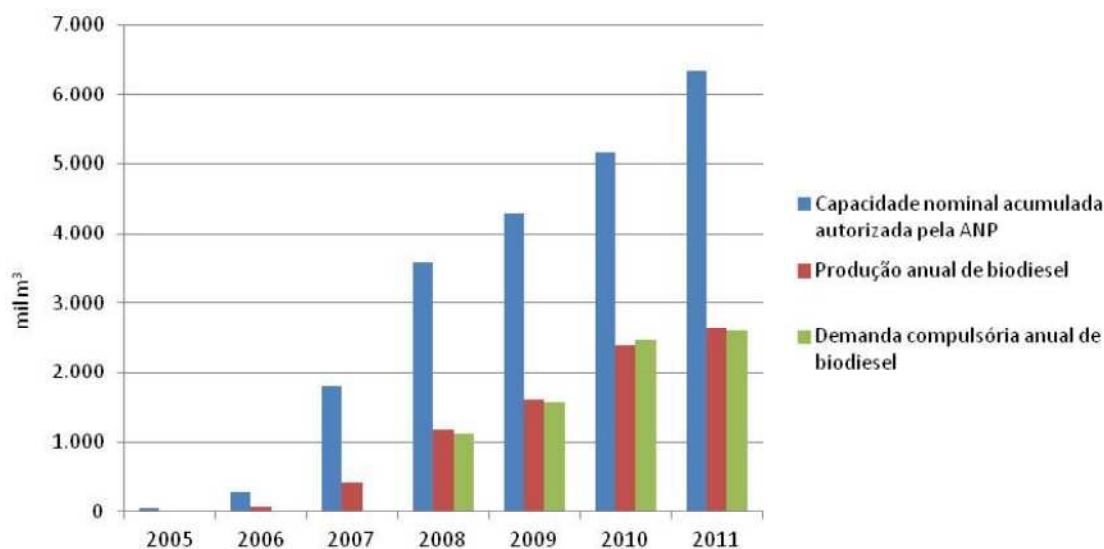


Figura 1 -Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP. Fonte: Brasil - ANP, 2012.

2.4 MATÉRIA-PRIMA

As matérias-primas do biodiesel são os óleos vegetais e as gorduras animais. Os óleos e gorduras são constituídos de triacilgliceróis. São compostos de três cadeias de ácidos graxos ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos que possuem uma cadeia carbônica longa, em geral podem variar no tamanho da cadeia carbônica, no número, orientação e posições das ligações duplas. Nas matérias-primas mais empregadas na fabricação de biodiesel (óleos de soja, algodão, girassol, palma, gordura de frango e sebo de boi), os ácidos graxos apresentam cadeias com 14 a 20 átomos de carbono.

Triacilgliceróis como matéria prima para produção de biodiesel têm sido considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (FUKUDA *et al.*, 2001). As fórmulas estruturais dos principais ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel são mostradas na Figura 2.

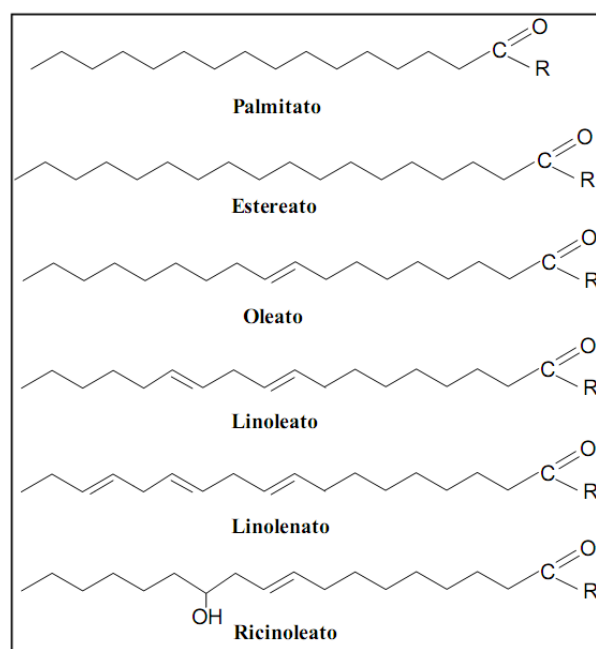


Figura 2 - Fórmula estrutural dos principais ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel. (R = CH₃ ou CH₂CH₃). Fonte: Gomes, 2008.

Os ésteres graxos são líquidos viscosos e gordurosos, e praticamente não apresentam polaridade molecular. Como não apresentam ponte de hidrogênio intramolecular possuem pontos de fusão e ebulição inferiores aos dos ácidos e álcoois de mesma massa molecular (SCRIMGEOUR, 2005; SOLOMONS, 2002). Algumas das propriedades físico-químicas dos principais ésteres metílicos que constituem o biodiesel podem ser vistas na Tabela 1 e, na Tabela 2 a composição química do B100 de soja, girassol e mamona.

Considerando a extensão territorial do Brasil e a diversidade climática, tem-se uma variedade de oleaginosas com potenciais para produção de biodiesel, tais como algodão (*Calotropis procera*), amendoim (*Arachis hipogae*), babaçu (*Attalea speciosa M.*), colza (*Brassica napus L.*), dendê (*Elaeis guineensis N.*), gergelim (*Sesamum indicum*), girassol (*Heliantus annus*), mamona (*Ricinus communis*), pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) e soja (*Glycine max*) (Figura 3) (AZEVEDO, 2008).

Tabela 1 -Propriedades físico-químicas dos principais compostos do biodiesel.

Nome	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Pressão de Vapor (mm.Hg)	Constante de Henry, KH (atm.m ³ .mol ⁻¹)
Palmitato de metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,5	417,0	30,0	-	6,0x10 ⁻⁵	9,0x10 ⁻³
Esterato de metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,5	443,0	39,1	0,850	1,4x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻²
Oleato de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,5	218,5	-19,9	0,874	6,3x10 ⁻⁶	1,4x10 ⁻²
Linoleato de metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,5	230,0	-35	nd	nd	nd
Linolenato de metila	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292,5	-	-52 à -57	nd	nd	nd
Ricinoleato de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	312,5	245,0	-4,5	0,924	nd	nd

Fonte: Adaptado de Toxnet (2009). Nd = Não determinado.

Tabela 2 -Composição centesimal dos principais FAME's de algumas fontes naturais de triacilgliceróis.

FAME	SOJA (%)	MAMONA (%)	PINHÃO MANSO (%)	ALGODÃO (%)	SEBO DE BOI (%)
Mirístico (14:0)	(*)	(*)	(*)	(*)	5,0
Palmítico (16:0)	23,2	2,3	17,9	17,9	29,1
Palmitoleico (16:1)	(*)	(*)	1,0	(*)	3,2
Esteárico (18:0)	5,1	3,0	6,4	3,5	25,3
Oleico (18:1)	29,2	9,9	42,8	24,6	35,8
Ricinoleico (18:1-OH)	(*)	80,3	(*)	(*)	(*)
Linoleico (18:2)	41,0	4,5	31,9	51,6	1,5
Linolênico (18:3)	1,6	(*)	(*)	2,4	(*)

(*) Não detectado. LD = 0,01%. Fonte: PERES *et al.* (2009).

Existe ainda a possibilidade e potencialidade de produção de biodiesel a partir da gordura animal, e como o Brasil se destaca com o maior rebanho bovino do mundo, segundo maior produtor de carne bovina, terceiro maior produtor de carne de frango e quarto maior produtor de carne suína, há disponibilidade imediata para outros segmentos industriais, o que já vem sendo registrado pela ANP (FREITAS, 2008).



Figura 3 - Principais oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. Fonte: <http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.htm>. Acessado em: 20/05/2009.

Freitas e Nachiluk (2009) enfatizaram que o PNPB não deve privilegiar rotas tecnológicas, matérias-primas e escalas de produção agrícola e agroindustrial. De acordo com a ANP, de janeiro a setembro de 2012, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram: óleo de soja, gordura bovina, óleo de algodão entre outros materiais graxos (Figura 4).

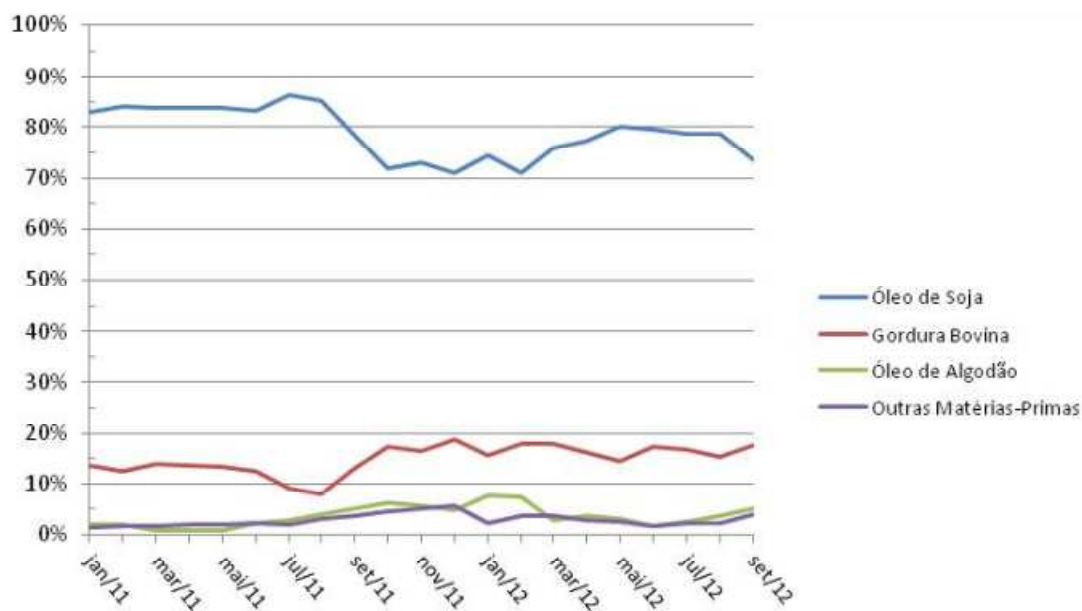


Figura 4 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em junho de 2011. Fonte: Brasil – ANP, 2012.

As principais culturas produzidas no Brasil e as regiões onde são mais cultivadas são mostradas na Figura 5.

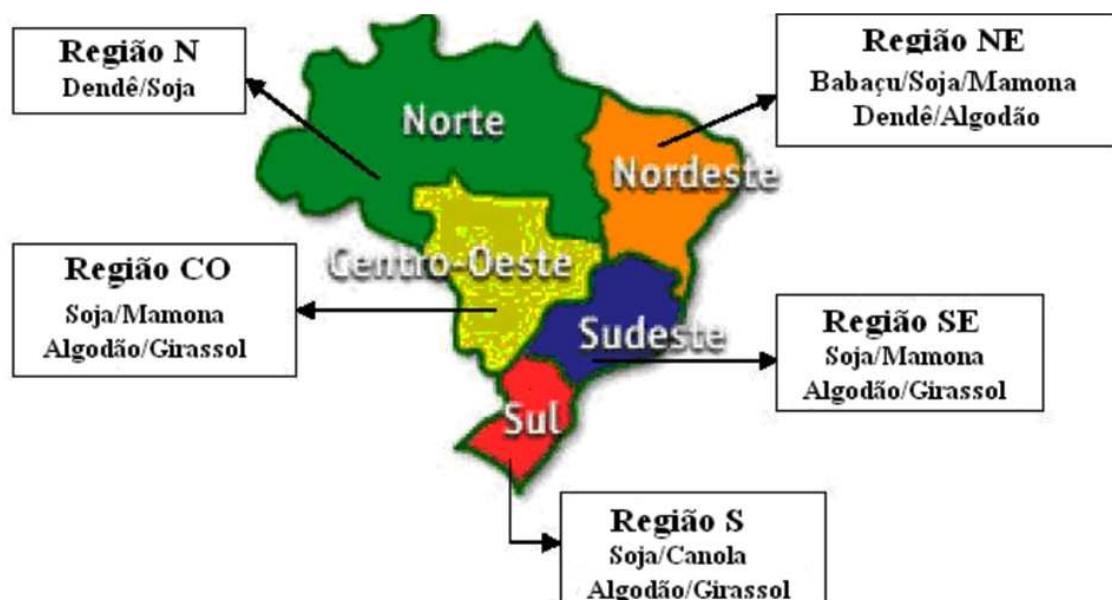


Figura 5 - Produção de oleaginosas no Brasil. Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais/Adaptado pelo Departamento Econômico da FAESP.

Em Mendonça (2007) tem-se um estudo mais detalhado sobre algumas oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel. Na Tabela 3, são apresentadas resumidamente algumas informações sobre algumas oleaginosas.

Tabela 3 -Características de culturas utilizadas na produção de biodiesel.

Mamona	Estável em variadas condições de pressão e temperatura, contém aproximadamente 47 % de óleo (PERES, FREITAS Jr., GAZZONI, 2005). Em geral não se usa misturado a outros óleos em valores maiores que 10 %, pelas dificuldades de separação, devido à sua alta densidade (MAPA; JBIC, 2006).
Amendoim	Possui cerca de 50 % de óleo na amêndoa; cultivado em áreas de renovação de canaviais no Sudeste, e em consórcio com a mamona pode duplicar a produção de óleo por hectare, no entanto tem baixa estabilidade no país, não havendo grandes investimentos (PERES, FREITAS Jr., GAZZONI, 2005).
Girassol	As condições climáticas do Brasil são favoráveis ao cultivo de girassol e seu custo de produção, comparado com outros produtos é baixo. Cultivado no Centro-oeste, Sul e Sudeste (MAPA, 2006). Seu óleo é de excelente qualidade, com aproximadamente 42 % de óleo (QUEIROZ, 2006).
Dendê	Cultura permanente com produção contínua ao longo do ano, sem problemas de sazonalidade, pode ser plantado em áreas alteradas, podendo ser combinado com leguminosas em sua fase jovem (SUFRAMA, 2003). Depois da Colômbia e Equador, o Brasil é o décimo primeiro maior produtor de óleo de dendê mundial e terceiro da América Latina (PERES, FREITAS Jr., GAZZONI, 2005). No entanto, além da dificuldade da mecanização da colheita, ela acontece no mínimo em 3 anos e o óleo tem de ser extraído dentro de 24 horas (MAPA; JBIC, 2006; SUFRAMA, 2003).
Soja	De produção intensiva e aplicação variada, única suficiente para produção imediata de biodiesel, suprindo os 5 % de aditivo ao óleo diesel (ABIOVE por NAPPO, 2006), abrangendo cerca de 90 % da produção brasileira (MEIRELLES, 2005), e rende de 18 a 22 % de seu peso seco como óleo (WEHRMANN, 2004).

Podem ainda ser utilizados como matéria-prima os óleos residuais de frituras, utilizados como meio de transferência de calor em estabelecimentos e indústrias alimentícias (COSTA NETO; FREITAS, 1996). Com o uso repetido, em temperaturas que chegam a 200 °C, o óleo sofre degradação, tanto por reações hidrolíticas quanto oxidativas (ARELLANO, 1993). Essa rancidez muda as características físico-químicas

e organolépticas do óleo, tornando-o mais escuro, viscoso e com alto índice de acidez; mesmo com a possibilidade de purificação, a relação custo/benefício não atrai as empresas, descartando-o no meio ambiente (COSTA NETO; FREITAS, 1996).

Entre os trabalhos que utilizam esta matéria-prima, de baixo custo e com alto papel social, estão:

Zheng *et al.* (2006) trabalharam com óleo de fritura, constituído principalmente de óleo de canola, metanol e catalisado por ácido sulfúrico. Investigaram a razão molar, agitação e temperatura, apresentando como variável de maior impacto a concentração de álcool, trabalhando até com valores de 162:1 da razão molar metanol:óleo.

Bouaid *et al.* (2007) armazenaram várias amostras de biodiesel metílico de óleo de fritura por 30 meses e concluíram que a estabilidade independe do óleo, mas sim da estocagem.

Georgogianni *et al.* (2007) conseguiram produzir biodiesel metílico a partir de óleo de frituras, da mistura soja:algodão 50:50, por agitação magnética e por ultrassom, estando este último dentro das especificações esperadas em menos tempo de reação.

Encinar *et al.* (1999) variaram os catalisadores da etanolise com óleo de fritura, numa reação de dois estágios, apresentando melhores resultados na razão molar 12:1 etanol:óleo, considerando o hidróxido de potássio o melhor catalisador.

Silva (2008) investigou o índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática, massa específica e composição de ácidos graxos do biodiesel obtido a partir do óleo de fritura. O autor testou catálise ácida e básica, com metanol e etanol, com seus melhores rendimentos em metanólise por catálise básica na proporção álcool:óleo de 6:1.

2.5 APLICAÇÃO DE BIODIESEL EM MOTORES TIPO DIESEL

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é inviável por apresentar, principalmente, alta viscosidade, baixa volatilidade e altos índices de ácidos graxos livres que acarretam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta com formação de acroleína devido à oxidação do óleo; polimerização durante combustão e estoque (AGARWAL; DAS, 2001; DORADO *et al.*, 2003;

ENCINAR *et al.*, 2002; FUKUDA *et al.*, 2001). Uma combustão incompleta do óleo vegetal pode ocasionar depósitos de carbono nos pistões e aquecimento do motor. Sua alta viscosidade pode entupir as vias de acesso do combustível no motor e ocasionar problemas na partida.

Uma das alternativas para esses problemas é a transformação de óleos e gorduras em ésteres de cadeia mais curta, reduzindo significativamente a viscosidade dos óleos vegetais, ou ainda diluição, microemulsificação com metanol ou etanol (NASCIMENTO *et al.*, 2001). Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI, 1998), visto que o processo é relativamente simples (SCHUCHARDT, 1998) e promove a obtenção do biodiesel (mono-alquil éster de ácidos graxos), cujas propriedades são similares às do óleo diesel (CARDONE *et al.*, 2003; DORADO *et al.*, 2002; DUNN, 2002; FUKUDA *et al.*, 2001; MA; HANNA, 1999; ZHANG *et al.*, 2003;).

Soranso (2006) realizou testes com diferentes proporções da mistura diesel e biodiesel em tratores, e concluiu que essa mistura influencia no consumo horário volumétrico, consumo horário ponderal, consumo específico e consumo de combustível por área trabalhada; mas que a mistura biodiesel metílico e etílico 50 % não limita o funcionamento do motor. Para o B100, apresentou um aumento de 15,5 % do consumo horário volumétrico, 18,1 % no consumo horário ponderal, 18 % no consumo específico e 16 % no consumo de combustível por área trabalhada, em relação ao óleo diesel. Outras variáveis de desempenho do motor não foram influenciadas.

Camara (2004) investigou o desempenho de tratores com o uso de biodiesel etílico destilado em B5, B15, B25, B50, B75 e B100, e concluiu que não houve diferença entre o desempenho do motor, porém para misturas B50, B75 e B100 o consumo de combustível aumentou em média de 22 %.

Mendonça (2007) resume em seu trabalho uma pesquisa realizada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA) junto ao Banco de Cooperação Internacional do Japão (JBIC), em 2006, problemas causados pelo uso do biodiesel em motores diesel no Brasil (Tabela 4).

Tabela 4 -Problemas causados pelo uso do biodiesel em motores diesel no Brasil.

Processo de produção e uso de biodiesel		
Característica	Efeito	Problema
Metanol livre	Corrosão do alumínio e zinco	Danificação da peça
H ₂ O livre e dissolvido	Transformação do biodiesel em gordura, corrosão, contaminação por microrganismos	Entupimento do filtro, danificação/travamento da peça
Glicerina livre	Corrosão de metais não ferrosos, adesão de sedimento nas partes das fibras da celulose	Entupimento do filtro, danificação da peça e adesão de sedimento
Características físicas e químicas do combustível		
Característica	Efeito	Problema
Constituição química do éster	Efeitos sobre borrachas e plásticos	Vazamento de Combustível
Alta viscosidade	Elevação da pressão de injeção	Redução da longevidade da peça
Alta viscosidade em baixas temperaturas	Elevação parcial da temperatura, aumento da carga sobre a peça e necessário aquecimento no inverno	Travamento da bomba de injeção e insuficiente pulverização
Poder de combustão	Redução de potência	Não apresenta defeito, mas ocorre mau funcionamento
Instável à deterioração e oxidação		
Característica	Efeito	Problema
Elementos ácidos, corrosivos como ácido fórmico e ácido acético	Corrosão de metais	Corrosão e deterioração
Polímeros	Sedimentação de matéria	Entupimento de filtro

Fonte: MAPA; JBIC (2006).

Hilbert *et al.* (2005) realizaram testes com biodiesel em tratores do modelo Deutz Fahr AX 120, de seis cilindros, com potência nominal de 86,9 kW. Utilizaram 80 % de óleo diesel + 20 % biodiesel (B20) e 100 % biodiesel (B100). Os resultados médios obtidos em potência máxima mostraram que o óleo diesel teve um consumo de 21,9 L/h, a mistura B20 23,1 L/h e o B100 23,7 L/h, o que ele atribui ao menor poder calorífico do biodiesel em relação ao diesel; ainda assim, comprova-se a viabilidade do uso do biodiesel como combustível.

Reis (2004) realizou testes em tratores comparando o consumo de biodiesel filtrado e destilado para B5, B15, B25, B50, B75 e B100. Seus resultados indicaram que o tipo de biodiesel não influenciou no consumo de combustível, havendo um pequeno aumento de B50 até o B100.

2.6 PROPRIEDADES DO BIODIESEL

As propriedades dos combustíveis dieiseis e biocombustíveis são regulamentadas pela ANP. Assim, todas as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, por lei, devem ser cumpridas. Para o biodiesel não é diferente, certos cuidados devem ser tomados, pela indústria de biocombustíveis, para que o mesmo chegue até o consumidor com uma boa qualidade, e para isso acontecer devem ser observadas algumas propriedades físicas e químicas.

Segundo Dib (2010) tem-se:

- A viscosidade e a densidade, por exemplo, são propriedades fluidodinâmicas de um combustível, e por sua vez importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores dieiseis). Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível na câmara de combustão.

- A transesterificação funciona como um artifício utilizado na indústria de biodiesel, sendo um processo que consiste na redução da viscosidade dos triacilgliceróis, onde suas cadeias de ácidos graxos são separadas do glicerol quando misturados com um álcool. As propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se às do óleo diesel mineral, significando que, deste ponto de vista, não seja necessária qualquer adaptação ou

regulagem no sistema de injeção dos motores, para que se utilize este tipo de combustível.

- A viscosidade é uma grandeza física que está relacionada à força de resistência e ao movimento de um fluido. O estudo do escoamento ou deformação dos fluidos, sob efeito da pressão denomina-se reologia.

- A lubricidade é outra propriedade importante para combustíveis, caracterizando a medida do poder de lubrificação da substância, sendo função importante para várias outras propriedades físicas do combustível, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Motores alimentados a diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoa lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

- A temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca é denominada ponto de fulgor. Esta propriedade assume grande importância quanto à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O ponto de fulgor do biodiesel é superior à temperatura ambiente, o que significa que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado (temperatura mínima de 100°C).

- O poder calorífico do combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo mesmo por unidade de massa, na sua combustão. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel de petróleo é de aproximadamente 10 %. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral.

- O índice de cetano ou cetanagem nos motores do ciclo diesel determina a qualidade da queima do combustível. Portanto quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. O biodiesel apresenta uma ignição mais controlada e queima melhor no motor do que o próprio óleo diesel mineral, por apresentar um índice médio de cetano (52-60) maior do que o óleo diesel mineral (mínimo de 42).

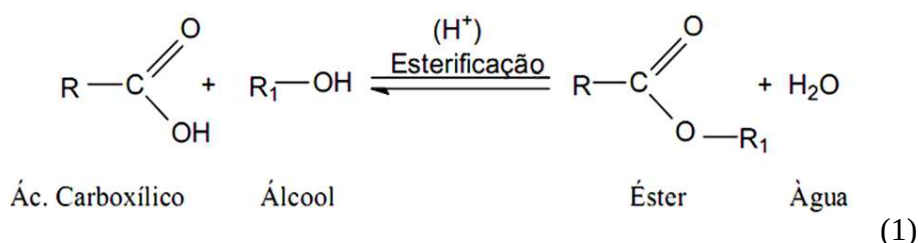
- Uma propriedade determinante para o fator ambiental no uso de combustíveis é a poluição por elementos químicos como enxofre e nitrogênio. Como os óleos vegetais

e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento, por esse motivo o biodiesel é um combustível considerado limpo sendo que grandes quantidades danificam a flora, a fauna, o homem e o motor o qual está sendo alimentado.

O biodiesel é suscetível à oxidação quando exposto ao ar. Esta propriedade pode ser associada à existência das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhoram a conservação do biodiesel.

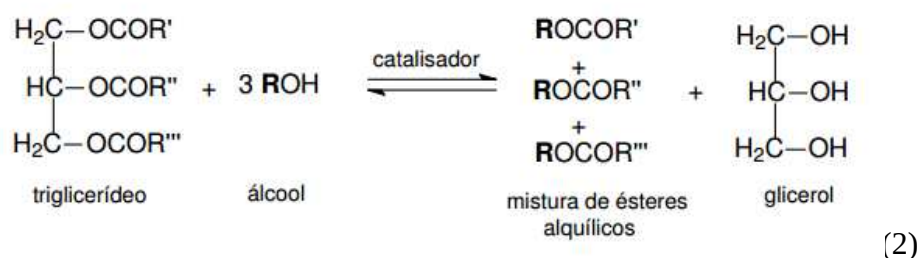
2.7 ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação consiste em substituir uma hidroxila (OH) de um ácido graxo por um radical alcoila (OR_1), formando éster e água; de acordo com a Equação 1. Esta reação é reversível e sua reação inversa é chamada de hidrólise (SILVA, 2008). A transesterificação é uma reação em que um éster é transformado em outro éster (Equação 2).

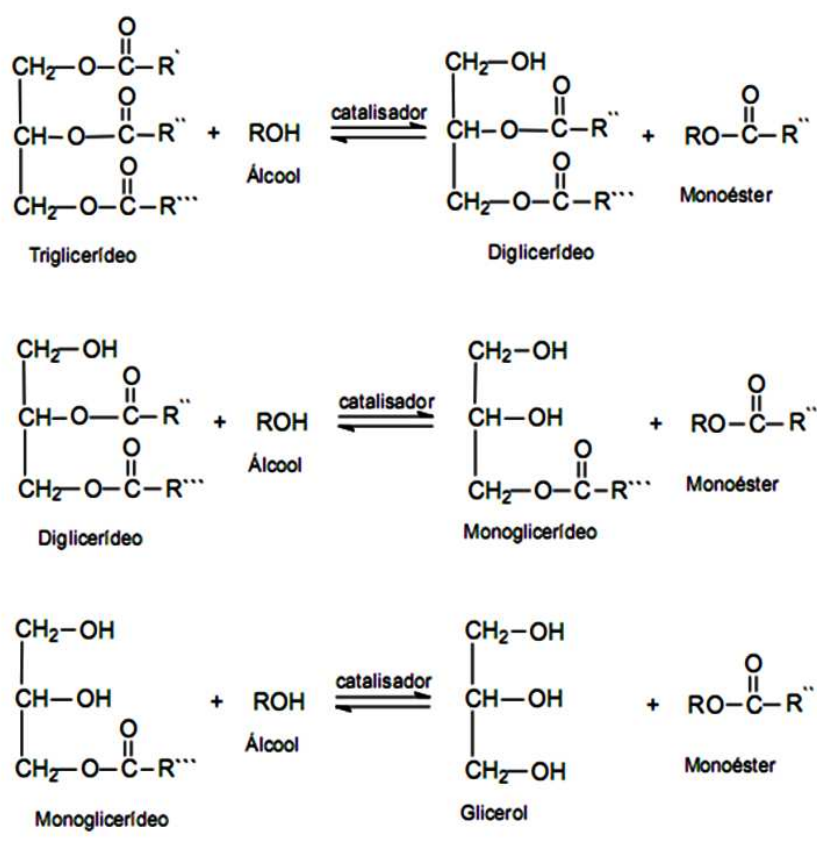


A transesterificação corresponde a uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry Louis Le Châtelier (1850-1936), separação entre a glicerina e o óleo vegetal, e sua posterior substituição pelo álcool na cadeia (KUCEK, 2004; MENDONÇA, 2007) (Equação 2). O processo de transesterificação de óleos vegetais foi realizado pela primeira vez em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick, muitos anos antes do motor de ciclo diesel entrar em funcionamento (LUCENA, 2004; MENDONÇA, 2007).

No processo de fabricação do biodiesel tem-se como subproduto o glicerol, o qual é removido durante a transesterificação, reduzindo assim a viscosidade do biodiesel e a acidez (RAMADHAS *et al.*, 2005a). A remoção durante a transesterificação contribui para deslocar o equilíbrio da reação.

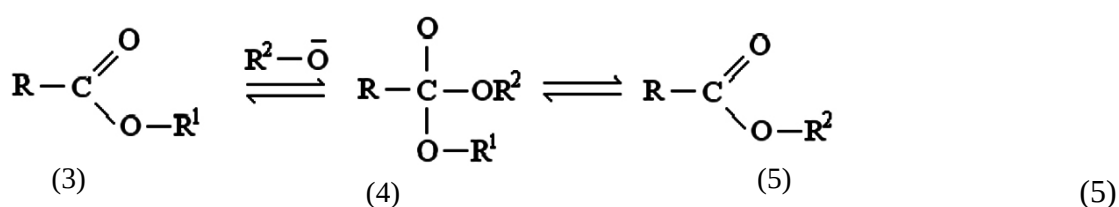
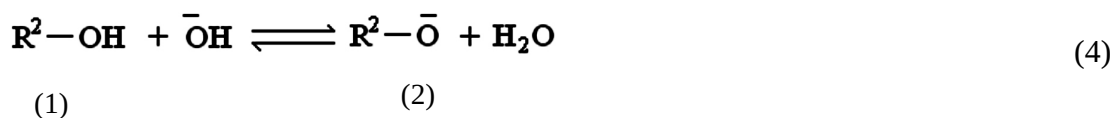


A reação de transesterificação pode ser acelerada com a presença de um catalisador, que pode ser um ácido ou base forte. A reação completa é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, onde diglicerídeos e monoglicerídeos podem ser formados como produtos intermediários da reação de transesterificação (Equação 3) (SILVA, 2008).



O álcool mais utilizado nestas reações é o metanol. No entanto é um produto bastante tóxico e ainda necessita ser importado (MEIRELLES, 2005) e é mais susceptível a oxidação em curtos tempos de estocagem (RAMOS *et al.*, 2003). O que se procura é trabalhar com o etanol, álcool proveniente da cana de açúcar, produzido em larga escala no Brasil (BARBOZA; ALMEIDA, 2006).

Segundo Schuler (2010) o mecanismo da transesterificação alcalina, embora também reversível, é bastante diferente (Equações 4 e 5). Inicialmente a base (normalmente o íon hidróxido proveniente do hidróxido de sódio ou de potássio) remove um próton do álcool (1) produzindo a espécie reativa (2), um alcóxido. Este, por sua vez, ataca o éster inicial (3) para produzir o intermediário tetraédrico (4), que perde um alcóxido para resultar no éster (5). É importante notar a formação de água na etapa de formação do alcóxido, pois além da reversibilidade da reação, a presença de água no sistema resulta na formação do sal do ácido (reação de saponificação), que é uma reação irreversível, o que inibe a transesterificação.



No processo de produção do biodiesel, o éster inicial é um triéster do glicerol um triacilglicerol, exigindo em sua estequiometria três mols de (mono)álcool para cada mol de triacilglicerol, produzindo desse modo três moléculas do monoéster (5). A reação (Figura 6) ocorre em três etapas. Na primeira, mostrada na Equação 3, há formação da primeira molécula de um monoéster e um possível subproduto, um diacilglicerol. Na segunda, forma-se uma segunda molécula de monoéster e uma molécula de outro possível subproduto, um monoacilglicerol. Na terceira etapa, forma-se a terceira molécula de monoéster e uma molécula de glicerol (coproduto).

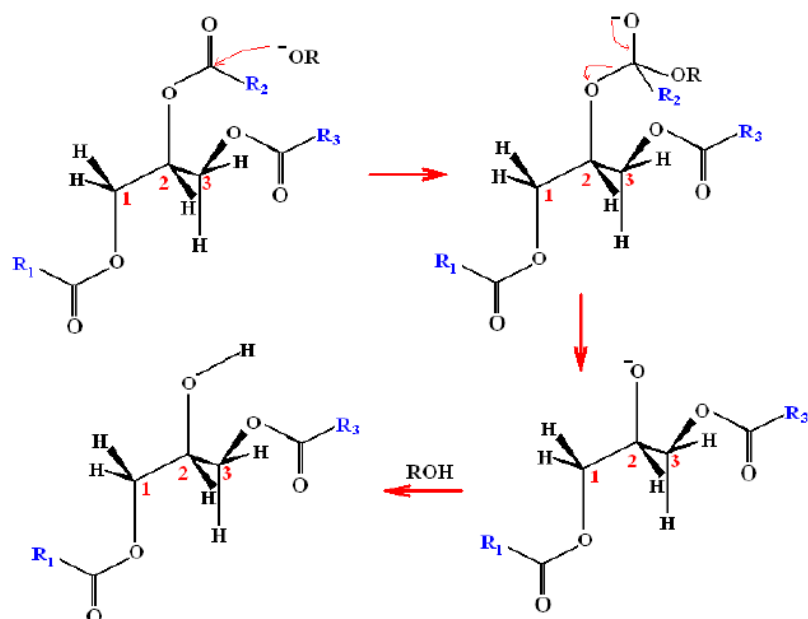


Figura 6- Mecanismo de transesterificação de um triacilglicerol em meio alcalino.Fonte: SCHULER (2010).

De acordo com Corma (1995); Lotero *et al.* (2005); Meher *et al.* (2006) e Silva (2008) a rota por catálise básica é mais vantajosa, com maior rendimento, seletividade e menos problemas de corrosão dos equipamentos, desde que com controle da formação de emulsões, como por exemplo na neutralização do processo de purificação do biodiesel.

Parente (2003) comparou as rotas metílicas e etílicas de acordo com a Tabela 5. Kucek (2004) otimizou o processo de transesterificação etílica com 0,3 % de catalisador básico (hidróxido de sódio), do óleo de soja na proporção de 12:1.

Ferrari, Oliveira e Scabio (2005) investigaram a taxa de conversão em ésteres etílicos produzidos a partir do óleo neutro de soja, sua caracterização físico-química e o consumo do combustível em gerador de energia. Os autores apresentaram uma conversão de 97,5 % do óleo a biodiesel, e quando misturado ao óleo diesel (B20), constataram uma diminuição do consumo do combustível, pois o número de cetano é maior.

Tabela 5 - Comparação entre as rotas metílica e etílica.

Quantidades e condições usuais médias aproximadas	Rotas de processos	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool (kg) por 1000 litros de Biodiesel	90	130
Preço médio do álcool, US\$ / m ³	190	360
Excesso recomendado de álcool recuperável, por destilação, após a reação	100%	650%
Temperatura recomendada de reação	60 °C	85 °C
Tempo de reação (minutos)	45	90

Fonte: PARENTE (2003)

No processo por catálise ácida, as principais vantagens são o catalisador não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres da matéria-prima, não há formação de emulsões e catalisa tanto na esterificação quanto na transesterificação, sendo mais utilizada com os óleos e gorduras que apresentam alto índice de acidez (CORMA, 1995; LOTERO *et al.*, 2005; SILVA, 2008). O que não quer dizer que matéria-prima de alto índice de acidez não possa ser transesterificada por catálise básica, necessitando de um pré-tratamento, em que os ácidos livres são esterificados por catálise ácida, (RAMADHAS *et al.*, 2005b).

O processo de catálise heterogênea (ácida, básica ou enzimática) é menos aplicado. No entanto, os processos catalíticos das indústrias que utilizam catalisadores heterogêneos são por ter maior facilidade de manuseio, poder ser reutilizável separando-se facilmente do meio reacional, diminuindo os problemas de corrosão e contaminação; e no caso da produção de biodiesel ainda dispensa a etapa de lavagem do produto (CORMA, 1995; LOTERO *et al.*, 2005; SILVA, 2008).

Nakpong e Wootthikanokkhan (2010) também otimizaram a reação de transesterificação alcalina por metanólise com óleo de pinhão manso para condição de $T = 60^{\circ}\text{C}$, $N = 600 \text{ rpm}$, $R_{A:O} = 6:1$ e $\% \text{Cat.} = 1,0\%$ por um tempo de reação de 40 minutos, decantando em 24 h.

Silva (2010) utilizou etanol, hidróxido de potássio e óleo de girassol na razão molar álcool:óleo 6:1, a 60°C , baixa agitação e tempo de reação de 1,5 h. Após um repouso de 20 minutos, o produto da reação de transesterificação foi lavado com 45mL

de água deionizada e levado para repouso por mais de 18 h. Logo após foi centrifugada a 2400 rpm duas vezes por 20 minutos com intervalos de 1 min entre as centrifugações.

Melo *et al.* (2010) trabalharam com óleo de peixe, hidróxido de potássio 1%, metanol, a 50 °C, tempo de reação de 30 minutos e tempo de decantação de 12 h para obtenção em média de 18 % em glicerina. Já Barbedo *et al.* (2010) em suas reações com óleo de canola, empregaram hidróxido de sódio e etanol a 50 °C e agitação a 400 rpm, durante 1 h e 30 minutos e separação por centrifugação.

França (2008) determinou o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas biodiesel de mamona – metanol – glicerina e identificou técnicas viáveis para a separação da mistura. Sugere ainda que se estude mais essa separação, inclusive para o óleo de soja, já que é o mais utilizado no Brasil.

Pedrotti e Vieira (2006) trabalharam com óleo de fritura, metanol e hidróxido de potássio com temperaturas entre 40 °C e 60 °C e tempos de reação entre 30 minutos e 40 minutos sob agitação. Após repouso de 1 h foi transferido ao funil de separação por mais 24 h. Depois foi lavada com 2 porções de água gelada e colocada na estufa a 110°C. Já Brolese (2010) utilizou óleo de fritura, metanol a 45 °C, agitação mecânica e um tempo de reação de apenas 5 minutos, com tempo de decantação de 24 h, para diferentes catalisadores (ácidos e básicos).

Concluiu-se a partir dos resultados de Cartoni (2009) que os tempos de decantação médios para que o biodiesel apresentasse separação total da glicerina foi de 2 h para o metilato de sódio contra 3 h com hidróxido de potássio, o que representa uma redução de 50 % no tempo de decantação, ambos com 1 h de reação. Parente (2003) comparou as rotas metílicas e etílicas concluindo tempos de reação de 45 minutos e 90 minutos, respectivamente.

Paiva (2010, pág.108) estudou a transesterificação alcalina tradicional utilizando planejamento experimental e como matéria-prima óleo de babaçu, no entanto, não foram levados em consideração os rendimentos do processo, o que neste trabalho além de terem sido considerados os rendimentos, foram consideradas as purezas dos produtos formados determinada por cromatografia gasosa, diante de diversas combinações (feita por planejamento fatorial) das variáveis: temperatura (T), velocidade de agitação (N), razão molar álcool:óleo ($R_{A:O}$) e percentual de catalisador (%Cat.). Ainda assim, Paiva

(2010, pág 108) encontra suas melhores conversões em $N = 400 \text{ rpm}$, $R_{A:O} = 6:1$ e $\% \text{Cat.} = 1\%$ por um tempo de reação de 60 minutos.

Alamu *et al.*(2007a) realizaram um trabalho, em escala de laboratório, na Nigéria, quantificando os ésteres para produção de biodiesel, muito importante para caracterização e rendimento do biodiesel etílico. Após variar catalisador, temperatura e relação mássica determinaram que as melhores condições da reação de transesterificação foi em 100 g do óleo de palma, 20 % da massa do óleo de etanol, 1 % da massa do óleo de KOH (catalisador) e 60°C por 100 minutos de reação obtendo 92 g de biodiesel.

Alamu *et al.*(2007b) estenderam seus experimentos e investigaram o tempo de reação. Testaram com 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos (nas condições anteriores) e após os testes de viscosidade, densidade, ponto de névoa, ponto de derramamento e ponto de fusão, obtiveram rendimentos médios de 87,4; 90,1; 92,5; 94,2; 96,0; 96,0 e 96,0 % respectivamente. Concluíram que o melhor rendimento é obtido com 90 minutos de reação, tornando-o determinante na produção de biodiesel.

Penteado (2005) apresentou em seu trabalho vários gargalos, efeitos destes gargalos e alternativas para serem supridos, tanto no âmbito técnico quanto econômico com relação ao plano de ação para o Programa Brasileiro do Biodiesel, tais como isenção de impostos e subsídios governamentais, problemas de disponibilidade das matérias primas, respeitando suas entressafras, manutenção das propriedades em processos feitos a baixas temperaturas para não formar sabões e ácidos graxos levando a entupimento de filtros e depósitos em injetores, entre outros cuidados.

2.8 BIODIESEL E O MEIO AMBIENTE

Conforme foi dito anteriormente, o biodiesel é um combustível menos poluente que o diesel de petróleo. Apesar de também haver emissão de dióxido de carbono (CO_2), estudos apontam índices de emissão de CO_2 até 80 % menores em relação ao diesel de petróleo, pois praticamente todo o CO_2 emitido da queima, no motor, consegue ser aproveitado pelas plantas e utilizado por estas durante o seu crescimento e existência, o que o torna uma opção menos agressiva ao meio-ambiente. Logo, o

biodiesel deve assumir papel crescente na matriz energética mundial como estratégica de alta prioridade para o país (DABDOUB, 2003; OLIVEIRA, 2001).

A combustão leva CO_2 à atmosfera, o que promove o acúmulo de gases do efeito estufa e o aquecimento global. Portanto, com a realização da fotossíntese, as plantas retiram praticamente todo o CO_2 emitido nessa combustão (TIMOTHY, 2007).

Vila (2007) apresenta os valores de emissões de CO_2 em milhões de toneladas, por país, com dados referentes a 2004. Esses valores são preocupantes e já foram discutidos nas reuniões sobre o clima e levaram ao acordo de Kyoto (Figura 7).

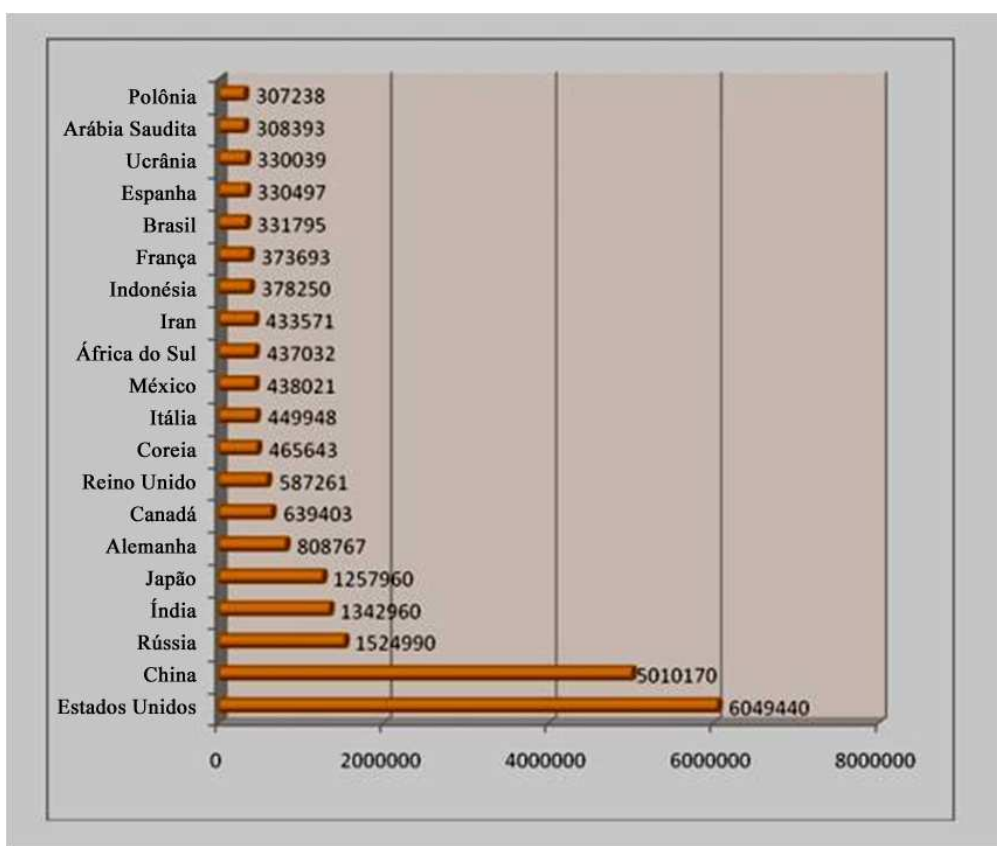


Figura 7 - Valores de emissões de CO_2 (milhões de toneladas) por país (2004). Fonte: Adaptado de VILA (2007).

O biodiesel é um combustível de queima limpa obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, o qual possui como principais vantagens ambientais o fato de ser renovável biodegradável e de baixa toxicidade. O que não quer dizer que não se deve preocupar com as principais formas de

contaminação dos ecossistemas, já que se espera um aumento da comercialização do biodiesel (GOMES, 2008).

O uso do biodiesel traz uma série de benefícios associados à redução dos gases de efeito estufa, e de outros poluentes atmosféricos, tais como o enxofre, além da redução do consumo de combustíveis fósseis. Porém, no processo de fabricação, resíduos e subprodutos são gerados, mas quando adequadamente geridos, podem contribuir para a própria produção de biodiesel.

2.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Segundo Montgomery (2004) os métodos de controle estatístico do processo e o planejamento experimental, são duas ferramentas muito poderosas para a melhoria e otimização do processo e estão intimamente correlacionados.

O sucesso de um planejamento de experimentos depende da forma com que este é estruturado e realizado; entender claramente quais são os objetivos de realizar um experimento é necessário antes de qualquer ação para executá-lo. Através do planejamento de experimentos, se podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado: redução da variação do processo, melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os pretendidos; redução do tempo do processo; redução do custo operacional e melhoria no rendimento do processo (BARROS NETO, SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Os métodos estatísticos requerem que as observações, ou os erros, sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente garantindo a distribuição equânime de todos os fatores não considerados (BARROS NETO, SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Os métodos básicos usados para realizar um eficiente planejamento experimental têm como objetivos: a seleção do melhor modelo entre uma série de modelos plausíveis e de estimação eficiente de parâmetros do modelo selecionado. Todo planejamento experimental começa com uma série inicial de experimentos, com o objetivo de definir as variáveis e os níveis importantes. Podem-se ter variáveis qualitativas (tipo de catalisador, tipo de equipamento, operador, etc.) e quantitativas (temperatura, pressão, concentração, pH do meio, etc.). Os resultados devem ser analisados e modificações

pertinentes devem ser feitas no planejamento experimental caso sejam necessárias (BARROS NETO, SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Um planejamento de experimentos sistematiza as variáveis em estudo e proporciona respostas em menor tempo, minimizando o número de tentativas e erros, destacando-se os planejamentos fatoriais. Um planejamento fatorial completo é constituído por dois ou mais elementos, cada um com valores discretos possíveis ou "níveis", os quais assumem todas as combinações possíveis desses níveis em todos os fatores. Os dados obtidos são utilizados para o estudo de efeitos de interação entre os fatores de resposta, a partir da escolha das variáveis (fatores) e dos valores níveis. Tais interações podem ser representadas por superfícies de respostas que tornam a análise mais efetiva a análise dos efeitos das variáveis envolvidas no processo, determinando os verdadeiros significativos ao processo, otimizando-o. (BOX, G. E. P AND R. D. MEYER, 1986; 1992; OLIVIER, S.; SILVA, V. L. E MOTTA, M., 2007).

Antes de começar a realizar os experimentos, os objetivos e os critérios devem estar bem claros, de modo a dar subsídios para a escolha: das variáveis envolvidas nos experimentos, da faixa de variação das variáveis selecionadas e dos níveis escolhidos para essas variáveis. No caso de muitos fatores, é melhor escolher inicialmente dois níveis, da variável de resposta do planejamento experimental. (BARROS NETO, SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Na Tabela A2 – APÊNDICE A tem-se uma matriz de planejamento fatorial 2^3 com ponto central. As variáveis independentes são: velocidade de agitação; razão molar álcool e óleo; concentração de catalisador. As variáveis dependentes são: rendimento; glicerina residual; sódio; acidez e viscosidade. Simbolizados os níveis superiores por (+1), os níveis inferiores por (-1) e o ponto central por (0), estes representados por valores intermediários entre os níveis superiores e inferiores. As combinações de um planejamento 2^3 com ponto central geram respostas em todas possíveis combinações dos níveis (matriz de planejamento).

Para os cálculos estatísticos dos resultados obtidos a partir dos experimentos realizados seguindo o planejamento fatorial tem-se:

- Os efeitos principais e de interação (Equação 6):

$$Efeito (X) = \frac{\sum a_i R_i}{N/2} \quad (6)$$

Para:

- a_i - a variável codificada do efeito para o ensaio;
- R_i - o rendimento médio do ensaio;
- N - o número total de ensaios.

Obtém-se assim uma tabela de distribuição de sinais para os efeitos, facilitando os cálculos.

- A variância conjunta (Equação 7):

$$Sc^2 = \frac{\sum v_i s_i^2}{\sum v_i} \quad (7)$$

Para:

- v_i - o número de graus de liberdade do ensaio;
- s_i^2 - a variância do ensaio.

E, com o número de graus de liberdade determina-se o desvio padrão dos efeitos.

- O desvio padrão dos efeitos (Equação 8):

$$S_{ef.} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{Sc^2}{n}} \quad (8)$$

Para:

- n - número de repetições autênticas dos ensaios.

- O Intervalo de Confiança (Equação 9):

$$IC = s_{ef.} \times t \quad (9)$$

Para:

- t - valor de t de student para o número de graus de liberdade do experimento e com 95 % de confiança.

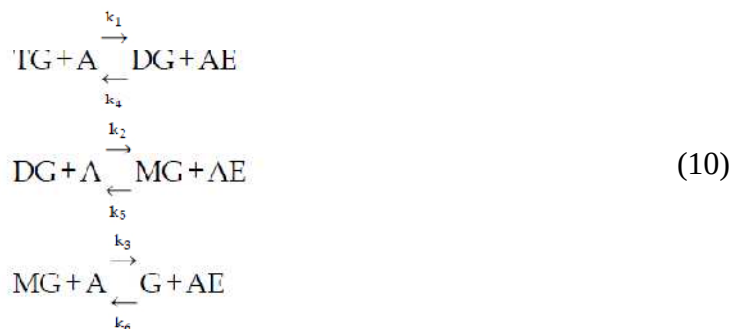
Com base nos cálculos estatísticos, realizados pelo próprio Statistic[®] 8.0, tem-se os efeitos significativos para cada variável.

As técnicas estatísticas e matemáticas cada vez mais são utilizadas para redução de custos nas pesquisas, redução de tempo de resposta e facilidade em interpretar um grande número de experimentos. Grimaldi *et al.* (2005) otimizaram a reação de transesterificação química para o óleo de palma realizada através de um experimento fatorial completo com 3 percentuais de catalisadores (0,2%; 0,3% e 0,4%) e 3 tempos de reação (20, 40 e 60 minutos) a 100 °C, obtendo melhores resultados com 0,4% de metóxido de sódio e 20 minutos de reação.

2.10 CINÉTICA QUÍMICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A cinética do processo catalítico de transesterificação tem como principais variáveis operacionais o tipo e teor de catalisador, a temperatura, a velocidade de agitação e razão molar álcool:óleo. Trata-se de um processo que ocorre com significativa velocidade de reação, com larga aplicação industrial, operando em meios de elevadas razões molares álcool/óleo de formas praticamente irreversíveis (Diasakou *et al.*, 1999; Darnoko *et al.*, 2000), ou de outro modo considerados reversíveis (Freedman *et al.* 1986; Nouredдини e Zhu, 1997; Meher *et al.*, 2006).

Nouredдини e Zhu (1997) estudaram a cinética da transesterificação alcalina do óleo de soja por rota metílica e catalisada por hidróxido de sódio 2%. Consideraram as reações como reversíveis, e caracterizaram o processo via reação global do triglicerídeo e metanol produzindo monoésteres e glicerina. Koflutar *et al.* (2010) também consideraram a reação reversível para a transesterificação do óleo de girassol a uma razão álcool:óleo 6:1 e 1% de catalisador (KOH). As equações de balanço de massa dos diferentes componentes do meio reacional desenvolvidas por Koflutar e seus colaboradores estão descritas no Esquema 1 das Equações 10 à 16, incluindo taxas de reação de segunda ordem.



$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{TG}] - k_4[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{DG}][\text{AE}] \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{DG}] - k_3[\text{MG}][\text{A}] - k_4[\text{DG}][\text{AE}] + k_5[\text{MG}][\text{AE}] \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_3[\text{A}][\text{MG}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{MG}][\text{AE}] + k_6[\text{G}][\text{AE}] \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{G}]}{dt} = k_6[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{G}][\text{AE}] \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}][\text{TG}] - k_2[\text{A}][\text{DG}] - k_3[\text{A}][\text{MG}] + k_4[\text{DG}][\text{AE}] + k_5[\text{MG}][\text{AE}] + k_6[\text{G}][\text{AE}] \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{AE}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{A}] + k_3[\text{MG}][\text{A}] - k_4[\text{DG}][\text{AE}] - k_5[\text{MG}][\text{AE}] - k_6[\text{G}][\text{AE}] \quad (16)$$

Esquema 1 - Equações do balanço de massa referente às etapas de reação de transesterificação alcalina de óleo de girassol, reversível, razão álcool:óleo 6:1; 1% de catalisador. Fonte: KOFLUTAR *et al.* (2010).

Permsuwan *et al.* (2011) estudaram a cinética de transesterificação do óleo de palma e metanol em condições supercríticas, propondo um modelo cinético de primeira ordem, do qual se obteve $r_{\text{TGL}} = (1,57 \times 10^9) e^{-[105404/RT]} C_{\text{TGL}}$.

Um levantamento bibliográfico de estudos da cinética de produção de biodiesel (PERMSUWAN *et al.*, 2011) está resumido na Tabela 6, do qual se percebe variação dos valores de valores de k_1 , segundo as condições praticadas. As energias de ativação situam-se numa faixa de 11.2 a 105 kJ/mol.

Tabela 6 – Revisão da literatura de estudos da cinética de produção de biodiesel.

Referência	n	m	k_1 (s ⁻¹)	T (°C)	P (atm)	k_0	E_a (kJ/mol)
Cheng <i>et al.</i> (2008)	1,5	0	0,01374	250	100-160	12,45	28,9
			0,02366	265	100-160		
			0,02585	280	100-160		
			0,02923	310	100-160		
Song <i>et al.</i> (2008)	0,96	1,05	n, d,	200-400	Acima 400	4,3x10 ⁵	105,3
Joelianingsih <i>et al.</i> (2008)	1	0	0,0034	250	1	4,208	30,8
			0,0051	270	1		
			0,0056	290	1		
He <i>et al.</i> (2007)	1	0	0,000119	210	280	0,00194	11,2
			0,000125	220	280		
			0,000133	230	280		
He <i>et al.</i> (2007)	1	0	0,000366	240	280	170,8	56,0
			0,000422	250	280		
			0,000525	260	280		
			0,000782	270	280		
Kusdiana and Saka (2001)	1	0	0,000881	280	280	3,33	38,4 ^a
			0,0002	200	70		
			0,0003	230	90		
Kusdiana and Saka (2001)	1	0	0,0007	270	12	145,57	47,1 ^b
			0,0071	300	14		
			0,0178	350	19		
			0,0249	385	65		
			0,0503	431	90		
			0,0803	487	105		

Fonte: adaptado de PERMSUWAN *et al.* (2011); n. d. corresponde a nenhum dado.

Diasakou *et al.* (1998) propuseram um mecanismo para o processo operado com óleo de soja e rota metílica, em três etapas irreversíveis com cinética de primeira ordem, justificado pelo uso de excesso de álcool. Na primeira etapa o triglicerídeo reagiu com metanol produzindo diglicerídeo e monoéster, numa segunda etapa o diglicerídeo reagiu com metanol produzindo monoglicerídeo e monoéster e, finalmente na terceira etapa o monoglicerídeo produzindo monoéster e glicerina.

Kusdiana e Saka (2001) simplificaram este modelo de Diasakou *et al.* (1998) num mecanismo de apenas uma etapa irreversível de primeira ordem, na qual um mol do triglicerídeo reagiu com três mols de metanol produzindo três mols de monoésteres e

glicerina. Então resultou um taxa de reação expressa por $r = kC_{TGL}$. Desta se obtiveram valores de k_1 entre $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para temperaturas entre $200^\circ\text{C} - 487^\circ\text{C}$.

Dossin *et al.* (2006) realizaram uma simulação do processo de transesterificação heterogêneo catalisado por Mg-O para produção industrial de biodiesel. Utilizaram o acetato de etila com metanol em um reator modelo industrial em batelada. Obtiveram produção do oleato de metila - simulando uma produção de biodiesel de óleo de canola. Utilizaram ainda um modelo cinético baseado no mecanismo de Eley-Rideal em três etapas. Neste caso a reação de transesterificação ocorre entre a solução de metóxido de magnésio e, o acetato de etila (glicerídio) na fase líquida, admitindo que a velocidade de adsorção do metanol sobre o MgO seja determinante para todo o processo. Como resultado foi obtida uma produção de 500 toneladas de acetato de metila por ano, nas condições de $V = 10 \text{ m}^3$; 5 kg Mg-O. Uma produção de 100.000 toneladas do biodiesel foi obtida por ano a 323 K em reator de agitação contínua ($V = 25 \text{ m}^3$), evidenciando a prática do catalisador heterogêneo como viável para utilização em escala industrial.

Al-Zuhair *et al.* (2007) propuseram um mecanismo cinético do efeito da interação do óleo de palma e o do metanol, utilizando lipase como agente catalisador, na produção de biodiesel. Varma e Madras (2007) fizeram uma comparação dos efeitos da razão molar álcool e óleo, temperatura e tempo de reação para obtenção de biodiesel metílico e etílico utilizando fluidos supercríticos.

Halim e Kamaruddin (2008) também estudaram a cinética da transesterificação de óleo de palma residual utilizado em cozinha, com metanol e catalisada por lipase comercial. Obtiveram conversões de até 88 % para razão molar metanol:óleo 4:1, 4 % de catalisador em massa de óleo, $N = 200 \text{ rpm}$, e tempo de reação de 12 horas.

Combinando efeitos devidos aos teores do catalisador e à temperatura Vicente *et al.* (2004, 2005, 2006) e Darnoko e Cherya (2000) identificaram os melhores resultados em quantidades maiores de catalisador, afirmando que a quantidade de catalisador prevalece sobre o efeito da temperatura. Tsuji *et al.* (2009) utilizaram uma razão molar do metanol:óleo de 3:1 para eliminação da resistência da transferência de massa entre as fases de metanol/triglicerídeos.

Aspectos referentes às presenças de mais de uma fase líquida nas operações de transesterificação foram abordados por Melo (2007). O autor observou efeitos que

envolvem a transferência de massa de difusão do óleo para interface e para a fase álcool; reação química entre os reagentes na fase álcool e difusão, considerando o consumo destes durante a reação química.

Sengo *et al.* (2010) justificaram as limitações de transferência de massa em cinéticas de processos de transesterificação apenas pela imiscibilidade dos reagentes. Procederam as operações da reação de transesterificação em um reator de 30 L em condições previamente otimizadas alcançando rendimentos de ésteres de ácidos graxos de 88 % após 90 minutos de reação.

As limitações impostas pelos efeitos de transferência de massa foram objeto de estudo com vistas a busca de soluções para se realizar estas operações de formas mais rápidas. Testes com misturadores estáticos foram feitos por Frascari *et al.* (2008), os quais apresentaram melhor desempenho que os sistemas com agitação mecânica.

Segundo Zhang *et al.* (2003) a transesterificação catalisada por base convencional foi caracterizada por taxas de reação lentas em duas fases de reação inicial e final, admitidas limitadas por transferência de massa entre fases polar metanol/glicerol e apolar, do óleo. Ma *et al.* (1999), Stamenkovic *et al.* (2007, 2008) e Zhou e Boocock (2006) também avaliaram o processo em duas etapas e explicaram o aumento da taxa de reação na segunda etapa devido um aumento da área da fase polar e uma redução no tamanho das gotas durante a dissolução do óleo no álcool.

Stamenkovic *et al.* (2007) colocaram que a formação de monoglicerídeos, diglicerídeos e sabões inibe a coalescência destas gotículas e favorecem a formação de uma emulsão estável de pequenas gotículas, o que faz com que a transferência de massa não mais seja a etapa limitante do processo reacional global. Diferentemente dos estudos de Vicente *et al.* (2005), que consideraram os efeitos da reação de saponificação insignificantes.

Aplicações de ultrassom (20 kHz) ao processamento de transesterificações, envolve a incidência de ondas de elevadas intensidades sobre as interfaces das fases imiscíveis envolvidas no processo heterogêneo da reação proporcionando aumento no contato interfacial, promovendo maiores atividade e das gotículas microscópicas e macroscópicas (COLUCCI *et al.*, 2005). HANH *et al.* (2008) observaram que o alto rendimento sob a condição de irradiação ultrassônica foi devido à mistura de alta

velocidade e de transferência de massa entre o metanol e trioleína, bem como a formação de micro emulsões resultantes do fenômeno de cavitação ultrasônica. Já observada, a cavitação pode ser usada para intensificação da reação e diminuição da imiscibilidade entre os reagentes (KELKAR *et al.*, 2008), reduzindo a heterogeneidade do sistema (DESHMANE *et al.*, 2009). Em trabalho de Fan *et al.* (2010), que gerou alto rendimento para o biodiesel de óleo de semente de algodão, foi possível melhorar a transferência de massa entre o metanol e óleo de semente de algodão sob a condição de irradiação ultra-sônica com cavitação.

A introdução nos meios reacionais de transesterificação de um segundo solvente, denominado co-solvente, tem sido avaliada como método de aceleração das operações deste processo. Experimentos foram realizados por Ataya *et al.* (2006) em temperatura ambiente de transesterificação do óleo de canola com metanol, com evolução minimizada segundo a utilização do co-solvente tetrahidrofurano (ATAYA *et al.*, 2007; SORIANO *et al.*, 2009). Processamentos com óleos de milho, girassol, colza, soja e óleo de palma também foram acelerados pela adição do solvente éter dimetílico (GUAN *et al.*, 2007). Park *et al.* (2009) utilizaram um éster metílico de ácido graxo como um co-solvente, indicando a possibilidade para aumentar a transferência de massa entre as fases óleo e metanol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para otimização das condições de condução dos experimentos foi elaborado um planejamento fatorial 2^4 com ponto central para as transesterificações alcalinas com óleo de soja e óleo de girassol utilizando como catalisador metóxido de sódio (Tabela 7). Como variável independente estudou-se temperatura, velocidade de agitação, razão molar álcool:óleo e concentração de catalisador por serem as mais discutidas na literatura (citada na fundamentação teórica). Como variável dependente foram investigadas o rendimento a biodiesel, glicerina residual, concentração de sódio, índice de acidez e viscosidade, por serem parâmetros que, caso ultrapassem os limites permitidos pela ANP, outros parâmetros também apresentam irregularidades. Objetivaram-se identificar condições de produção de biodiesel com elevados rendimentos a biodiesel, baixos teores de glicerina e sódio, reduzidos índices de acidez e viscosidades dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Tabela 7 -Parâmetros e níveis do planejamento fatorial – Metóxido de sódio.

Fator	- 1	0	1
Temperatura (°C)	30	55	80
Velocidade de agitação (rpm)	200	400	600
Razão molar álcool:óleo	4:1	6:1	8:1
Concentração do catalisador (%)	0,2	0,5	1,0

Foi realizado um total de 19 experimentos com o óleo de soja e 19 experimentos com óleo de girassol. A distribuição de níveis por experimento está apresentada na Tabela A.1 (Apêndice A).

Para as transesterificações alcalinas com óleo de soja e óleo de girassol utilizando como catalisador etóxido de sódio foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 com ponto central, o qual pode ser um ponto intermediário entre o menor e o maior nível (Tabela 8), levando-se em consideração as mesmas justificativas para as escolhas das variáveis, com exceção do fator temperatura, pois o nosso sistema de reação de produção de biodiesel (Figura 8) contém uma parte do sistema aberto, pela parte superior

do condensador que não permitia reprodutibilidade e repetibilidade nas reações com etanol, diferente das reações com metanol.

Tabela 8 -Parâmetros e níveis do planejamento fatorial – Etóxido de sódio.

Fator	- 1	0	1
Velocidade de agitação (rpm)	200	400	600
Razão molar álcool:óleo	4:1	6:1	8:1
Concentração do catalisador (%)	0,2	0,5	1,0

Foi realizado um total de 11 experimentos com o óleo de soja e 11 experimentos com óleo de girassol (Tabela A2, Apêndice A). Para identificação de quais variáveis influenciam no processo de produção de biodiesel foi utilizado o software Statistic[®] 8.0. Os resultados processados pelo programa computacional são representados em gráficos de Pareto (Apêndice B), que ilustram a relação e interação entre as diversas variáveis estudadas, indicando as que promovem maior impacto sobre processo.

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA POR CATÁLISE HOMOGÊNEA

As operações dos processos de transesterificação em presença do catalisador metóxido de sódio ou etóxido de sódio foram realizadas em reator de mistura termostatizado (1 L), procedendo-se aquecimento com auxílio de um sistema de circulação de uma solução aquosa de etilenoglicol (1,2-etanodiol) a 30% (v/v). A temperatura da solução aquosa foi controlada com auxílio de um controlador digital de temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$). Manteve-se a agitação dos meios de reação via controle com sistema provido de um tacômetro. O sistema de reação foi montado e operado de acordo com o que consta da Figura 8.

Como matérias-primas foram utilizadas óleo de soja e óleo de girassol adquiridos no comércio local. Operou-se procedendo à adição de 300 mL do óleo no reator sob agitação controlada obedecendo aos parâmetros constantes das Tabela 7 e Tabela 8. Após a estabilização térmica do meio na temperatura desejada para a operação, adicionou-se a solução de metóxido ou etóxido de sódio pela parte superior do reator, mantendo a mistura sob refluxo durante o tempo de operação. A solução de

metóxido ou etóxido de sódio foi previamente preparada dissolvendo-se o NaOH no álcool, a partir do percentual em massa de óleo definido no planejamento.

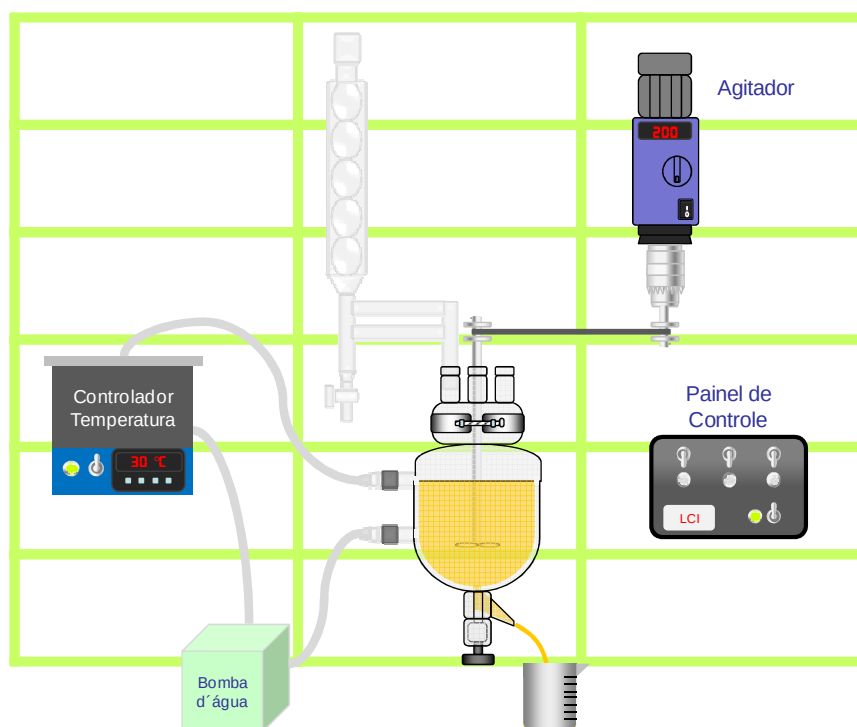


Figura 8 - Sistema de reação de produção de biodiesel. (A) Foto do sistema: 1- Reator encamisado de 1 L; 2- coletor de destilado; 3- painel de controle; 4- bomba de circulação do banho de aquecimento; 5- reservatório com água/glicerol para aquecimento do reator, dotado de controle digital de temperatura (aquecimento elétrico); 6- agitador. (B) Esquema do sistema.

Ao término da operação, as fases reacionais foram transferidas para um funil de separação, promovendo-se a decantação de duas fases. Estas operações ocorreram por 2 horas quando do emprego do metóxido de sódio e por 24 h no caso do etóxido de sódio. Removeu-se a fase inferior que contém o coproduto da reação (glicerina) mais óleo residual que não reagiu ou reagiu parcialmente (mono, di e triacilgliceróis). Ajustou-se o pH da camada superior (biodiesel impuro) com uma solução de ácido sulfúrico 10 % em massa, até a neutralidade. Posteriormente foram realizadas duas lavagens da fase superior com água destilada para remoção de resíduos de glicerol, do álcool utilizado e do hidróxido de sódio. Em seguida filtrou-se o biodiesel produzido, o qual foi posto em estufa a 105 °C por 1 hora, para secagem. O mesmo foi armazenado em recipiente de vidro âmbar para posteriores análises, bem como a glicerina produzida.

3.3 QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES POR CROMATOGRAFIA A GÁS

As amostras de biodiesel obtidas da operação das transesterificações foram diluídas em hexanona concentração de 8 mg/mL (40 mg em 5 mL), adicionando-se em seguida 1 mL desta solução a 1 mL da solução de heptadecanoato de metila em hexano (1 mg/mL). Esta mistura foi analisada por cromatografia a gás, da qual foram obtidos os cromatogramas (Figura C1 – Apêndice C). O volume injetado no cromatógrafo foi de 2 µL para todas as amostras. As demais condições analíticas estão resumidas a seguir.

3.3.1 Condições cromatográficas

Foi utilizado para as análises cromatográficas um cromatógrafo a gás marca CG, modelo CG-Master, dotado de detector de ionização de chama; coluna capilar (megabore) de sílica fundida contendo um filme com 0,25 µm de polietilenoglicol (Carbowax 20 M), com 30 m de comprimento e 0,54 mm de diâmetro. A temperatura do detector foi ajustada para 200 °C e a do vaporizador para 150 °C. O forno da coluna recebeu a seguinte programação: 70 °C durante 3 minutos; subindo 10 °C/min até 175°C, permanecendo nesta por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 190 °C, permanecendo por 5 minutos. A fase móvel foi o hidrogênio (5mL/min), com uma razão de divisão (split) de 1/20.

O cálculo do rendimento dos ésteres foi efetuado a partir da massa inicial do óleo, da massa de biodiesel obtida após a etapa de purificação e da pureza do produto. Para a determinação da pureza, utilizou-se o heptadecanoato de metila como padrão interno.

Recorreu-se ao cálculo estequiométrico considerando a massa molar média do óleo, baseado na sua composição centesimal determinada por cromatografia, a partir da sua transesterificação pelo método analítico (HARTMAN; LAGO, 1973). As massas molares médias do óleo de soja ($881,11 \text{ g.mol}^{-1}$) e do correspondente biodiesel ($279,04 \text{ g.mol}^{-1}$) e, as massas molares médias do óleo de girassol ($870,0 \text{ g.mol}^{-1}$) e o correspondente biodiesel ($287,0 \text{ g.mol}^{-1}$).

A partir dos valores de pureza, da massa molar média do óleo e da massa molar média do biodiesel foram então calculados o rendimento bruto (Equação 17), considerando a massa do óleo e do biodiesel e, a massa molar dos mesmos, e o rendimento real (Equação 18), levando-se em consideração a pureza, de acordo com as relações apresentadas a seguir.

Rendimento bruto:

$$R_{bruto} = 100 \times \frac{m_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} \div \left[3 \times \frac{m_{biodiesel}}{MM_{biodiesel}} \right] \quad (17)$$

Rendimento real:

$$R_{bruto} \times \text{Pureza} \quad (18)$$

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR RESIDUAL DE GLICEROL E DE GLICERINA FORMADA

Para análise de glicerol presente no biodiesel, 30 mg de amostra de biodiesel já purificado foram adicionadas em 2,5 mL de água destilada e filtradas com filtro de náilon $0,25 \mu\text{m}$, para análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As análises foram feitas em um HPLC da marca Gilson modelo 305; com detecção de índice de refração modelo CG 410-B, utilizando como fase móvel: acetonitrila / água deionizada 75:25 (v/v) com fluxo nominal de 1 mL/min , fase estacionária: Prevail

Carbohydrate ES (250 mm de comprimento, 4,2 mm de diâmetro e 5 μ m de tamanho de partícula), temperatura ambiente do laboratório ($\cong 22^{\circ}\text{C}$). Foi empregada uma válvula de injeção manual marca Rheodyne, com um volume de amostra de 20 μL . Tempo de análise: 8 minutos.

A quantidade de glicerina formada como subproduto da reação foi calculada a partir da pesagem da fase inferior, não levando em consideração perdas no processo de separação das fases (Figura 9).



Figura 9 -Processo de decantação do glicerina. Separação das fases óleo/alcool e glicerina.

De acordo com a especificação da resolução ANP N°7, de 19/3/2008, o limite máximo admitido para o teor de glicerina no biodiesel deve ser de 0,25 % em massa.

3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓDIO E DO ÍNDICE DE ACIDEZ

As análises de sódio foram realizadas a partir da metodologia adaptada de Oliveira *et al.* (2007). Dois gramas do biodiesel purificado foram postos em cadinho, o qual foi levado à mufla a 250 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h, elevando a temperatura em seguida para 600 $^{\circ}\text{C}$ e assim permanecendo por 4 h, para reduzir o material a cinzas; após resfriamento dissolveu-se o resíduo inorgânico com 8 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico a 1,0 % (v/v) e filtrou-se em papel de filtro, completando-se em balão volumétrico para 10 mL com água destilada e deionizada, posteriormente analisada pela técnica de fotometria de chama.

O índice de acidez do biodiesel indica o teor de ácidos graxos livres. As análises foram realizadas em triplicata a partir da metodologia adaptada da empresa Meat Research Corporation (1997). O índice de acidez dos óleos corresponde à quantidade (mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em cada grama de amostra.

Foram pesados 2 g de biodiesel purificado em erlenmeyer, adicionou-se 25 mL da solução dissolvente éter etílico-álcool etílico (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M e em seguida, 3 gotas de fenolftaleína. Homogeneizou-se a amostra até sua completa dissolução, titulou-se com a solução de NaOH 0,01M padronizada até o aparecimento da coloração rósea e anotou-se o volume gasto (V) .

Para o cálculo de índice de acidez utilizou-se a Equação 19, na qual V é o volume gasto da solução de NaOH (mL); M é a molaridade da solução de NaOH (mol/L); W é a massa do biodiesel (g) a ser analisada.

$$IA = (40 \cdot V \cdot M) / W \quad (19)$$

3.6 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

A viscosidade dinâmica foi medida em um viscosímetro de Ostwald. Manteve-se o viscosímetro rigorosamente limpo e a temperatura da sala a 20 °C, medindo-se o tempo de deslocamento do fluido. O procedimento foi repetido para o mesmo biodiesel por 5 vezes. Aplicou-se a relação $\eta_{1,2} = (\rho_1/\rho_2) \cdot (t_1/t_2)$, com a qual tem-se a viscosidade relativa do biodiesel referenciada a uma solução glicerol água com valores próximos ao do biodiesel obedecendo uma curva de calibração. Na sequência fez-se a transformação da viscosidade dinâmica para viscosidade cinemática. A viscosidade cinemática (ν , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) é dada pela relação entre a viscosidade dinâmica (μ , $\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e a massa específica (ρ , $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), medidos a 40°C, de acordo com a Equação 20.

$$\nu = (\mu / \rho) \quad (20)$$

3.7 QUANTIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As quantificações dos componentes do biodiesel foram feitas a partir das medidas de composição das oleaginosas soja e girassol, conforme o roteiro apresentado na Tabela A1 e A2 (Apêndice A). Os experimentos foram conduzidos dentro das condições operacionais selecionadas para cada variável de controle (temperatura, velocidade de agitação, relação álcool/óleo e concentração de catalisador) determinadas previamente. As amostras de 10 mL da mistura reacional foram coletadas nos intervalos: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 32, 35, 40 e 45 minutos.

No tratamento prévio à quantificação, foram transferidos 10 mL de cada amostra retirada da mistura reacional para um funil de separação. A completa separação entre as fases componentes da amostra foi obtida em 60 minutos para reações com metóxido de sódio e, 24h para reações com etóxido de sódio. Posterior à separação, foi feita neutralizada com a solução de H_2SO_4 10%, seguida de outra lavagem com água salina para atingir uma completa purificação. Após o pré-tratamento, as amostras foram conduzidas para análise por cromatografia gasosa, a partir da qual foi possível se quantificar as concentrações referentes à evolução da produção de biodiesel. Na Figura 10 é apresentado o esquema de avaliação e quantificação das composições dos meios produzidos na obtenção dos biodieseis.

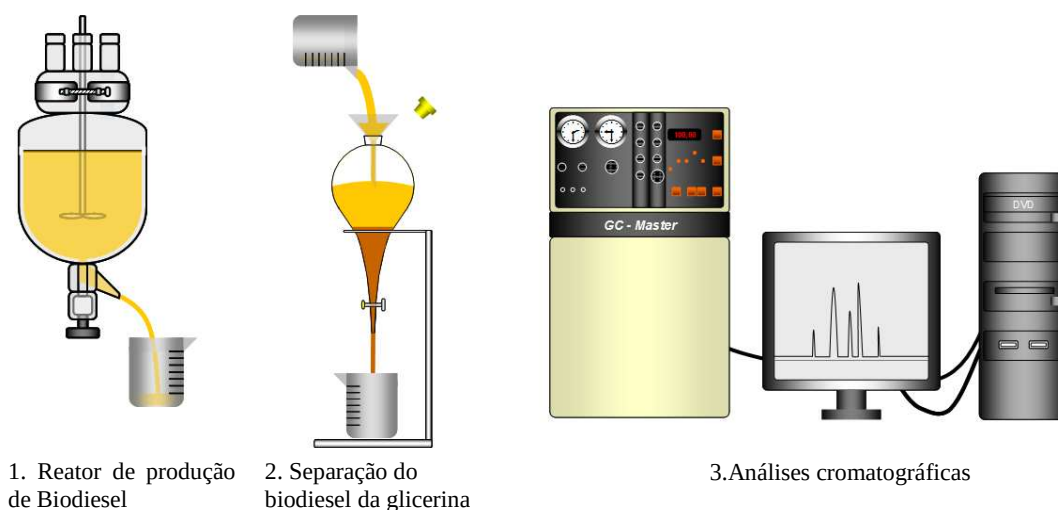


Figura 10 -Esquema experimental para obtenção e controle dos parâmetros analíticos e cinéticos do processo de produção de biodiesel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na linha de avaliação cinético-operacional do processo de produção de biodieseis foram obtidos resultados das evoluções de consumo dos triglicerídeos dos óleos vegetais, do glicerol e das produções dos ésteres dos biodieseis. Nesta direção foram aplicados métodos experimentais, levando-se em conta os efeitos de variáveis influenciadoras dos rendimentos em biodiesel.

Os procedimentos de otimização de experimentos via metodologia planejamento fatorial foram utilizados, considerando recomendações de diferentes pesquisadores, a fim de proporcionar, redução de tempo de resposta e facilidade de interpretar um grande número de experimentos (Barros Neto *et al.*, 1996; Grimaldi *et al.*, 2005). No presente trabalho, tais procedimentos foram aplicados com o propósito de identificar e elucidar níveis e valores das variáveis que influenciam a produção de biodiesel, realizada por transesterificação alcalina.

Foram realizadas análises estatísticas, e segundo os gráficos de Pareto (Apêndice B, Statistic[®] 8.0), com nível de significância de 95%, foram identificadas variáveis e, interações entre estas variáveis, significantes para o processo, levando-se em consideração os limites atuais da ANP para qualidade do biodiesel (Anexo A). Buscou-se, recorrendo-se aos gráficos de influências das variáveis selecionadas para cada análise realizada, encontrar as melhores condições operacionais de produção de biodiesel de óleo de soja e girassol.

As rotas da transesterificação alcalina com os álcoois metanol e etanol foram operadas com produção dos ésteres metílicos e etílicos. Para fins de avaliação dos processos recorreu-se à utilização de um mecanismo molecular de referência para a transesterificação (Equação 2 a Equação 5 e Figura 6, página 42).

Confirmado por Lotero *et al.* (2006), a base reage com o álcool produzindo espécies cataliticamente ativas (RO^- , íon alcoóxido), de forma estável o metóxido de sódio, também utilizado diretamente como catalisador. Um intermediário tetraédrico é formado por ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do triglicerídeo. O intermediário tetraédrico se divide em um éster de ácido graxo e um ânion diglicerídeo. A transferência de prótons para o íon diglicerídeo regenera a espécie cataliticamente ativa RO^- . Essa sequência é então repetida duas vezes (Equação 3, Pág. 40), primeiro

para formar os intermediários monoglicerídios e finalmente produzir glicerina e biodiesel (éster).

4.1 PRODUÇÃO DE BODIESEIS COM METÓXIDO DE SÓDIO E ÓLEOS DE SOJA E GIRASSOL

Foram realizadas as produções de biodieseis de óleo de soja e de girassol utilizando metanol e NaOH, este na forma de metóxido de sódio, investigando-se as influências e as interações entre as principais variáveis do processo.

Os planejamentos dos experimentos, com vistas às indicações convergentes para os mais elevados rendimentos, tiveram seus níveis (-1, 0, +1) estabelecidos segundo as variáveis independentes: temperatura, velocidade de agitação, razão molar álcool:óleo e concentração de catalisador. Nas Tabelas A1 e A2 do Apêndice A estão apresentadas as correspondências entre os níveis das variáveis independentes e dependentes, estas representadas pelo rendimento e as características finais do biodiesel: teor residual de glicerol, teor de sódio, índice de acidez e viscosidade.

4.1.1 Condições de operação da produção de biodiesel metílico de óleo de soja

Os resultados das operações com óleo de soja e metóxido de sódio referenciados aos rendimentos em biodiesel e às outras variáveis dependentes estão relacionados na Tabela 9 (Figura B1 à Figura B5 – Apêndice B). Estes resultados estão separados na análise de seus efeitos principais e de seus efeitos de interação, com seus valores médios dos resultados dos experimentos feitos dentro da condição significativa ao processo.

Em relação aos efeitos principais, observou-se que apenas a razão molar álcool:óleo influenciou significativamente o rendimento em ésteres (Figura 11A). Uma menor razão molar álcool:óleo 4:1, comparativamente à razão molar 8:1, aumentou o rendimento em ésteres produzidos dos processamentos dos óleos de soja com metanol de 55,09 % para 77,14 % em média, alcançando valores individuais de rendimentos de 88,90 % em ésteres, como encontrado no caso do experimento 4 (Tabela 9). Como influência significativa para as análises de índice de acidez e de viscosidade, na Figura

11 (B, C) estão apresentadas a influência individual da concentração do catalisador para o processo. O índice de acidez e a viscosidade do biodiesel aumentaram, respectivamente, de 0,36 mgNaOH.g⁻¹ para 0,53 mgNaOH.g⁻¹ e de 4,71 mm².s⁻¹ para 9,82 mm².s⁻¹ quando se reduziu de 1% para 0,2 % da concentração de catalisador. Encontrou-se que a viscosidade do biodiesel, a qual diminui de 9,82 mm².s⁻¹ para 4,71 mm².s⁻¹ quando se trabalhou com metóxido de sódio 1 % (Figura 11C). No entanto, nos experimentos 1 e 2 (Tabela 9), realizados com 0,2 % de catalisador, foram obtidos valores de viscosidade de 5,64 mm².s⁻¹ e 4,81 mm².s⁻¹, respectivamente.

Tabela 9 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de soja e metóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 2 h; volume de óleo: 300 mL.

Exp.	Variáveis independentes				Variáveis dependentes				
	T ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	R _{A:O}	Cat. ⁽³⁾	Rendimento ⁽³⁾	Glicerina ⁽³⁾	Sódio ⁽⁴⁾	Acidez ⁽⁵⁾	Viscosidade ⁽⁶⁾
1	30	200	4:1	0,2	66,9	0,66	0,46	0,28	5,64
2	80	200	4:1	0,2	87,4	0,58	0,21	0,31	4,81
3	30	600	4:1	0,2	83,8	0,50	0,15	0,43	11,10
4	80	600	4:1	0,2	88,9	0,28	1,23	0,39	8,04
5	30	200	8:1	0,2	84,2	1,08	2,12	0,71	9,18
6	80	200	8:1	0,2	60,8	0,25	1,74	0,84	22,73
7	30	600	8:1	0,2	53,6	0,88	1,67	0,59	8,33
8	80	600	8:1	0,2	55,8	0,40	1,10	0,72	8,76
9	30	200	4:1	1,0	64,2	0,45	1,95	0,39	4,23
10	80	200	4:1	1,0	75,4	0,50	3,07	0,55	4,58
11	30	600	4:1	1,0	77,2	0,63	0,97	0,48	4,72
12	80	600	4:1	1,0	73,3	0,42	1,93	0,24	4,45
13	30	200	8:1	1,0	20,1	0,00	0,78	0,17	4,76
14	80	200	8:1	1,0	80,8	0,26	0,78	0,17	5,95
15	30	600	8:1	1,0	40,3	0,00	0,65	0,25	4,42
16	80	600	8:1	1,0	45,1	0,00	0,59	0,59	4,59
17	55	400	6:1	0,5	76,5	0,43	0,72	0,48	5,14
18	55	400	6:1	0,5	79,5	0,00	0,65	0,52	4,64
19	55	400	6:1	0,5	80,9	0,00	0,72	0,47	5,03

⁽¹⁾ Expresso em °C; ⁽²⁾ velocidade de agitação expressa em rpm; ⁽³⁾ Expresso em g/100 g; ⁽⁴⁾ expresso em mg.kg⁻¹; ⁽⁵⁾ expresso em mg NaOH.g⁻¹; ⁽⁶⁾ expresso em mm².s⁻¹.

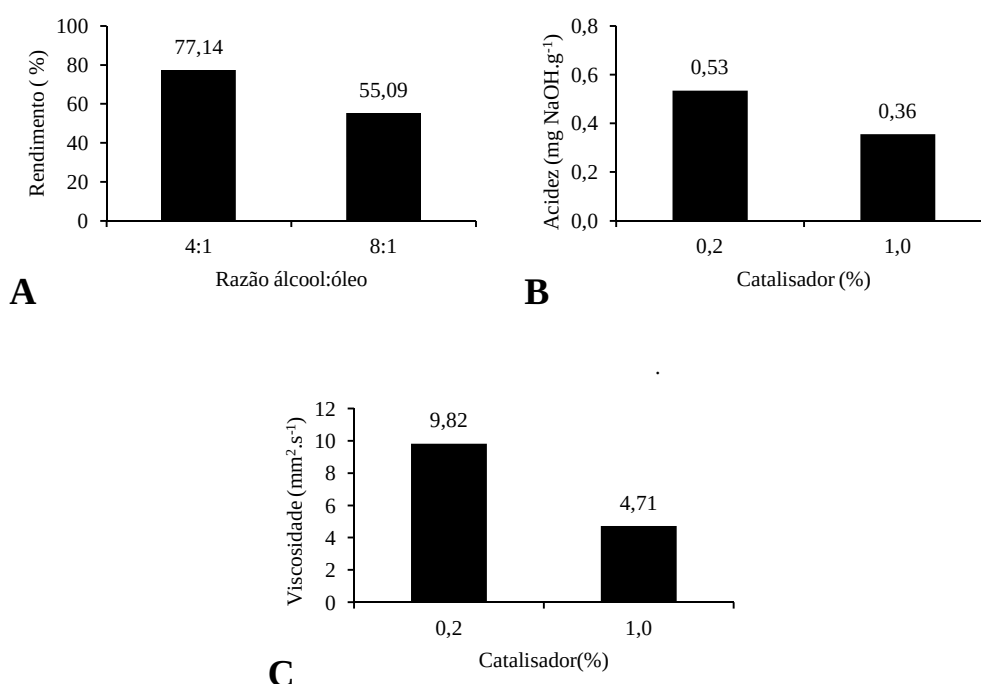


Figura 11 – Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de soja e metóxido de sódio. A – rendimento; B – índice de acidez; C –viscosidade.

Nas Figura 12 (A, B) estão destacadas os efeitos de interações entre a concentração de catalisador e a razão molar álcool:óleo influenciando nos resultados finais de teor de sódio e índice de acidez. Quando foi utilizado metóxido de sódio 1,0 % a concentração de sódio no biodiesel diminuiu em relação à razão molar álcool:óleo de 4:1 para 8:1. No entanto, quando foi utilizado metóxido de sódio 0,2 % foram encontrados os menores valores de concentração de sódio no biodiesel para razão molar álcool:óleo 4:1, em média 0,51 mg.kg⁻¹ (Figura 12A), o que também resultou em maiores valores de rendimento. Decorrente da interação entre as variáveis concentração do catalisador e a razão molar álcool:óleo, tendo-se metóxido de sódio 1% e razão molar álcool:óleo 8:1, foi encontrado 0,30 mgNaOH.g⁻¹, enquanto ao se utilizar metóxido de sódio 0,2 % e razão molar álcool:óleo 4:1 foi obtido 0,35 mgNaOH.g⁻¹ (Figura 12B), o que torna esta condição mais interessante por apresentar as menores concentrações de sódio 0,51 mg.kg⁻¹ (Figura 12A) e os maiores rendimentos em ésteres 77,14% em média (Figura 11A).

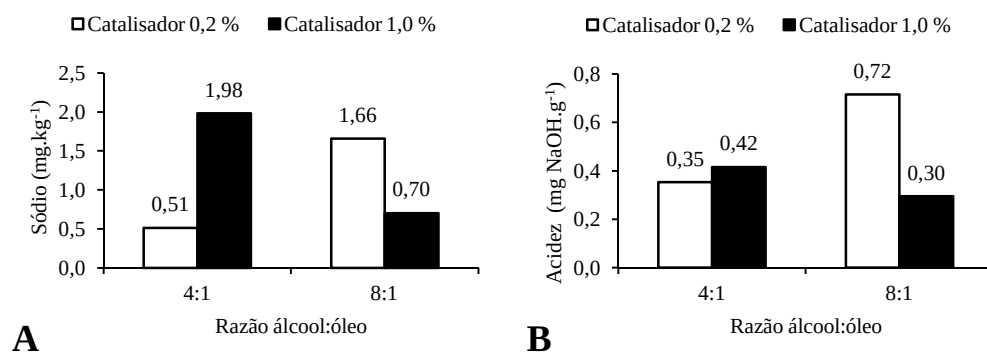


Figura 12 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de soja e metóxido de sódio. A – teor de sódio; B – índice de acidez.

Nenhuma das variáveis independentes exerceu influência sobre o teor residual de glicerina encontrada no biodiesel de forma que seja significativa como efeito principal ou de interação, produzido dentro das condições estabelecidas nos experimentos, para o processo (Figura B2 – Apêndice B).

4.1.2 Condições de operação da produção de biodiesel metílico de óleo de girassol

Os resultados expressos em termos dos rendimentos em biodiesel metílico do óleo de girassol em consequência dos seus processamentos com metóxido de sódio e envolvendo os efeitos das variáveis de operação sobre as características deste produto final, constando no planejamento como variáveis dependentes, estão relacionados na Tabela 10 (Figura B6 à Figura B10 – Apêndice B).

Na Figura 13A se configura o efeito principal da razão molar álcool:óleo sobre o rendimento em biodiesel, enquanto nas Figura 13 (B, C, D, E) estão apresentadas os efeitos principais das variáveis independentes velocidade de agitação, temperatura, razão molar álcool:óleo e concentração do catalisador, exercidas sobre as características do biodiesel produzido.

Tabela 10 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de girassol e metóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 2 h; volume de óleo: 300 mL.

Exp.	Variáveis independentes				Variáveis dependentes				
	T ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	R _{A:O}	Cat. ⁽³⁾	Rendimento ⁽³⁾	Glicerina ⁽³⁾	Sódio ⁽⁴⁾	Acidez ⁽⁵⁾	Viscosidade ⁽⁶⁾
1	30	200	4:1	0,2	67,3	0,00	1,24	0,28	5,64
2	80	200	4:1	0,2	87,1	0,00	1,24	0,68	5,82
3	30	600	4:1	0,2	83,1	0,40	1,40	0,70	6,04
4	80	600	4:1	0,2	90,1	0,41	1,64	0,40	5,25
5	30	200	8:1	0,2	70,4	0,36	1,32	0,50	6,45
6	80	200	8:1	0,2	78,9	0,12	1,24	0,47	16,41
7	30	600	8:1	0,2	60,6	0,00	2,62	0,20	7,70
8	80	600	8:1	0,2	54,7	0,45	2,30	0,95	13,16
9	30	200	4:1	1,0	82,3	0,33	1,64	0,40	3,19
10	80	200	4:1	1,0	77,6	0,26	1,64	1,09	5,25
11	30	600	4:1	1,0	62,6	0,25	1,32	0,31	4,78
12	80	600	4:1	1,0	69,8	0,33	1,40	0,93	4,83
13	30	200	8:1	1,0	48,1	0,00	1,56	0,24	4,91
14	80	200	8:1	1,0	59,6	0,00	1,32	0,45	4,60
15	30	600	8:1	1,0	48,1	0,00	1,24	0,25	4,42
16	80	600	8:1	1,0	67,5	0,00	1,81	0,86	5,06
17	55	400	6:1	0,5	86,8	0,44	1,48	0,39	4,70
18	55	400	6:1	0,5	78,6	0,30	1,40	0,45	5,01
19	55	400	6:1	0,5	83,7	0,29	1,24	0,43	4,58

⁽¹⁾ Expresso em °C; ⁽²⁾ velocidade de agitação expressa em rpm; ⁽³⁾ Expresso em g/100 g; ⁽⁴⁾ expresso em mg.kg⁻¹; ⁽⁵⁾ expresso em mg NaOH.g⁻¹; ⁽⁶⁾ expresso em mm².s⁻¹.

Foram observadas variações de rendimento em ésteres segundo a razão molar álcool:óleo de forma significativa. Operando-se com razão molar álcool:óleo 4:1, o rendimento médio em ésteres produzidos foi de 77,49 % (Figura 13A), podendo chegar a rendimentos de 90,1%, que foi o caso do experimento 4 (Tabela 10), repetindo o mesmo cenário de produção encontrado para o óleo de soja.

Relativamente às características do biodiesel, quando se operou o processo a 200rpm em vez de 600 rpm, observou-se a redução do teor de sódio de 1,72 mg.kg⁻¹ para menores valores, 1,40 mg.kg⁻¹ no biodiesel (Figura 13B). A característica relativa ao índice de acidez do biodiesel variou significativamente com a temperatura. De 80°C para 30°C o índice de acidez diminui de 0,73 mg NaOH.g⁻¹ para 0,36 mg NaOH.g⁻¹ (Figura 13C).

O parâmetro viscosidade do biodiesel esteve submetida às influências da razão molar álcool:óleo e da concentração do catalisador, as quais individualmente mostraram que ao se reduzir a razão álcool:óleo de 8:1 para 4:1 se conseguiu diminuir a viscosidade de $7,84 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ para $5,10 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ em média (Figura 13D), enquanto um aumento da concentração do catalisador de 0,2 % para 1,0 % fez também decrescer a viscosidade de $8,31 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ para $4,63 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ em média (Figura 13E).

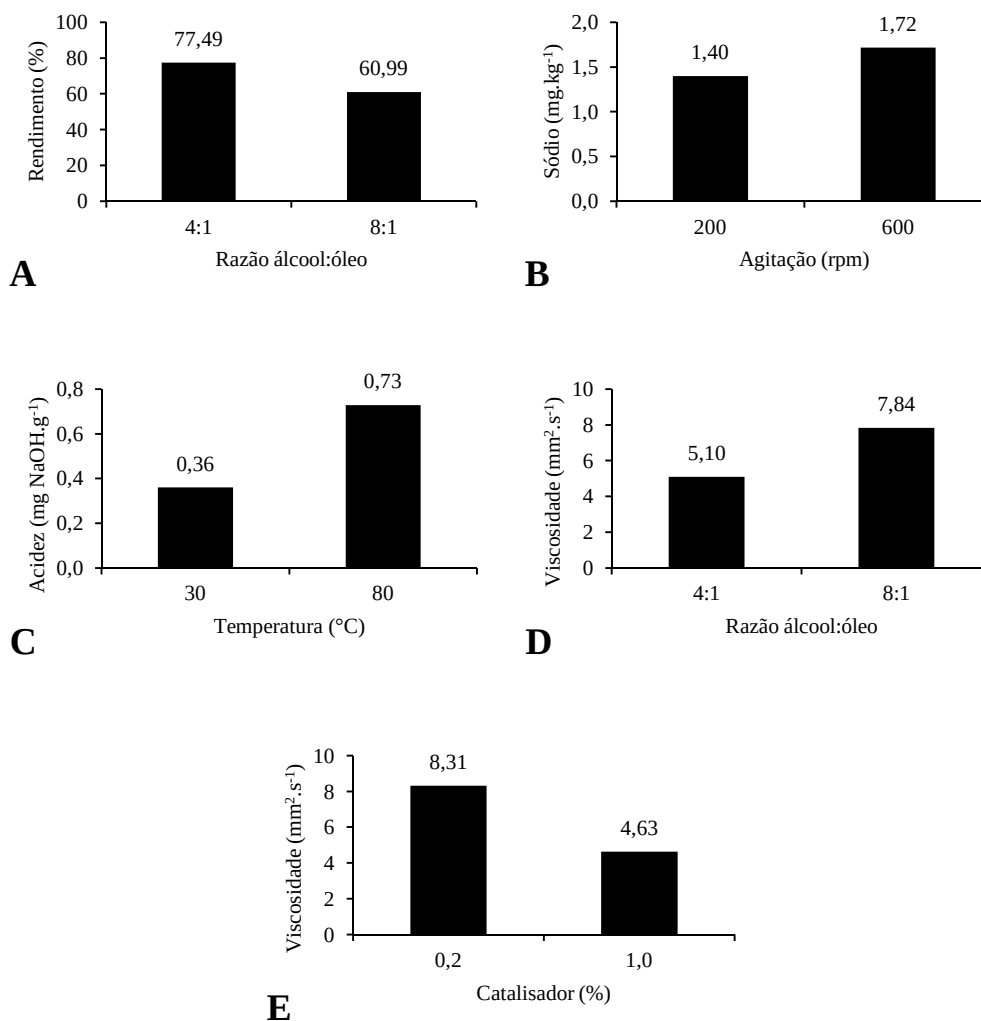


Figura 13 – Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de girassol e metóxido de sódio. A – rendimento; B – teor de sódio; C – índice de acidez; D – viscosidade; E – viscosidade.

Considerando as interações entre as variáveis operacionais, foi possível destacar efeitos sobre as características do biodiesel metílico de girassol final. Associando-se o teor do catalisador metóxido de sódio a 0,2 % e 200 rpm de velocidade de agitação foi obtido um nível médio menor de $1,26 \text{ mg.kg}^{-1}$ de sódio no biodiesel (Figura 14A), destacado de forma comparativamente ao valor de $1,36 \text{ mg.kg}^{-1}$ de sódio (Figura 14B) quando as variáveis associadas velocidade de agitação e a razão molar álcool:óleo estiveram nos níveis de 200 rpm e razão álcool:óleo 8:1, respectivamente. O parâmetro viscosidade do biodiesel esteve submetida às influências da concentração do catalisador e da razão molar álcool:óleo, as quais sob interação mostraram que menores valores de viscosidade ($4,51 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$), em média, foram obtidos quando se operou com uma razão molar álcool:óleo 4:1 e uma concentração de catalisador de 1 % (Figura 14C).

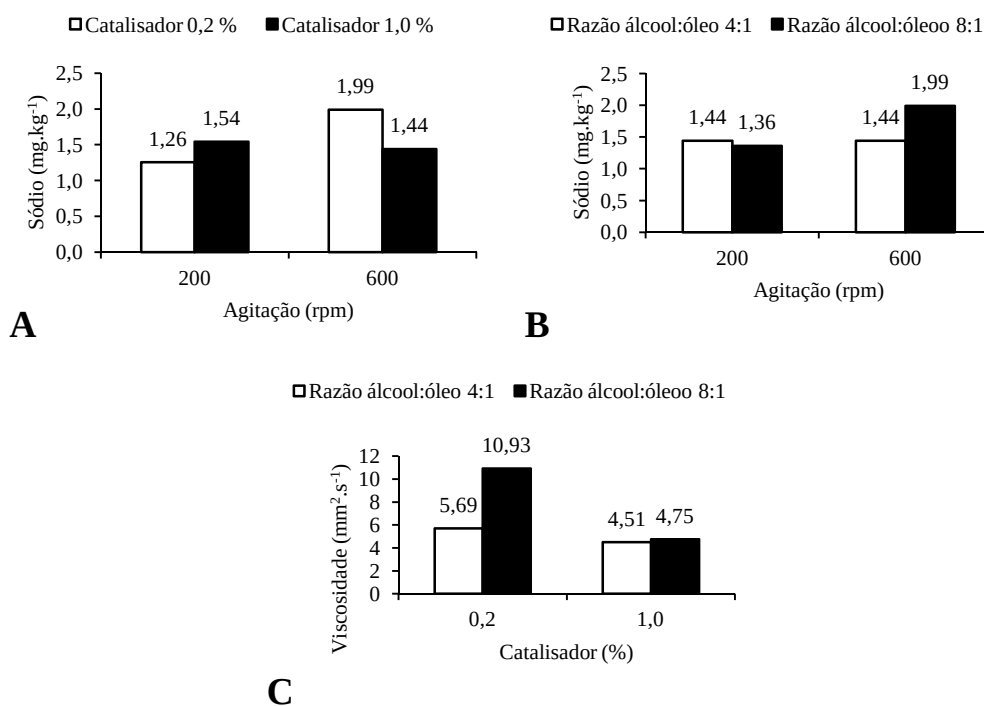


Figura 14 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com óleo de girassol. A – Teor de sódio; B – Teor de sódio; C – viscosidade.

O nível baixo de concentração do teor de glicerol encontrado no biodiesel produzido com óleo de girassol (menores que 0,45 % em massa) manteve-se independente significativamente da influência das variáveis operacionais do processo.

4.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEIS COM ETÓXIDO DE SÓDIO E ÓLEOS DE SOJA E GIRASSOL

Os experimentos de biodieseis de óleos de soja e de girassol com etóxido de sódio foram realizadas a 30°C, pois no sistema utilizado há uma saída aberta no condensador e foram detectadas perdas ao se tentar trabalhar com temperaturas superiores a 45°C com etanol, o que não aconteceu com o metanol nos experimentos anteriores. Logo, para as quais se avaliaram as influências das variáveis concentração do catalisador e a razão molar álcool:óleo sobre o rendimento em ésteres e, concentração de catalisador para o teor residual de glicerina e viscosidade do biodiesel. Adicionalmente, evidenciaram-se as interações entre velocidade de agitação e a razão molar álcool:óleo e a concentração do catalisador (Figura B11 à Figura B15 – Apêndice B).

4.2.1 Condições de operação da produção de biodiesel etílico de óleo de soja

Recorrendo-se à aplicação do etóxido de sódio, em relação à razão álcool:óleo, esta foi reduzida de 8:1 para 4:1, elevando o rendimento médio em ésteres de 44,55 % para 68,68 % (Figura 15A). Observando-se o efeito da concentração de 1,0 % no processo de transesterificação do óleo de girassol foi obtido 78,05 % de rendimento médio em ésteres (Figura 15B), chegando-se a 96,02 % nas condições do experimento 5 (Tabela 11).

Ao se variar a concentração do catalisador no meio reacional houve alteração significativa do teor de glicerol presente no biodiesel produzido e em sua viscosidade. Assim, com etóxido de sódio 1,0 % o teor de glicerol presente no biodiesel foi quase nula, ocorrendo o oposto, em termos dos teores do glicerol no biodiesel (4,71 %), quando se trabalhou com menores concentrações do catalisador, da ordem de 0,2 % (Figura 15C). A viscosidade do biodiesel produzido com etóxido de sódio e óleo de soja dobrou de valor, de 5,09 mm².s⁻¹ para 11,33 mm².s⁻¹, quando se diminui na operação o teor do catalisador de 1,0 % para 0,2 % (Figura 15D).

Tabela 11 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de soja e etóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 24 h; volume de óleo: 300 mL; temperatura: 30°C.

Exp.	Variáveis independentes			Variáveis dependentes				
	N ⁽¹⁾	R _{A:O}	Cat. ⁽²⁾	Rendimento ⁽²⁾	Glicerina ⁽²⁾	Sódio ⁽³⁾	Acidez ⁽⁴⁾	Viscosidade ⁽⁵⁾
1	200	4:1	0,2	55,0	5,0	2,0	1,3	12,5
2	600	4:1	0,2	35,8	5,7	5,2	0,6	7,8
3	200	8:1	0,2	18,3	4,0	5,2	1,6	10,8
4	600	8:1	0,2	31,6	4,1	3,9	0,5	14,2
5	200	4:1	1,0	96,0	0,0	0,1	0,8	4,6
6	600	4:1	1,0	87,9	0,1	3,9	2,8	4,8
7	200	8:1	1,0	37,9	0,0	3,9	1,2	6,0
8	600	8:1	1,0	90,4	0,0	0,1	0,5	5,0
9	400	6:1	0,5	59,5	0,0	5,2	1,6	6,2
10	400	6:1	0,5	56,7	0,0	5,5	1,6	6,8
11	400	6:1	0,5	54,0	0,0	5,7	1,6	7,3

⁽¹⁾ velocidade de agitação expressa em rpm; ⁽²⁾ Expresso em g/100 g; ⁽³⁾ expresso em mg.kg⁻¹; ⁽⁴⁾ expresso em mg NaOH.g⁻¹; ⁽⁵⁾ expresso em mm².s⁻¹.

Quanto aos efeitos de interação, nas condições de razão molar álcool:óleo 4:1 e velocidade de agitação 200 rpm, comparativamente às condições razão molar álcool:óleo 8:1 e 600 rpm, houve um aumento no rendimento médio em ésteres de 28,10% para 75,5 % (Figura 16A). Mantida a velocidade de agitação em seu nível mais alto de 600 rpm, o rendimento médio em ésteres manteve-se praticamente constante, em torno de 61,0 %, quando se opera com as duas razões álcool óleo (4:1; 8:1). Operando-se com uma velocidade de agitação de 600 rpm e 1,0 % de etóxido de sódio foram obtidos rendimentos em ésteres mais elevados, na média de 89,15 % (Figura 16B), quando comparados aos cerca de 35,00 % conseguidos em presença do etóxido de sódio a 0,2 %, sob 200 rpm ou 600 rpm.

O teor de sódio e o índice de acidez do biodiesel etílico de soja final, não sofreram influência significativa das diferentes variáveis operacionais (Figura B13 e Figura B14 – Apêndice B).

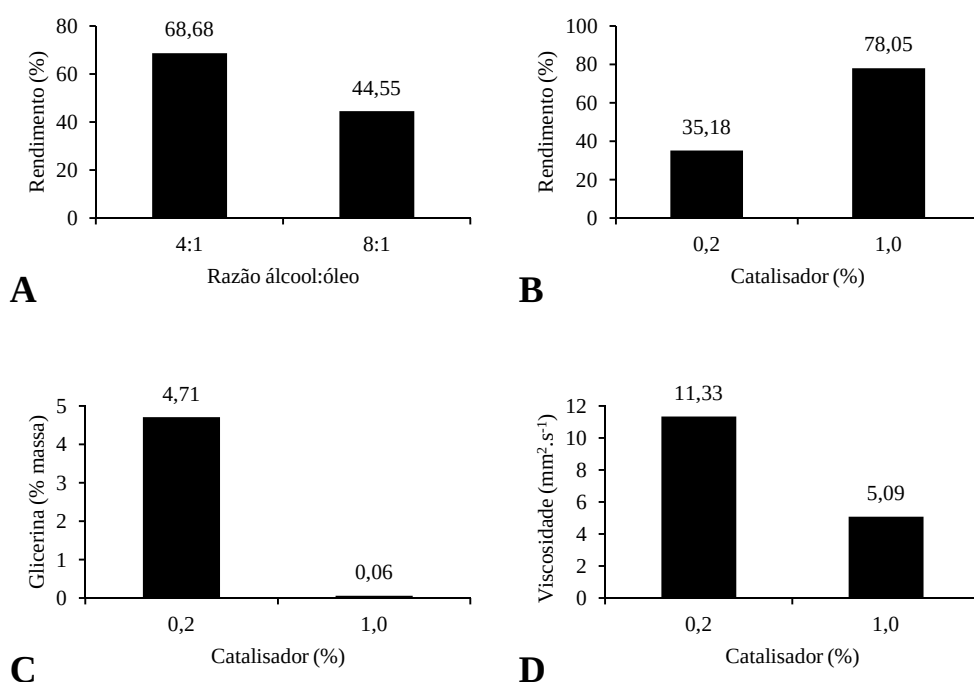


Figura 15 –Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A2 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de soja e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento; C – teor de glicerina; D – viscosidade.

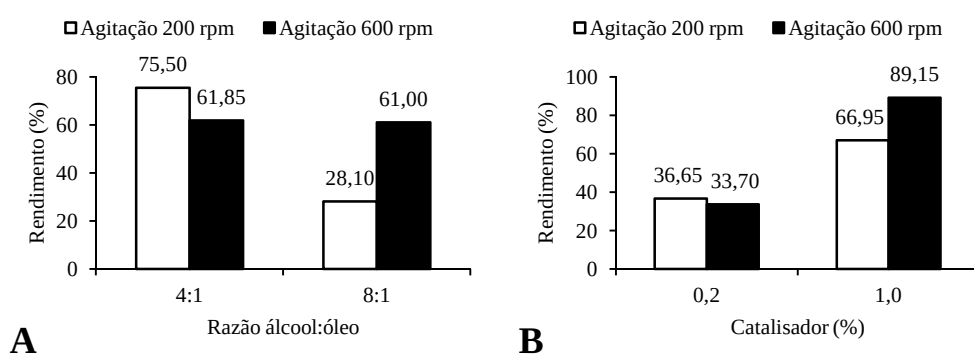


Figura 16 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de soja e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento.

4.2.2 Condições de operação da produção de biodiesel etílico de óleo de girassol

Em relação aos efeitos principais nas operações com o etóxido de sódio, para a transformação do óleo de girassol (Tabela 12) teve-se como significantes as variáveis concentração de catalisador e velocidade de agitação para os valores de rendimento em biodieseis (Figura B16 – Apêndice B). Elevando-se a concentração do catalisador de 0,2% para 1 % se observou elevação de rendimento de 63,50 % para 78,25 % em média (Figura 17 A). De modo semelhante, o rendimento em ésteres do biodiesel, cresceu de 66,60 % para 75,15 % em média, evoluindo entre estes níveis quando se reduziu a velocidade de agitação de 600 rpm para 200 rpm (Figura 17 B).

Tabela 12 - Resultados dos experimentos realizados com óleo de girassol e etóxido de sódio. Tempo de reação: 1 h; tempo de decantação: 24 h; volume de óleo: 300mL; temperatura: 30°C.

Exp.	Variáveis independentes			Variáveis dependentes				
	N ⁽¹⁾	R _{A:O}	Cat. ⁽²⁾	Rendimento ⁽²⁾	Glicerina ⁽²⁾	Sódio ⁽³⁾	Acidez ⁽⁴⁾	Viscosidade ⁽⁵⁾
1	200	4:1	0,2	69,8	0,1	1,9	1,0	10,1
2	600	4:1	0,2	84,1	0,0	2,7	1,0	6,3
3	200	8:1	0,2	55,2	3,5	3,2	1,4	12,9
4	600	8:1	0,2	44,9	0,0	2,8	1,1	12,5
5	200	4:1	1,0	96,0	0,0	2,7	0,9	4,6
6	600	4:1	1,0	47,0	0,0	2,1	0,9	4,8
7	200	8:1	1,0	79,6	0,0	3,1	0,9	5,5
8	600	8:1	1,0	90,4	0,0	1,7	0,5	4,9
9	400	6:1	0,5	69,5	0,0	2,6	0,8	6,1
10	400	6:1	0,5	67,3	0,0	3,5	0,8	6,4
11	400	6:1	0,5	65,1	0,0	4,5	0,9	6,7

⁽¹⁾ velocidade de agitação expressa em rpm; ⁽²⁾ Expresso em g/100 g; ⁽³⁾ expresso em mg.kg⁻¹; ⁽⁴⁾ expresso em mg NaOH.g⁻¹; ⁽⁵⁾ expresso em mm².s⁻¹.

Esta mesma variação de concentração do catalisador foi significativa para as respostas de índice de acidez e de viscosidade. Operando-se com 1,0 % de catalisador foram promovidas reduções benéficas nas características do biodiesel etílico de óleo de girassol final. Suas acidez e viscosidade diminuíram, respectivamente, com uma média de 1,11 mg NaOH.g⁻¹ para 0,80 mg NaOH.g⁻¹, e de 10,43 mm².s⁻¹ para 4,94 mm².s⁻¹ (Figura 17C e Figura 17D).

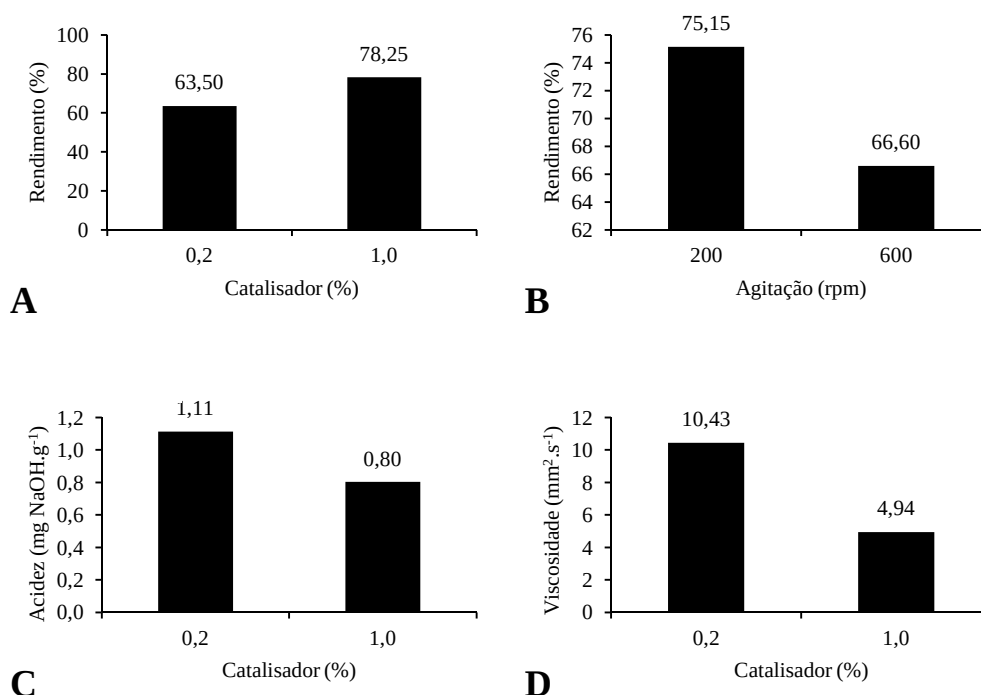


Figura 17 – Efeitos principais das variáveis operacionais significantes dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A2 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de girassol e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento; C – índice de acidez; D – viscosidade.

Referente aos efeitos de interação apresentou-se como significativa a razão molar álcool:óleo e a concentração de catalisador para o rendimento, bem como a concentração de catalisador e a velocidade de agitação e, a razão molar álcool:óleo e a velocidade de agitação (Figura B16 – Apêndice B). Significante para os resultados do índice de acidez a interação razão álcool:óleo e concentração de catalisador (Figura B19 – Apêndice B).

Maior valor de rendimento médio aparece com razão molar álcool:óleo 8:1 e concentração de catalisador 1 %, em média 85 % de rendimento (Figura 18A). Entretanto, como ocorreu com o óleo de soja, no experimento 5, utilizando-se razão molar álcool:óleo 4:1 e concentração de etóxido de sódio de 1 %, foi atingido um rendimento de 96 % (Tabela 12). A interação entre a velocidade de agitação e a concentração de catalisador, com etóxido de sódio 1 % a 200 rpm, promoveu

rendimento médio de 87,80 % (Figura 18B). Considerando a interação entre a velocidade de agitação e a razão molar álcool:óleo, um maior rendimento médio (82,90%) foi obtido com 200 rpm e razão molar álcool:óleo de 4:1 (Figura 18C). Entretanto o índice de acidez diminuiu para valores médios de 0,68 mg NaOH.g⁻¹ operando-se com uma razão álcool:óleo de 8:1 e uma concentração de catalisador de 1% (Figura 18 D).

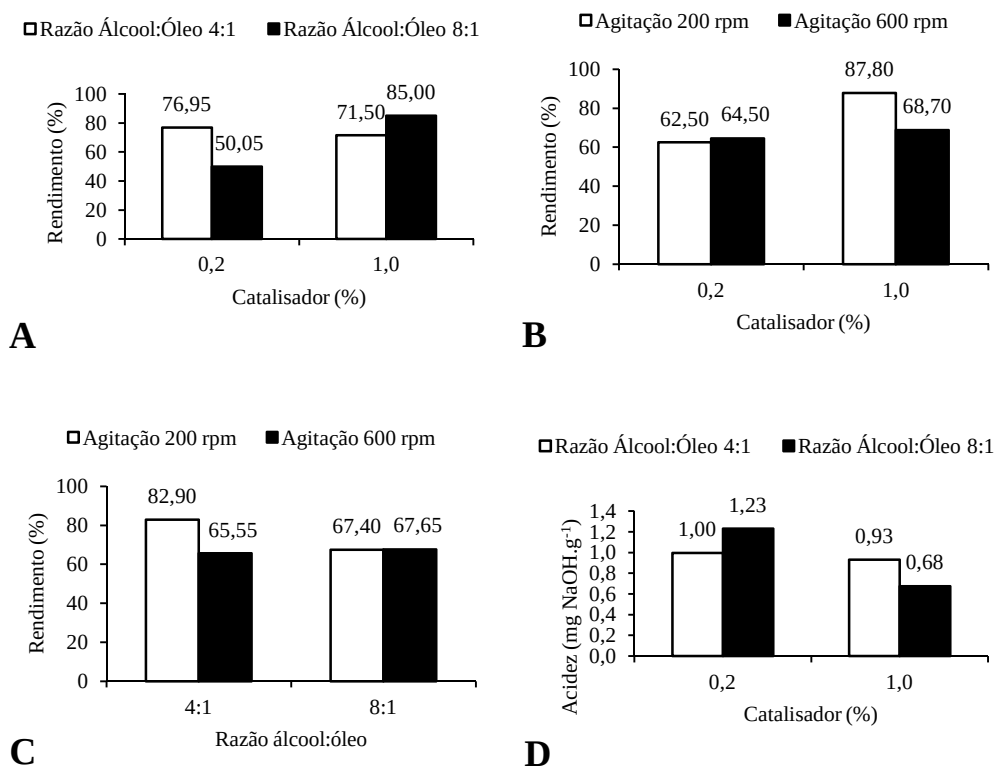


Figura 18 - Efeitos de interação dos experimentos nas condições referente ao planejamento experimental da Tabela A1 (Apêndice A). Processo de produção de biodiesel realizado por transesterificação alcalina com óleo de girassol e etóxido de sódio. A – rendimento; B – rendimento; C – índice de acidez; D – viscosidade; E – rendimento; F – rendimento; G – rendimento; H – índice de acidez.

Avaliados os efeitos das variáveis de operação e de suas interações, considerações gerais foram feitas para fins de otimização operacional dos processos de produção de biodieseis.

Processamentos com o metóxido de sódio, tanto para o óleo de soja quanto para o óleo de girassol, tiveram sob indicação a aplicação de uma razão molar álcool:óleo no nível 4:1, que promoveu rendimentos elevados de biodieseis (soja 87,4%, girassol

87,1%), os quais se apresentaram com reduzidas concentrações de sódio (soja 0,21 mg.kg⁻¹, girassol. 1,24 mg.kg⁻¹), baixos índices de acidez (soja 0,31 mg NaOH.g⁻¹, girassol 0,68 mg NaOH.g⁻¹). Esses últimos, mesmo maior que o permitido pela ANP não comprometeu as outras características e não ocorreu com o óleo de soja sendo uma condição mais interessante para poder ser aplicada com as duas oleaginosas, semelhante ao teor de glicerina residual (0,58 % e 0,0 %), a primeira e maior que o permitido pela ANP, porém não comprometendo as outros parâmetros e não ocorreu com o óleo de girassol, além de baixas viscosidades (soja 4,81 mm².s⁻¹, girassol 5,82 mm².s⁻¹).

Observou-se também que se associando níveis considerados baixos da razão molar álcool:óleo (4:1), da concentração do catalisador (0,2 %) e da velocidade de agitação (200 rpm) foi possível gerar os melhores resultados de produção, os quais podem assim ser detalhados:

- a operação da produção de biodiesel pela rota metílica com óleo de soja ocorreu em melhores condições de rendimento (experimento 2) a 80 °C, 200 rpm, razão molar álcool:óleo 4:1 e catalisador a 0,2 % em massa, atingindo-se 87,4 % de rendimento; e para a qual teve-se como referência a condição do ponto central (55 °C; 400 rpm; razão molar álcool:óleo 6:1 e catalisador 0,5 %), a 80,9 % de rendimento, que foi um valor semelhante aquele encontrado nos experimentos de Hernando *et al.* (2007) a 60 °C, 600 rpm, 30 minutos de reação, com rendimentos de até 87 %, como encontramos nas operações com óleo de girassol, sendo também uma condição interessante de trabalho à escolha do operador, também encontrado por Ferrari *et al.* (2005).

- a operação com óleo de girassol pela rota metílica ocorreu em melhores condições de rendimento (experimento 4) a 80 °C, 600 rpm, razão molar álcool:óleo 4:1 e catalisador a 0,2 % em massa, chegando-se a 90,1 % de rendimento; e para a qual teve-se como referência a condição do ponto central (55 °C; 400 rpm; razão molar álcool:óleo 6:1 e catalisador 0,5 %), com 86,8 % de rendimento, também uma boa opção de condição de produção de biodiesel.

Processamentos com etóxido de sódio, tanto para o óleo de soja quanto para o óleo de girassol, tiveram indicados níveis elevados de razão molar álcool:óleo (razão molar álcool:óleo 8:1) para conduzir a significantes níveis de rendimento em biodiesel (soja 90,4 %, girassol 90,4 %), em um meio final com reduzidas concentrações de sódio

(soja, 0,1 mg.kg⁻¹, girassol 1,7mg.kg⁻¹), baixos índices de acidez (soja 0,5 mg NaOH.g⁻¹, girassol 0,5 mg NaOH.g⁻¹) e baixas viscosidades (soja 5,0 mm².s⁻¹, girassol 4,9 mm².s⁻¹).

Considerando interações entre as variáveis operacionais, foi observado que se operando com uma maior razão molar álcool:óleo (8:1) associada a uma maior concentração de catalisador (catalisador 1,0 %) e a uma maior velocidade de agitação (600 rpm) conseguiu-se 90,4 % de rendimento em ésteres, a 30 °C. Tal resultado está de acordo com Lotero *et al.* (2005), que em seus estudos encontraram um melhor rendimento em ésteres (entre 72,7% a 95%) com temperaturas entre 60 °C e 70 °C, razão molar de álcool:óleo 6:1, velocidade de agitação 600 rpm, sob pressão atmosférica e concentração de catalisador entre 1,0 % e 5,0 % g/g e muito superior ao de Ferrari *et al.* (2005), que em seus estudos encontraram um rendimento médio em ésteres etílicos de 57,25% a 50 °C com NaOH como catalisador, realizado em várias etapas. Esta faixa de concentração do catalisador mostrou-se interessante, evitando um excesso de catalisador que poderia gerar uma quantidade indesejada de água, favorecendo o processo indesejado de saponificação, que por sua vez reduz a eficiência da operação e promove aumento da viscosidade, dificultando a separação do glicerol.

De caráter geral, relativamente ao biodiesel metílico, de soja e de girassol, percebeu-se quanto ao efeito da temperatura que houve uma melhora no rendimento com um aumento de temperatura, mas não para qualquer caso. Apresentando um máximo de rendimento na produção com soja a 30°C, 55°C e 80°C de 84,2%, 80,9 e 88,9 respectivamente e, na produção com girassol a 30°C, 55°C e 80°C de 83,1%, 86,8% e 90,1% respectivamente. Dependeu da combinação entre as outras variáveis, como se constatou nos resultados dos experimentos do planejamento experimental (Tabelas A1, A2 – Apêndice A). No experimento 8 com temperaturas altas (80°C) mais baixos rendimentos, 55% em média, e qualidade (outras análises fora dos limites estabelecidos pela ANP). Diferente da forma que foi apresentada nos estudos de diversos autores (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini; Zhu, 1997; Darnoko; Cheryan, 2000; Vicente *et al.*, 2004, 2005, 2006), chegando a 80% de conversão com óleo de girassol no trabalho de Darnoko e Cheryan (2000). Porém, em Vicente *et al.* (2005) o fato de terem afirmado que o aumento da temperatura acelerou a formação dos produtos, também relataram que não alterou a composição final do biodiesel.

Quanto ao efeito da concentração de catalisador, constatou-se que não foi simplesmente o aumento da quantidade de catalisador no meio que fez aumentar a velocidade da reação e a concentração final de biodiesel formado, como sugerido por Marcellino (2007). Deve-se verificar a dependência das variáveis razão álcool:óleo, velocidade de agitação e temperatura. Como para o processo com metóxido de sódio o melhor rendimento em biodiesel foi conseguido com 0,2% deste catalisador, e para etanol com 1%, os resultados auferidos se mantiveram de acordo com o sugerido por Lotero *et al.* (2006). Estes afirmaram que bons rendimentos foram obtidos sem exceder uma concentração de catalisador de 2% em peso do óleo. Nesta faixa evitou-se formação demasiada de água, evitando assim etapas paralelas de saponificação.

O efeito da intensidade da agitação foi no sentido da combinação com a concentração de catalisador e com a razão molar álcool:óleo. Observaram-se melhores rendimentos em biodiesel nos casos individuais a 400 rpm para as reações processadas com metanol e a 600 rpm para as reações processadas com etanol. Tais resultados estiveram de acordo com Bambase *et al.* (2007) que os relacionaram aos limites dos efeitos de transferência de massa, os quais deveriam ser minimizados a uma velocidade de agitação de 400–600 rpm. Vicente *et al.* (2005) sugeriram ser mais significativo ter o controle de agitação na primeira etapa da reação, quando se deve ter um regime de reação global controlado pelas etapas de transferência de massa.

4.3 Avaliação cinética dos processos de produção de biodiesel

A aplicação da metodologia do planejamento de experimentos à pesquisa ofereceu condições apropriadas para a produção de biodiesel via transesterificação alcalina (NaOH) metílica e etílica e, estabeleceu indicações de otimização para fins de processamento com melhores rendimentos em biodiesel.

Foram tomadas como base as variáveis dependentes dentro dos limites recomendados pela ANP (Anexo A) ou muito próximos, convergindo-se para maiores rendimentos em biodiesel, levando-se em consideração a pureza dos ésteres graxos produzidos. A partir do planejamento experimental, foram selecionadas as melhores condições para realização das operações em batelada (Tabela 13). Nestas condições foram realizadas avaliações cinéticas dos processos.

Tabela 13 - Condições selecionadas para avaliação cinética da produção de biodiesel. Experimentos: A:Metóxido de sódio – óleo de soja; B:Metóxido de sódio – óleo de girassol; C:Etóxido de sódio – óleo de soja; D:Etóxido de sódio – óleo de girassol.

Exp.	Variáveis independentes				Variáveis dependentes				
	T ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	R _{A:O}	Cat ⁽³⁾	Rend ⁽³⁾	Glic ⁽³⁾	Sódio ⁽⁴⁾	Acidez ⁽⁵⁾	Viscosidade ⁽⁵⁾
A	80	200	4:1	0,2	87,4	0,58	0,21	0,31	4,81
B	80	200	4:1	0,2	87,1	0,00	1,24	0,68	5,82
C	30	600	8:1	1,0	90,4	0,00	0,10	0,50	5,00
D	30	600	8:1	1,0	90,4	0,00	1,70	0,50	4,90

⁽¹⁾ Expresso em °C; ⁽²⁾ velocidade de agitação expressa em rpm; ⁽³⁾ Expresso em g/100 g; ⁽⁴⁾ expresso em mg.kg⁻¹; ⁽⁵⁾ expresso em mg NaOH.g⁻¹; ⁽⁶⁾ expresso em mm².s⁻¹.

4.3.1 Evoluções dos componentes na síntese de biodiesel

As evoluções dos componentes na síntese do biodiesel conduziram aos resultados apresentados na Figura 19 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Avaliando-se a formação de ésteres durante a transesterificação, percebeu-se que as formações dos linoleatos (C18:2) resultou em maiores níveis, tanto para o biodiesel metílico e etílico produzido do óleo de soja (Figura 19 A e Figura 20A), quanto para o biodiesel metílico e etílico produzido do óleo de girassol (Figura 19B e Figura 20B).

Maiores proporções dos triglicerídeos precursores de linoleato, palmitato e oleato no óleo têm indicado efeitos desejáveis nas propriedades do biodiesel final, tais como melhor combustão, maior número de cetano, menor viscosidade, maior estabilidade oxidativa, entre outras (KNOTHE, 2008).

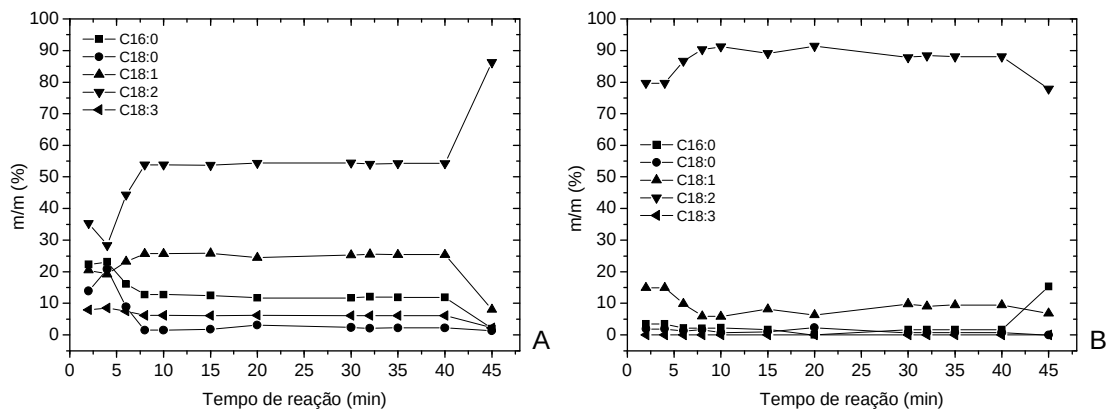


Figura 19 - Evolução das frações mássicas dos ésteres. Transesterificação metílica alcalina. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [metóxido de sódio] = 0,2% g de óleo; $R_{A:O}$ 4:1; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 200\text{rpm}$. A: metóxido de sódio – óleo de soja, B: metóxido de sódio – óleo de girassol.

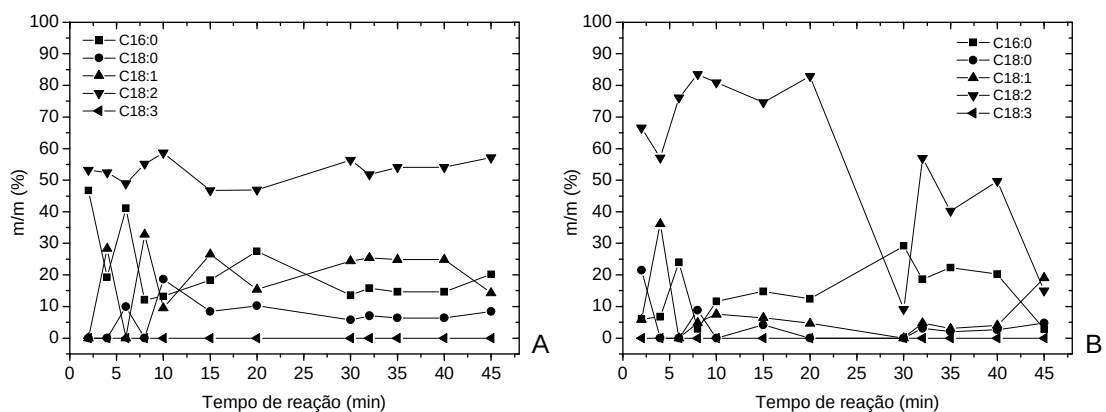


Figura 20 - Evolução das frações mássicas dos ésteres. Transesterificação etílica alcalina. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [etóxido de sódio] = 1,0 % g de óleo; $R_{A:O}$ 8:1; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600\text{rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja, B: etóxido de sódio – óleo de girassol.

Na Figura 19A, considerando a transesterificação metanol-óleo de soja, observou-se o aumento significativo do percentual mássico do C18:2 (54%) até 8 minutos de reação, a partir do que a mesma permaneceu constante, voltando a crescer após 30 minutos, atingindo em mais 15 minutos um percentual mássico de cerca de 87%. Neste intervalo os outros ésteres tiveram seus teores diminuídos no caso do biodiesel do óleo de soja e se mantendo relativamente constante no caso do biodiesel do óleo de girassol, o que pode estar relacionado com o percentual dos ácidos graxos presentes na composição do óleo. Na sequência de produção dos ésteres, entre aqueles de baixas concentrações (< 25%), o éster C18:1 (oleato) apresentou-se como o de maior

predominância, com percentual mássico atingindo valor de aproximadamente 25%, em 08 minutos de processamento.

Quando foi processado o óleo de girassol com metanol (Figura 19B), a concentração do C18:2 atingiu rapidamente (< 2 min) um patamar elevado (75%) e permaneceu alta, variando seus percentuais mássicos entre 75% e 90%, dentro do intervalo de avaliação. O éster C18:1 (oleato), de maior teor entre os de baixas concentrações, atingiu no máximo um percentual cerca de 15%.

Os processamentos em meio etílico evidenciaram com o óleo de soja uma evolução mais rápida (Figura 20A), mas semelhante àquela obtida com o metanol, em termos de percentual mássico obtido, particularmente no que se refere ao éster C18:2, chegando-se a níveis de concentração próximos de 50%. Os ésteres de baixas concentrações tiveram seus teores situados em torno de 25% ou menores, com destaques para os ésteres C18:1 e C16:0. As operações com óleo de girassol (Figura 20B) mostraram rápida evolução da produção do éster C18:2, chegando a aproximadamente 80%, ao redor de 30 minutos, quando então apresenta rápida redução até cerca de 14%, no tempo de 45 minutos. Indica-se que em torno dos 30 minutos o processo pode ter alcançado as condições de equilíbrio químico, revertendo parte do produto, reduzindo sua concentração no meio reacional. Adicionalmente, degradações dos ésteres podem ter ocorrido, gerando outros derivados não detectados pela análise empregada. Seu máximo de formação de produtos está seguindo para etapa de equilíbrio, mais rapidamente que com metanol. O que pode estar relacionado com a formação dos produtos em quantidades suficientes que diminuam a velocidade da reversibilidade da reação.

Observando de um modo geral o comportamento evolutivo do processamento dos dois óleos vegetais por transesterificação alcalina foi possível constatar maiores rendimentos em linoleato (C18:2), atingidos mais rapidamente e em maiores níveis nas operações com o óleo de girassol.

A predominância dos linoleatos pode ser atribuída à constatação na composição dos óleos de maiores teores dos precursores ácidos graxos correspondentes ao linoleato (C18:2), com 41% V/V para o óleo de soja e 50,3% V/V para o óleo de girassol.

4.3.2 Descrição fenomenológica do comportamento cinético do Processo de produção de biodiesel

Decorrente das evidências observadas durante as evoluções das concentrações dos componentes presentes nos meios reacionais do processo de transesterificação dos óleos vegetais foi possível identificar o comportamento operacional dos processos, e quantificar os parâmetros cinéticos da produção de biodiesel a partir dos óleos de soja e girassol, segundo as vias metílicas e etílicas. Nas Figura 21 e Figura 22 estão representadas as citadas evoluções, no domínio temporal de 45 minutos.

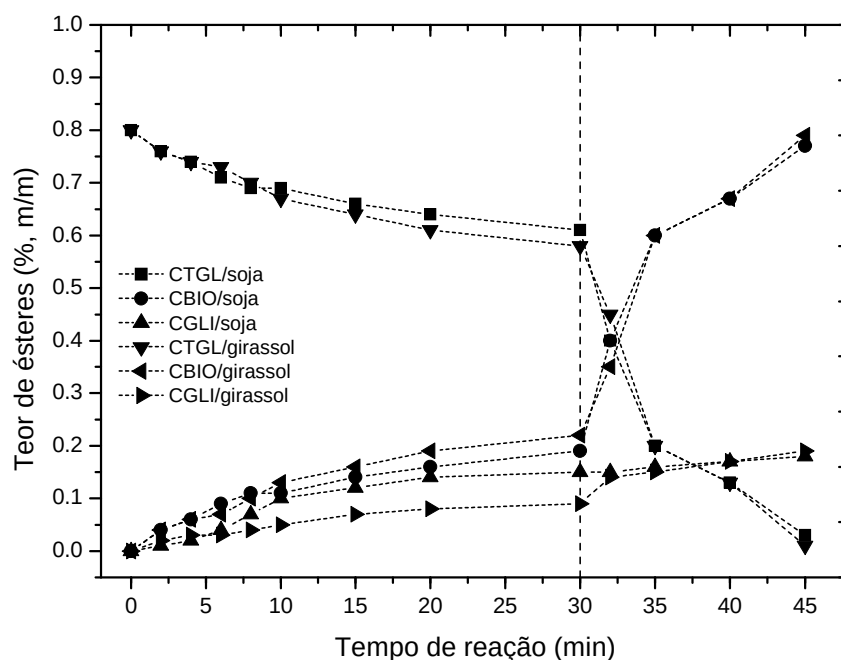


Figura 21 - Evoluções das concentrações de triacilgliceróis, biodiesel e glicerol. Processo de transesterificação metílica alcalina de óleos vegetais. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5\text{L}$; $[\text{metóxido de sódio}] = 0,2\%$ g de óleo; $R_{A:O} = 4:1$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $N = 200 \text{ rpm}$. A: metóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.

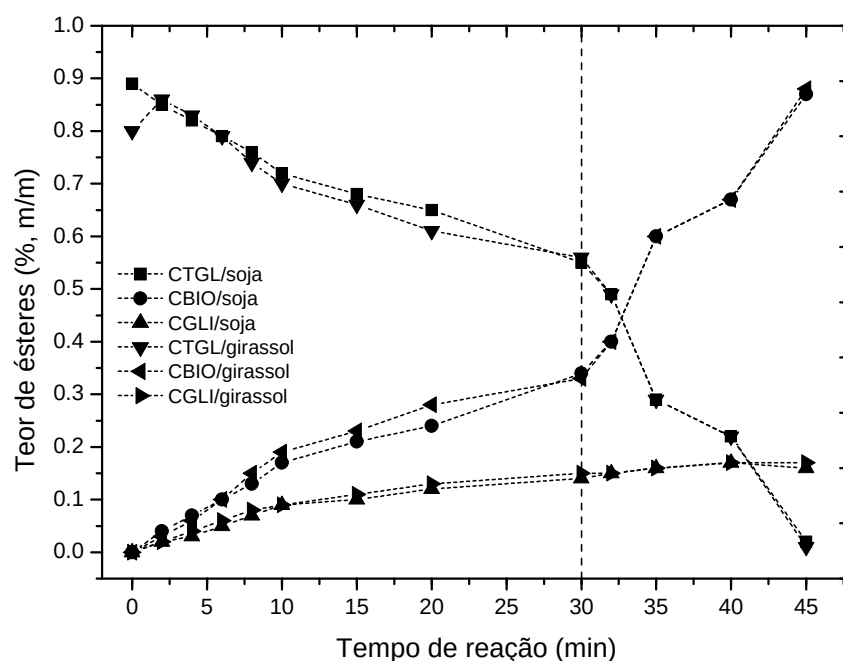


Figura 22 - Evoluções das concentrações de triacilgliceróis, biodiesel e glicerol. Processo de transesterificação etílica alcalina de óleos vegetais. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5\text{L}$; $[\text{etóxido de sódio}] = 1,0 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A:etóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.

A partir das evoluções experimentais da produção de biodiesel, obtidas a partir do somatório da concentração de seus monoésteres, por vias metílicas e etílicas, pôde-se observar que as reações do processamento usando etóxido de sódio se apresentaram mais rápidas do que aquelas com metóxido de sódio. Esse fato deve ter sido relacionado com uma melhor homogeneização do meio reacional e maior interação entre o etóxido e o triglicerídeo. Uma etapa lenta do processo se mostrou como sendo aquela desenvolvida até 30 minutos decorridos do início da operação. Nesse intervalo, estiveram evidenciados os efeitos de transferência de massa dos reagentes com dissolução, enquanto os consumos para formação dos produtos se apresentaram em níveis relativamente baixos. Após essa etapa precursora, foram observados rápidos consumos dos reagentes com formação significativa de produtos, destacando-se mais elevados níveis de formação dos biodieseis.

Ao longo da operação, foi observada também, lenta e crescente produção de glicerina. Admite-se que à medida que o glicerol foi produzido houve formação da fase

glicerina (glicerina+água+sais+álcool+óleo que não reagiu), evidenciada por uma etapa subsequente de separação. Kimmel (2004) e Negi (2006) observaram comportamento semelhante, relacionando esse efeito à solubilização dos componentes nas fases do meio reacional.

Os comportamentos evolutivos das operações de transesterificação apresentaram aspectos que indicaram ocorrência em três etapas. Uma primeira etapa mais lenta envolveu a transferência de massa dos triglicerídeos do óleo para o álcool em excesso, com posterior dissolução e acompanhada de reduzidos níveis de reação. Uma segunda etapa mais rápida destacou efeitos reativos no meio reacional homogeneizado. A etapa subsequente se associou à separação entre as fases biodiesel e glicerina. Resultados semelhantes a esse comportamento foram observados de formas qualitativas em trabalhos precedentes (DARNOKO; CHERYAN, 2000; FREEDMAN, BUTTERFIELD *et al.* 1986; KARMEE; CHANDNA *et al.* 2006; LIU *et al.*, 2010; STAMENKOVIC, LAZIC *et al.*, 2007; STAMENKOVIC; TODOROVIC *et al.* 2008; VICENTE *et al.*, 2005b; NOUREDDINI; ZHU, 1997), porém sem abordagem mais específica.

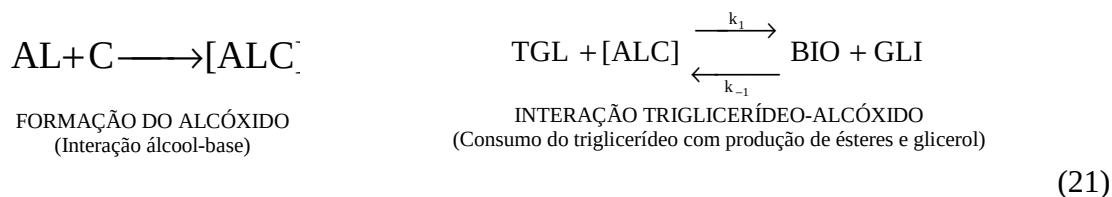
A etapa predominante de transferência de massa com dissolução dos reagentes se apresentou mais rápida do que àquela subsequente evidenciada pela prevalência da reação química. Esse comportamento, não tendo excedido mais que 30 minutos, foi evidenciado tanto com o óleo de soja, quanto com o óleo de girassol. O tempo da operação não ultrapassou de 45 minutos, quando se completou o consumo dos triglicerídeos.

As limitações à transferência de massa foram consideradas significativas, e podem estar relacionadas às diferenças entre as polaridades do alcóxido (polar) e do óleo (apolar), afetando a miscibilidade (GUAN *et al.*, 2009).

4.3.3 Modelagem matemática do comportamento cinético de produção do biodiesel

Com vistas à avaliação cinética das operações de transesterificação alcalina por vias metílica e etílica e, com base no comportamento evolutivo experimental dos componentes do meio reacional durante o processamento, um esquema simplificado de

mecanismo reacional intrínseco, referenciado de forma detalhada por Schuler (2010), foi proposto e está apresentado na Equação 21.



Nas condições praticadas com óleo de soja e girassol por meio de interações com metanol ou etanol, são consideradas as etapas que compõem o processo de produção do biodiesel, qualificadas como físicas e químicas:

- etapas físicas: para o reagente triglicerídeo - transferência de massa dos triglicerídeos da fase óleo para a interface com a fase álcool, este constando como o componente utilizado em excesso; dissolução dos triglicerídeos nessa interface, com distribuição entre as duas fases; transferência de massa dessa interface para o seio da fase álcool; para o produto glicerol - transferência de massa do glicerol produzido pela reação, da fase álcool/biodiesel para a interface álcool/biodiesel com a fase aquosa glicerina; dissolução do glicerol na interface com a glicerina; transferência de massa do glicerol para o seio da fase glicerina.

- etapas químicas: para os reagentes - formação do alcóxido na fase álcool; interação do alcóxido com o triglicerídeo na fase álcool; formação do biodiesel e do glicerol na fase álcool, agora denominada fase álcool/biodiesel/alcóxido; recuperação do catalisador com o álcool e o biodiesel.

As etapas observadas durante o processo de produção de biodiesel envolveram mistura das fases com transferência de massa, dissolução, repartição, reação e separação. Tem-se assim, no início da operação: a fase óleo e a fase álcool (alcóxido), com a fase óleo em diminuição; em seguida, o crescimento da fase álcool/biodiesel, e logo após o aumento moderado da fase glicerina. Um esquema do perfil de concentração foi elaborado segundo a descrição relatada (Figura 23).

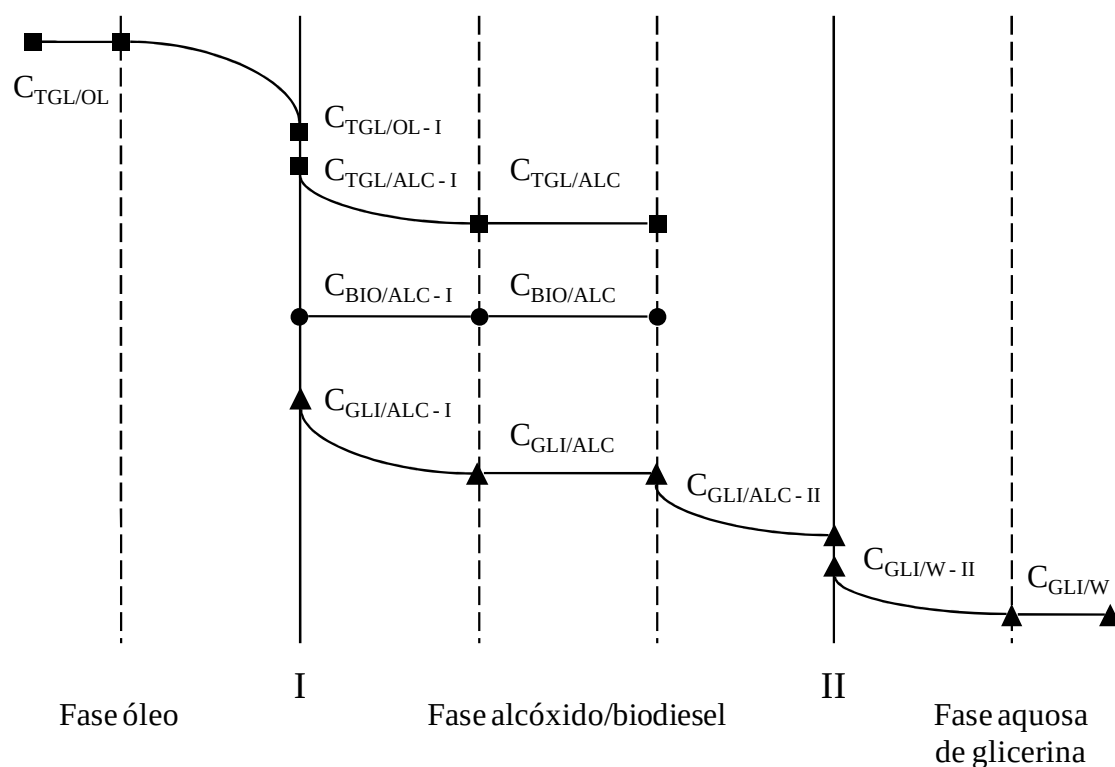


Figura 23 - Esquema dos perfis de concentração dos componentes do processo de produção de biodiesel e glicerol. Etapas de transferência de massa, consumo dos triglicerídeos e produções de biodiesel e glicerol.

As variáveis envolvidas e caracterizadas nos perfis de concentração estão assim identificadas:

$C_{TGL/OL}$ – concentração de triglicerídeo na fase óleo;

$C_{TGL/OL-I}$ - concentração de triglicerídeo na interface da fase óleo;

$C_{TGL-ALC-I}$ - concentração de triglicerídeo dissolvido na interface da fase álcool (alcóxido);

$C_{TGL/ALC}$ - concentração de triglicerídeo no álcool (alcóxido);

$C_{BIO/ALC-I}$ - concentração de biodiesel na interface álcool (alcóxido);

$C_{GLI/ALC-I}$ - concentração de glicerol na interface álcool (alcóxido);

$C_{BIO/ALC}$ - concentração de biodiesel no álcool (alcóxido);

$C_{GLI/ALC}$ - concentração de glicerol no álcool (alcóxido);

$C_{BIO/GLI-W}$ - concentração de biodiesel na fase aquosa de separação do biodiesel;

$C_{GLI/GLI-W}$ - concentração de glicerol na fase aquosa de separação da glicerina;

$C_{TGL/ALC-W}$ - concentração de triglicerídeo na fase aquosa de separação de triglicerídeo e álcool que não reagiram;

$C_{TGL/OL-W}$ - concentração de triglicerídeo na separação do óleo que não reagiu;

$C_{BIO/OL}$ - concentração de biodiesel na interface da fase alcóxido;

C_{GLI} - concentração de glicerina final;

$C_{TGL/OL}$ – concentração de triglicerídeo durante a separação de fase.

As diferentes etapas caracterizadas estão representadas pelas respectivas taxas de transferência de massa e reação química e, incluem as relações de equilíbrio nas interfaces das fases. Na sequência do esquema de perfis de concentração tem-se:

- para o contato entre as fases óleo e álcool (alcóxido),

a) transferência de massa do triglicerídeo (TGL) na fase óleo,

$$N_{TGL/OL} = a_{TGL/OL} k_{TGL/OL} (C_{TGL/OL} - C_{TGL/OL-I}) \quad (22)$$

b) dissolução do triglicerídeo na fase álcool (alcóxido),

$$C_{TGL/OL-I} = \alpha_{TGL} C_{TGL/ALC-I} \quad (23)$$

c) transferência de massa do triglicerídeo na fase alcóxido,

$$N_{TGL/ALC} = a_{TGL/ALC} k_{TGL/ALC} (C_{TGL/ALC-I} - C_{TGL/ALC}) \quad (24)$$

d) reação de consumo do triglicerídeo na fase álcool (alcóxido)/biodiesel; com produção de ésteres (biodiesel) e glicerol (glicerina),

$$r_{TGL} = k_1 C_{TGL/ALC} - k_{-1} C_{BIO/ALC} C_{GLI/ALC} \quad (25)$$

$$r_{BIO} = -r_{TGL}$$

$$r_{GLI} = -r_{TGL}$$

e) transferência de massa do glicerol na fase álcool (alcóxido)/biodiesel,

$$N_{GLI/BIO} = a_{GLI/BIO} k_{GLI/BIO} (C_{GLI/BIO} - C_{GLI/BIO-I}) \quad (26)$$

f) repartição do glicerol entre a fase álcool (alcóxido)/biodiesel e a fase aquosa (glicerina),

$$C_{GLI/BIOI} = \alpha_{GLI} C_{GLI/W-II} \quad (27)$$

g) transferência de massa do glicerol na fase aquosa (glicerina),

$$N_{GLI/W} = a_{BIO/W} k_{GLI/W} (C_{GLI/W-I} - C_{GLI/W}) \quad (28)$$

$N_{TGL/OL}$, $N_{TGL/ALC}$, $N_{GLI/BIO}$, $N_{GLI/W}$ são os fluxos mássicos do triglicerídeo e do glicerol nas fases óleo, álcool (alcóxido)/biodiesel e aquosa (glicerina), em regiões próximas às interfaces líquido-líquido; r_{TGL} , r_{BIO} , r_{GLI} são taxas de consumo do triglicerídeo, e das produções de biodiesel e glicerol, e k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade direta e inversa da reação de consumo do triglicerídeo na fase álcool com produção de biodiesel e glicerina, respectivamente. A constante de equilíbrio $K_{eq}=k_1/k_{-1}$, pode ser definida em termos dos parâmetros cinéticos.

A evolução do processo indicou ocorrência de reação química de transesterificação desde o instante em que se iniciou a dissolução do triglicerídeo do óleo na fase álcool, onde se encontrava ativado o catalisador básico em sua forma alcóxido. A partir de então houve formações dos diglicerídeos e monoglicerídeos, dos ésteres e do glicerol. A dissolução dos triglicerídeos entre as duas fases foi quantificada através do coeficiente de partição α_{TGL} . O glicerol gerado junto com os ésteres do biodiesel separou-se deste, se dissolvendo na fase aquosa denominada glicerina. De forma quantificada esta separação foi representada pelo coeficiente de partição do glicerol α_{GLI} .

Em decorrência dos diferentes comportamentos, segundo as etapas físicas e químicas envolvidas, os aspectos fenomenológicos constatados foram quantificados através das expressões dos fluxos de massa e das taxas de reação. Inicialmente, avaliações comparativas de ordens de grandeza podem ser elaboradas, considerando o modo de operação do processo. Assim, etapas de transferência de massa e reacionais têm observadas ou indicadas suas velocidades específicas, significando ordens de grandeza inferiores para as resistências advindas daquelas etapas com velocidades de maiores valores.

Nas condições praticadas, com vigorosa agitação do meio líquido contendo duas fases parcialmente miscíveis, os efeitos de transferência de massa do triglicerídeo (TGL) na sua fase óleo e do glicerol (GLI) em sua fase glicerina fornecem fluxos de relativamente elevadas ordens de grandeza. Fluxos menores do TGL transferido e consumido, e do glicerol (GLI) produzido, ocorrem nas fases álcool (alcóxico)/biodiesel e glicerina, possivelmente nos mesmos níveis das suas taxas de consumo ou produção ($-r_{TGL}$, r_{GLI}).

Para fins de quantificação das evoluções de concentração dos componentes envolvidos no processo heterogêneo de transesterificação, balanços de massa foram elaborados, com vistas às avaliações das operações em batelada sob regime transiente. Nestes balanços foram levadas em conta as observações de ordens de grandeza dos fluxos de massa, omitindo-se as etapas de baixas resistências às transferências de massa, quais sejam: as transferências dos triglicerídeos no óleo e do glicerol na glicerina.

Assim, em termos das taxas mássicas (TM) do triglicerídeo elabora-se o balanço do triglicerídeo na fase álcool, na qual $TM]_{TGL}$, $TM]_{TGL/R}$ e $TM_{Ac}]_{TGL/ALC}$ são, respectivamente, as taxas de transferência de massa do TGL na fase álcool, de reação de consumo e de acumulação:

$$TM]_{TGL} - TM]_{TGL/R} = TM_{Ac}]_{TGL/ALC}. \quad (29)$$

Formulando-se a Equação 13 obtém-se:

$$a_{OL/ALC} k_{TGL/ALC} (C_{TGL/ALC-I} - C_{TGL/ALC}) - k_1 (C_{TGL/ALC} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{BIO/ALC} C_{GLI/ALC}) = \frac{dC_{TGL/ALC}}{dt} \quad (30)$$

As condições iniciais indicam que em $t = 0$, $C_{TGL/ALC} = C_{TGL0}$, e $C_{BIO/ALC}$, $C_{GLI/ALC} = 0$. Na prática, $C_{TGL/OL-I} / \alpha_{TGL} = C_{TGL/ALC-I} \approx \frac{C_{TGL/OL}}{\alpha_{TGL}}$.

Referente às produções do biodiesel e do glicerol, em detalhamento da segunda etapa do processo, foram formulados os seguintes balanços de massa:

$$TM]_{BIO/R} = TM_{Ac}]_{BIO/ALC}; -TM]_{GLI/ALC} + TM]_{GLI/R} = TM_{Ac}]_{GLI/ALC}. \quad (31)$$

em que $TM]_{B/R}$, $TM]_{B/ALC}$, $TM]_{GLL}$, $TM]_{GLI/R}$ e $TM]_{GLI/ALC}$ são, respectivamente, as taxas mássicas para o biodiesel e o glicerol.

As equações de balanço correspondentes são formuladas na sequência:

$$k_1(C_{TGL/ALC} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{BIO/ALC} C_{GLI/ALC}) = \frac{dC_{BIO/ALC}}{dt} \quad (32)$$

$$-a_{ALC/W} k_{GLI/ALC} (C_{GLI/ALC} - C_{GLI/ALC-I}) + k_1(C_{TGL/ALC} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{BIO/ALC} C_{GLI/ALC}) = \frac{dC_{GLI/ALC}}{dt} \quad (33)$$

A liberação do glicerol na forma de glicerina permite escrever a relação $C_{GLI/ALC-II} = \alpha_{GLI} C_{GLI/W-II} \approx \alpha_{GLI} C_{GLI/Wf}$, em que $C_{GLI/Wf}$ é a concentração do glicerol na glicerina no final da operação.

Os parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio, respectivamente os coeficientes de transferências de massa volumétricos: $K_{TGL} = (a_{OI/ALO}) k_{TGL/ALC}$, $K_{GLI} = (a_{ALCW}) k_{GLI/ALC}$ e os coeficientes de partição de equilíbrio líquido-líquido α_{TGL} e α_{GLI} , quando substituídos nas Equações 31, 32 e 33, compõem a formulação final do modelo matemático (Equações 34, 35, 36) que descreve o comportamento operacional do processo. As soluções do sistema de equações estabelecem as evoluções das concentrações de seus componentes triglicerídeo (C_{TGL}), biodiesel (C_{BIO}) e glicerol (C_{GLI}). O sistema de equações foi aplicado duas vezes, uma aplicação para cada etapa do processo, considerando os aspectos experimentais, que indicaram duas etapas, a primeira etapa, de 0 a 30 minutos, e a segunda, de 30 a 45 minutos.

$$\frac{dC_{TGL}}{dt} = K_{TGL} (\frac{C_{TGL/OLO}}{\alpha_{TGL}} - C_{TGL}) - k_1 (C_{TGL} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{BIO} C_{GLI}) \quad (34)$$

$$\frac{dC_{BIO}}{dt} = k_1 (C_{TGL} - \frac{1}{K_{eq}} C_{BIO} C_{GLI}) \quad (35)$$

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = -K_{GLI} (C_{GLI} - \alpha_{GLI} C_{GLI/Wf}) + k_1 (C_{TGL} - \frac{1}{K_{eq}} C_{BIO} C_{GLI}) \quad (36)$$

As soluções das equações do modelo foram obtidas via aplicação do método de Runge-Kutta de 4ª ordem no ambiente MATLAB, considerando determinações preliminares dos valores iniciais dos parâmetros de transferência de massa e das constantes de velocidade de reação por um método diferencial. As confirmações das ordens de grandeza dos citados parâmetros se deram pelo ajuste das soluções das equações com minimização dos desvios quadráticos entre os valores das concentrações calculados e aqueles medidos. Os valores dos coeficientes de correlação de ajustes, calculados em termos das concentrações dos componentes triglicerídeo (R_{TGL}^2), biodiesel (R_{BIO}^2) e glicerol (R_{GLI}^2) se apresentaram nas seguintes faixas: 0,87 - 0,99 metanol-soja; 0,88 - 0,99 metanol-girassol; 0,91 - 0,99 etanol-soja e 0,93 - 0,99 etanol-girassol.

As concentrações iniciais para as reações foram calculadas em fração mássica a partir dos cálculos estequiométricos de partida do reator, e as concentrações finais foram medidas por cromatografia em amostras tomadas no tempo de 45 minutos. As reações processadas com metanol tiveram como frações iniciais $C_{TGL}^o = 0,80$, $C_{ALC}^o = 0,20$, $C_{BIO}^o = 0,0$, $C_{GLI}^o = 0,0$. As reações processadas com etanol tiveram $C_{TGL}^o = 0,89$, $C_{ALC}^o = 0,11$, $C_{BIO}^o = 0,0$ e $C_{GLI}^o = 0,0$. E, como concentrações finais da glicerina em fase aquosa tem-se $C_{GLI/Wf} = 0,18$ g/g (metanol soja); $C_{GLI/Wf} = 0,19$ g/g (metanol girassol); $C_{GLI/Wf} = 0,16$ (etanol soja); $C_{GLI/Wf} = 0,16$ g/g (etanol girassol). As equações foram ajustadas para cada caso, e em todos os casos estimou-se a velocidade específica, k_1 , para a reação direta. As expressões de lei de velocidade de reação propostas inerentes às cinéticas de reação estão descritas pelas relações das Equações de 34 a 36.

A transesterificação catalítica alcoólica se caracterizou via concepção do modelo aplicado como um processo heterogêneo líquido-líquido cuja cinética envolveu mudança de mecanismo, alternando seu controle entre etapas de transferência de massa e reação química (valor de resistência, $1/K_{TGL}$, transferência de massa; $1/k_1$, reação). Ora a cinética esteve limitada pela reação química, ora esteve limitada pela transferência de massa ou ainda em uma determinada etapa pôde ter velocidades comparáveis.

Os valores das constantes de velocidade da reação de transesterificação e das constantes de equilíbrio, independente do álcool utilizado, se apresentaram em ordens

de grandeza semelhantes. Estes valores foram os seguintes: $k_1 = 2,29 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 1,14 \times 10^{+4}$ (metanol – soja); $k_1 = 2,19 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} \cong 2,37 \times 10^{+4}$ (metanol – girassol); $k_1 = 2,34 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} \cong 2,14 \times 10^{+4}$ (etanol – soja); $k_1 = 2,67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 2,54 \times 10^{+4}$ (etanol – girassol).

Foram mantidos os valores das constantes de velocidade k_1 e de equilíbrio K_{eq} nas equações do modelo, considerando a aplicação referente às operações isotérmicas. Ordens de grandeza elevadas obtidas para K_{eq} (10^{+4}) nos processos metílico e etílico indicaram o direcionamento para a produção direta dos ésteres do biodiesel. Possibilidades de ocorrência de interações dos intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos, produzidos com reversão do processo, foram desprezadas, visto a evolução da produção crescente dos ésteres do biodiesel. Valores de k_{-1} muito pequenos, da ordem de 10^{-6} , foram decorrentes das ordens de grandeza elevadas de K_{eq} .

Os valores de k_1 corroboram com os valores encontrados por Cheng *et al.* (2008) e Kusdiana e Saka (2001), mesmo estes trabalhos sendo realizados em diferentes condições, o primeiro para biodiesel metílico por catálise ácida de óleo de amendoim (k_1 de $1,37 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $2,92 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) e o segundo para biodiesel metílico por catálise básica de óleo de colza (k_1 de $1,78 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $2,49 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). De modo similar, os valores de K_{eq} se revelaram próximos aos de Permsuwan *et al.* (2011) e Song *et al.* (2008), $1,62 \times 10^5$ e $4,30 \times 10^5$, respectivamente, considerados para hipóteses de reações de primeira ordem irreversíveis.

Do ponto de vista do mecanismo de reação intrínseco o efeito do álcool na cinética da reação, utilizando catalisadores homogêneos básicos, tem mostrado que a evolução tem sido mais rápida que quando se utilizou metanol comparativamente ao etanol. Este resultado se deve ao efeito indutivo que exerce o grupamento etila sobre a hidroxila do álcool, dificultando a formação do radical etóxido, que na sequência reage com os triglicerídeos.

Efeitos de repartição soluto-solvente e de transferência de massa dos componentes triglicerídeos e glicerol foram quantificados e tiveram suas bases fundamentadas de modo a poder justificar os comportamentos observados nas operações dos processos de transesterificação. De acordo com Wilke and Chang (1955, *apud* Bird 1962, p 515), avaliações referentes aos valores de difusividades líquido-

líquido (Equação 37) indicam que o coeficiente de transferência de massa correspondente ($k_{AB} = D_{AB}/\delta$) decresce com o aumento da viscosidade do meio, a qual se apresenta como dependente das viscosidades dos componentes do citado meio.

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-6} T [\psi_B M_B]^{1/2} (\mu_B^{-1} V_A^{-0,6}) \quad (37)$$

Entende-se para este trabalho que inicialmente ocorriam as presenças das fases óleo e álcool, com a fase álcool em excesso tendo baixa viscosidade. Na sequência do contato líquido-líquido, ocorrendo dissolução e transferência dos triglicerídeos do óleo para a fase álcool e consequente reação, a composição da fase álcool se modificou adquirindo conteúdos de triglicerídeos, ésteres e glicerol. Assim, a fase álcool em mistura passou a apresentar viscosidade mais elevada.

As quantificações dos valores dos parâmetros de transferência de massa e dos coeficientes de partição avaliados para os processos metílico e etílico, estimados via ajuste dos modelos aos resultados experimentais com as precisões respectivas, estão relacionados nas Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 14 - Parâmetros de transferências de massa e equilíbrio de partição. Processo de produção do biodiesel metílico. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; $[\text{metóxido de sódio}] = 0,2 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} 4:1$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 200 \text{ rpm}$. A: metóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.

Parâmetros	Metanol soja		Metanol girassol	
	1ª etapa	2ª etapa	1ª etapa	2ª etapa
$K_{TGL/ALC} (s^{-1})$	$1,69 \times 10^{-1}$	$5,18 \times 10^{-2}$	$6,17 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{-3}$
$K_{GLI/BIO} (s^{-1})$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-3}$
α_{TGL}	$9,54 \times 10^{-2}$		$8,71 \times 10^{-3}$	
α_{GLI}	$5,05 \times 10^0$		$7,45 \times 10^1$	

Tabela 15 - Parâmetros de transferências de massa e equilíbrio. Processo de produção do biodiesel etílico. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; [etóxido de sódio] = 1,0 % g de óleo; $R_{A:O} = 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A:etóxido de sódio – óleo de soja e óleo de girassol.

Parâmetros	Etanol soja		Etanol girassol	
	1ª etapa	2ª etapa	1ª etapa	2ª etapa
$K_{TGL/ALC} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$5,51 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$5,82 \times 10^{-4}$
$K_{GLI/BIO} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$	$6,61 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$
α_{TGL}	$1,32 \times 10^1$		$6,71 \times 10^0$	
α_{GLI}	$1,26 \times 10^1$		$2,53 \times 10^0$	

Observados os valores dos parâmetros do modelo, conclusões puderam ser elaboradas com confrontações pertinentes aos comportamentos experimentais obtidos com os óleos de soja e girassol.

Os triglicerídeos distribuíram-se entre as fases óleo e álcool (alcóxido), com predominância de seus conteúdos para a fase álcool no equilíbrio de repartição. De forma quantitativa esta condição pôde estar indicada pelas ordens de grandeza de α_{TGL} (10^{-2} - 10^{-3} para reações com metanol, 10^0 - 10^{+1} para reações com etanol, $\alpha_{TGL} = (C_{TGL/OLo}) / C_{TGL/ALC-I}$). Comparativamente, segundo os valores estimados, a repartição dos triglicerídeos entre a fase óleo e a fase álcool foi mais favorável em metanol do que em etanol. Durante a operação reativa de transesterificação utilizou-se álcool em excesso, buscando-se condições que pudessem favorecer a dissolução dos componentes do óleo.

O glicerol teve sua repartição entre as fases álcool (alcóxido)/biodiesel e água (glicerina), com conteúdo mais elevado na água, o que se avaliou pela ordem de grandeza de α_{GLI} (10^{+1} - 10^0 para reações com metanol, 10^{+1} - 10^0 para reações com etanol, $\alpha_{GLI} = (C_{GLI/Wf}) / C_{GLI/ALC-I}$), quando estiveram estabelecidas as condições de equilíbrio. A repartição do glicerol entre o álcool e a água esteve indicada como comparável, a partir do metanol e do etanol. O glicerol se submeteu a esta indicação, tendo sido formado durante a operação e se separando da fase biodiesel, dissolvendo-se na fase água, constituindo a glicerina.

Procedendo-se comparações entre os valores das resistências $(K_{TGL})^{-1}$, devida à transferência de massa e $(k_1)^{-1}$ da reação química, a fim de se conhecer o regime cinético controlador do processo em cada etapa, observou-se para a primeira etapa cinética, até 30 minutos de operação, as seguintes relações para os sistemas com os óleos de soja e girassol:

$$K_{TGL}^{-1} = (0,59 - 1,62)10^3 s^{-1} \cong k^{-1} = (4,27)10^3 s^{-1}, \text{ metanol};$$

$$K_{TGL}^{-1} = (0,17 - 1,71)10^5 s^{-1} > k^{-1} = (3,75)10^3 s^{-1}, \text{ etanol}.$$

Assim, a velocidade de transferência de massa dos triglicerídeos na fase álcool evidencia-se como competindo com velocidade de reação, ou moderadamente controladora, no caso particular do etanol.

Na segunda etapa cinética – após os 30 minutos de operação, em todos os casos, a velocidade da etapa de transferência de massa dos triglicerídeos na fase álcool predomina como controladora do processo com os dois óleos, tendo-se:

$$K_{TGL}^{-1} = (0,19 - 5,15)10^4 s^{-1} > k^{-1} = (4,37)10^3 s^{-1}, \text{ metanol};$$

$$K_{TGL}^{-1} = (0,18 - 1,72)10^7 s^{-1} > k^{-1} = (4,57)10^3 s^{-1}, \text{ etanol}.$$

As predições dos modelos, com base nos valores dos parâmetros ajustados, estão representadas nas Figura 24 e Figura 25, respectivamente para as operações de transesterificação metílicas e etílicas. Os correspondentes valores experimentais das evoluções de concentração dos triglicerídeos consumidos e dos produtos biodiesel e glicerol estão posicionados em função do tempo, para fins de comparação.

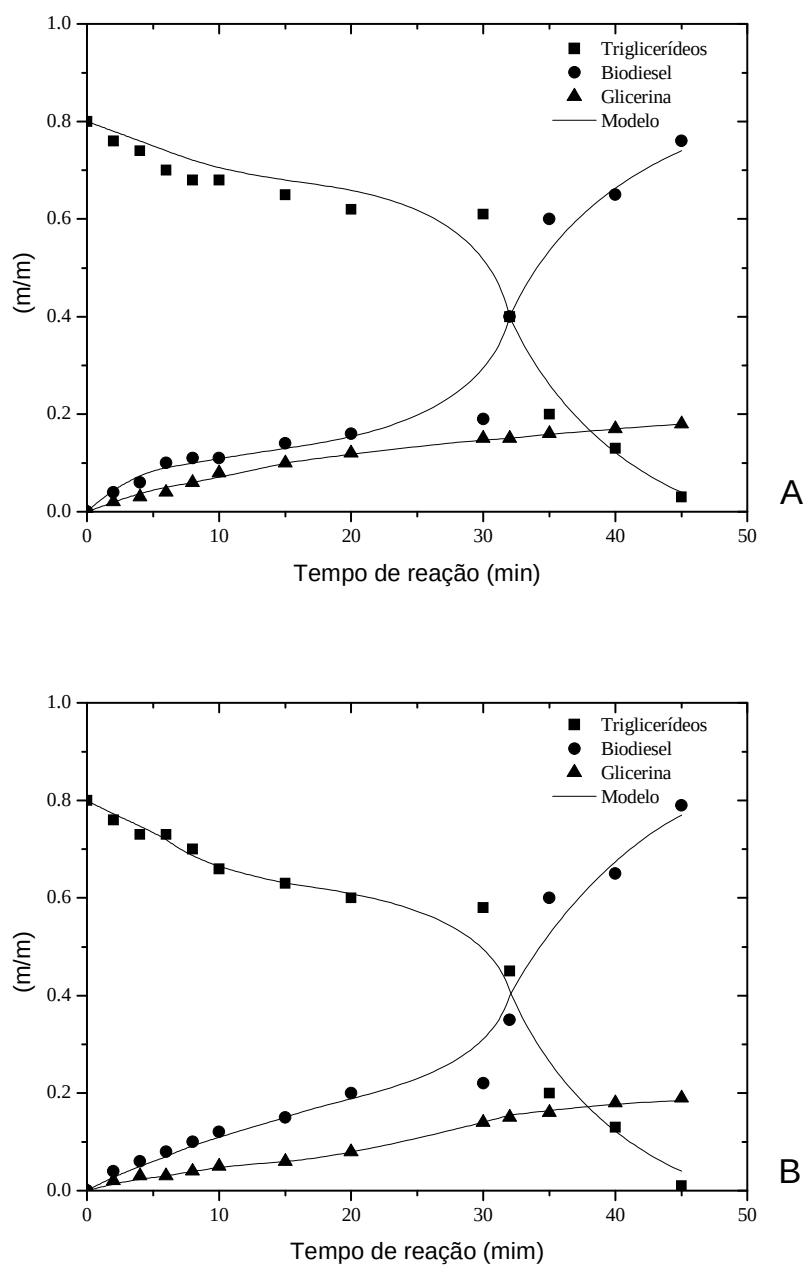


Figura 24- Evoluções das concentrações de reagentes e produtos. Transesterificações metálicas alcalinas dos óleos de soja e girassol. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; $[\text{metóxido de sódio}] = 0,2 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} = 4:1$; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 200 \text{ rpm}$. A: metóxido de sódio – óleo de soja, B: metóxido de sódio – óleo de girassol.

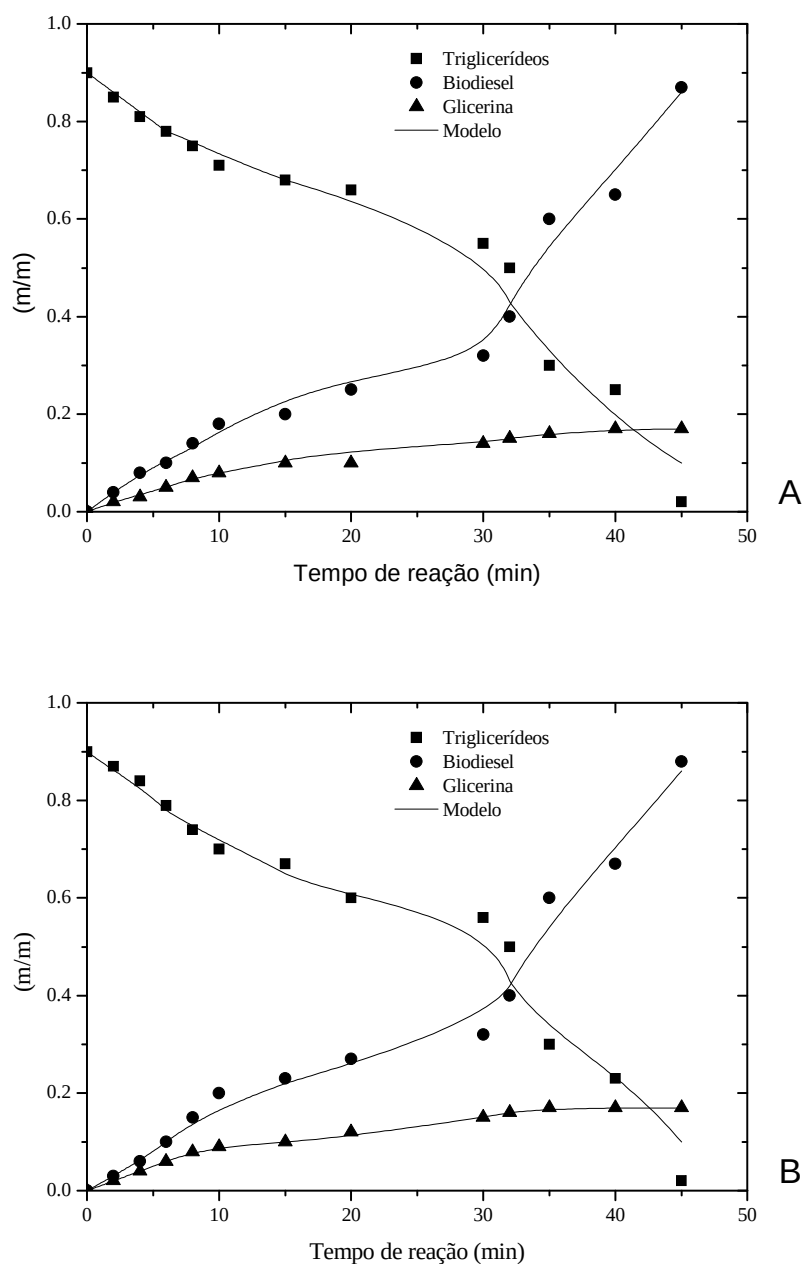


Figura 25- Evoluções das concentrações de reagentes e produtos. Transesterificações etílicas alcalinas dos óleos de soja e girassol. Condições: $V_{\text{óleo}} = 0,5 \text{ L}$; $[\text{etóxido de sódio}] = 1,0 \text{ \% g de óleo}$; $R_{A:O} 8:1$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 600 \text{ rpm}$. A: etóxido de sódio – óleo de soja, B: metóxido de sódio – óleo de girassol.

Observadas as evoluções experimentais (Figura 21, Figura 22, item 4.4.2, páginas 84 e 85), bem caracterizadas em dois períodos, do início da operação até 30 minutos (1ª etapa) e após esse tempo, até os 45 minutos (2ª etapa), destacaram-se

diferentes evoluções dos teores decrescentes dos triglicerídeos e crescentes do biodiesel. Apresentaram-se mais lentas na primeira etapa e mais rápidas nos quinze minutos finais. Estes aspectos foram considerados na concepção do modelo representativo das evoluções (Figura 24 e Figura 25), de modo que os coeficientes de transferência de massa, de natureza cinética e tendo bases na difusão líquido-líquido, tiveram suas quantificações elaboradas nas duas etapas identificadas.

Na etapa inicial do processo, fez-se contato entre as fases óleo e álcool (alcóxido), dando origem a um meio alcóxido-óleo, com os triglicerídeos se dissolvendo e se transferindo do óleo para a fase álcool de forma relativamente rápida em um meio de baixa viscosidade ($K_{TGL} \approx k_1$), ao mesmo tempo em que ocorriam pequenas produções de intermediários, ésteres finais e glicerol, a baixas velocidades.

Na sequência, em decorrência da promoção do maior aporte dos triglicerídeos, cresceu a velocidade de produção de ésteres e glicerol ($k_1 > K_{TGL}$), tendo-se uma mudança significativa da composição do meio, que pôde ser denominado fase álcool/biodiesel. Esta modificação, repercutiu sobre as propriedades do meio (maiores densidade, viscosidade), e deve ter promovido menor mobilidade difusiva dos triglicerídeos na fase final da segunda etapa de operação, justificando, considerando os menores teores residuais dos triglicerídeos, uma redução na sua velocidade de aporte por transferência de massa.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Tendo-se processado óleos vegetais de soja e girassol via transesterificação alcalina foram obtidos biodieseis e o coproduto glicerina em condições práticas de bons rendimentos em ésteres, estabelecendo-se garantias de obtenção de biocombustíveis de qualidade com maiores graus de pureza.

Condições operacionais estabelecidas em termos das variáveis tempo de reação, temperatura, razão molar dos reagentes, concentração do catalisador e velocidade de agitação foram selecionadas e quantificadas via planejamento experimental concebido e executado, obtendo-se detalhamentos de combinações interativas destas variáveis, permitindo significantes precisões nas suas ordens de grandeza que refletiram na qualidade e graus de pureza dos biodieseis.

A avaliação fenomenológica dos processos de transesterificação alcalina com hidróxido de sódio permitiu classificá-los como processos heterogêneos líquido-líquido, constatando-se em suas operações a ocorrência de três fases líquidas parcialmente miscíveis, identificadas como fase óleo com conteúdo em triglicerídeos, fase alcóxido com teores de álcool e catalisador e fase aquosa de glicerina contendo o glicerol.

As experiências constantes do planejamento efetuado permitiram a concretização de seleção das melhores condições para a produção de biodieseis por transesterificação alcalina dos óleos de soja e girassol, para escala trabalhada.

Via rota metílica operou-se a 80 °C, 200 rpm, com razão álcool:óleo = 4:1 e metóxido de sódio a 0,2 %, produzindo-se biodieseis com rendimentos de 87,4 % da soja e 87,1 % do girassol, os quais apresentaram as respectivas características seguintes: 0,58 % de glicerina residual, 0,21 mg.kg⁻¹ de sódio, 0,31 mgNaOH.g⁻¹ de índice de acidez e uma viscosidade de 4,81 mm².s⁻¹ da soja e 1,24 mg.kg⁻¹ de sódio, 0,68 mgNaOH.g⁻¹ de índice de acidez e uma viscosidade de 5,82 mm².s⁻¹ sem presença de glicerina residual detectável do girassol. Os rendimentos em glicerol importaram respectivamente 11,71% e 11,65%.

Pela rota etílica operou-se a 30 °C, 600 rpm, com razão álcool:óleo = 8:1 e etóxido de sódio a 1 %, produzindo-se biodieseis com rendimentos de 90,4 % da soja e -

90,4 % do girassol, os quais apresentaram as respectivas características seguintes: 0,10 mg.kg⁻¹ de sódio, 0,50 mgNaOH.g⁻¹ de índice de acidez e uma viscosidade de 5,00 mm².s⁻¹ sem presença de glicerina residual detectável da soja e 1,70 mg.kg⁻¹ de sódio, 0,50 mgNaOH.g⁻¹ de índice de acidez e uma viscosidade de 4,90 mm².s⁻¹ sem presença de glicerina residual detectável - do girassol. As produções do glicerol significaram rendimentos respectivos de 12,10 % e 13,19 %.

As evidências constatadas em termos evoluções das concentrações dos componentes presentes nos meios reacionais dos processos de transesterificação metílica e etílica alcalina dos óleos vegetais de soja e girassol permitiram o conhecimento dos comportamentos operacionais dos processos. Uma primeira etapa, desenvolvida até 30 minutos de operação mostrou-se em lenta evolução reativa – atingindo-se rendimentos em biodiesel de 19 % – 22 % com metanol e 33 % – 34 % com etanol, o que se evidenciou em razão da ocorrência de efeitos de dissolução e transferência de massa dos reagentes triglicerídeos entre as fases parcialmente miscíveis óleo e álcool. Após essa etapa precursora, decorridos mais 15 minutos de operação, foram observados rápidos consumos dos reagentes com formações significativas dos produtos ésteres – obtendo-se rendimentos em biodiesel de 77 % – 79 % com metanol e 87 % – 88% com etanol. Durante a evolução o teor do glicerol manteve crescimento monotônico em níveis mais baixos desde o início da operação.

A partir das evoluções experimentais em termos dos conteúdos mássicos dos diferentes componentes dos meios reacionais foi proposto um modelo matemático cinético, com origem nos balanços de massa dos componentes triglicerídeos, biodiesel e glicerol. O modelo servindo à descrição do comportamento isotérmico e transiente da transesterificação alcalina segundo as vias metílica e etílica considerou em seus termos os efeitos cinéticos de reação e de transferência de massa entre as fases, e os equilíbrios de repartição dos componentes dissolvidos entre as fases líquidas.

As reações químicas de transesterificação alcalina foram representadas por equações de taxas de reação do tipo reversível de segunda ordem, incluindo a admissão de excesso de álcool (alcóxido). Os valores das pseudo-constantes de velocidade da etapa direta de reação contidas nestas expressões e das constantes de equilíbrio apresentaram em ordens de grandeza semelhantes, assim quantificadas:

- metóxido de sódio – óleo de soja, $k_1 = 2,29 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 1,14 \times 10^4$
- metóxido de sódio – óleo de girassol, $k_1 = 2,19 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 2,37 \times 10^4$
- etóxido de sódio – óleo de soja, $k_1 = 2,34 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 2,14 \times 10^4$
- etóxido de sódio – óleo de girassol, $k_1 = 2,67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 2,54 \times 10^4$

As ordens de grandeza elevadas obtidas para K_{eq} (10^4) nos processos metílico e etílico indicaram o fornecimento para a produção direta dos ésteres do biodiesel e do coproduto glicerol, ocorridas segundo as ordens de grandeza das velocidades específicas (10^{-2} s^{-1}).

Os coeficientes de partição dos componentes triglicerídeos (α_{TGL}) e glicerol (α_{GLI}), quantificando a distribuição dos teores destes compostos no equilíbrio estabelecido, respectivamente entre as fases óleo e álcool, e biodiesel e glicerina, assumiram os valores seguintes: em metanol, $\alpha_{TGL} = (0,87 - 9,54) \times 10^{-2}$ e $\alpha_{GLI} = 5,05 - 74,51$; em etanol, $\alpha_{TGL} = 6,71 - 13,23$ e $\alpha_{GLI} = 2,53 - 12,62$. Atribui-se em conclusão e com base nos menores valores estimados, que a repartição dos triglicerídeos entre a fase óleo e a fase álcool (alcóxido) foi mais favorável à dissolução no álcool quando se operou com metanol em vez do etanol. Quanto ao glicerol produzido não se identificou diferenças significantes em função do álcool utilizado, indicativas de preferências relativas à sua repartição a partir da fase álcool/biodiesel.

O processo de transesterificação catalítica alcalina, tendo se caracterizado com heterogêneo líquido-líquido, foi abordado em sua descrição com destaque dos efeitos de transferência de massa entre as fases em contato. Observações sobre o comportamento operacional envolvendo etapas químicas e físicas, as quais tendo sido assumidas na concepção do modelo aplicado possibilitaram identificar mudanças de mecanismo de controle cinético durante a evolução do processo.

Evidenciou-se, com base nas ordens de grandeza dos coeficientes de transferência de massa, que desde o início da operação de transesterificação e durante os 30 minutos seguintes que as velocidades de transferência de massa dos triglicerídeos dos óleos de soja e de girassol na fase álcool competiram com as velocidades de reação no meio metílico, ou foram controladoras, no caso particular do etanol.

Nas sequências das operações com metanol e etanol, até 45 minutos, as velocidades das etapas de transferência de massa dos triglicerídeos na fase álcool predominaram como controladora da cinética do processo com os dois óleos, particularmente para as reações com o etanol.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar este trabalho e poder conhecer mais detalhadamente os processos durante a produção de biodiesel, muitos estudos ainda se fazem necessários. Dentre eles, para fins de continuação e consolidação das presentes abordagens, destacam-se:

- Produzir biodiesel em reatores de volume maior (5 L – 10 L) dentro das condições otimizadas para melhor investigar os limites das operações do processo, até que se chegue a uma escala de produção real;

- Durante a coleta dos dados cinéticos neutralizar e homogeneizar as amostras antes do processo de decantação a fim de proporcionar redução ou eliminação das reações em ocorrência na operação;

- Em uma planta de produção mais completa, testar variações adicionais de temperatura também para produção de biodiesel por rota etílica e, para outras matérias primas;

- Acompanhar as evoluções dos intermediários monoacilgliceróis e diacilgliceróis para melhor elucidar a cinética da reação, envolvendo mecanismos detalhados e estudos de transferência de massa;

- Avaliar efeitos termodinâmicos, de distribuição soluto-solvente e de transferência de massa em condições não reativas, para fins de compatibilização dos parâmetros respectivos, incluídos no modelo completo do processo de transesterificação.

- Caracterizar o óleo e o biodiesel produzido nas novas condições de produção.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines. *J. Eng. Gas Turb. Power-T.ASME*, v.123, p.440-447, 2001.

ALAMU, O.J., WAHEED, M.A., JEKAYINFA, S.O. Alkali-catalysed laboratory production and testing of biodiesel fuel from Nigerian palm kernel oil. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript Number EE 07 009. v. IX. July, 2007a.

ALAMU, O.J., WAHEED, M.A., JEKAYINFA, S.O., AKINTOLA, T.A. Optimal transesterification duration for biodiesel production from Nigerian palm kernel oil. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript EE 07 018. v. IX. December, 2007b.

AL-ZUHAIR, S., LING, F. W., JUN, L. S., Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process Biochemistry*. v.42, issue 6, 951-960, 2007.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A.; Acid – Catalized Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catal Lett*, v.122, p.20-25, 2008.

ARELLANO, D. B; Óleos & Grãos. 1993, 13, 10.

ATAYA, F.; DUBE, M.A. & TERNAN, M. Single-phase and two-phase base-catalyzed transesterification of canola oil to fatty acid methyl esters at ambient conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 15, (July 2006) (5411-5417), 0888-5885.

ATAYA, F.; DUBE, M.A. & TERNAN, M..Acid-catalyzed transesterification of canola oil to biodiesel under single- and two-phase reaction conditions.*Energy & Fuels*, 21, 4, (July-August 2007) (2450-2459), 0887-0624.

AZEVEDO, C. V. J. C., Atuação do Estado no domínio econômico e seus reflexos na política ambiental: análise da proposta brasileira de fomento à inserção do biodiesel na matriz energética. 131 f. Dissertação (Mestrado em Direito Ambiental). Universidade Católica de Santos, 2008.

BAMBASE, M.E.; NAKAMURA, N.; TANAKA, J. & MATSUMURA M. Kinetics of hydroxidecatalyzedmethanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters.*Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 3, 2007. (273-280), 0268-2575

BARBOZA, J. C. S.; ALMEIDA, C. R. O. Química Orgânica II: EEL – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Campus USP – Lorena. 2006. Notas

de aula. Disponível em <http://www.dequi.eel.usp.br/-croa/Orgânica_2.pdf>. Acesso em: 20/05/2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. 2.ed. Editora da Unicamp, 1996.

BIODIESELBR. “História do Biodiesel”. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acessado em: 20/05/2009.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M; ARACIL, J.; Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*.86; 2596-2602, 2007.

BOX, G. E. P AND R. D. MEYER. An Analysis for Unreplicated Fractional Factorials. *Technometrics* 28 , 11-18, 1986.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº. 7, de 20 de março de 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp>. Acesso em: 20 maio. 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. ABNT NBR 7148/ ABNT NBR 10441 (2003). Disponível em: <www.anp.gov.br/doc/legislacao/Minuta_Proge.pdf>. Acessado em 02/02/2009.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. Cf. art. 6º, XXIV da Lei 9.487/97 com redação dada pelo art. 4º da Lei 11.097/05. Disponível em: <www.anp.gov.br/doc/legislacao>. Acessado em 02/02/2009.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. Boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=62809&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1354040770666>>. Atualizado em 15/08/2011. Acessado em 27/11/2012.

BROLESE, Vinícius et al. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo, I: Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia.[S.I. : s.n]. p.1-7.2010

CAMARA, F. T. Desempenho de um trator agrícola com biodiesel etílico destilado. Jaboticabal – SP, 2004. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal – SP -, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 2004.

CARDONE, M.; MAZZONCINI, M.; MENINI, S.; ROCCO, V.; SENATORE, A.; SEGGIANI, M.; VITOLO, S. Brassica Carinata as an Alternative Oil Crop for the Production of Biodiesel in Italy: Agronomic Evaluation, Fuel Production by Transesterification and Characterization. *Biomass and Energy*, 25, p 623 – 636, 2003.

CARTONI; C. R. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental. (81f)

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2009.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1324– 1332.

CLARK, N. R.; CASEY, J. P.; BROWN, E. D.; ONEYMA, E.; DONAGHY, K. J. Preparation and Viscosity of Biodiesel from New and Used Vegetable Oil. An Inquiry-Based Environmental Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education*. v. 83 No. 2 February 2006.

COLUCCI, J.A.; BORRERO, E.E. & ALAPE, F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 82, 7, 2005 (525-530), 0003-021X

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and their use in hydrocarbon reactions, *Chem. Rev.* 1995, 95, 559-624.

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S.; *Boletim. CEPPA* 1996, 14, 163.

DABDOUB, M. J. (2003). Uso de novos combustíveis permitirá a redução das importações de diesel em no mínimo 33%. Disponível em: <<http://dabdoub-labs.com.br>>. Acessado em 02/02/2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIM, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, No. 3, 776-792, 2009.

DARNOKO D. AND CHERYAN M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, *JAOCS*, 77, 1263-1267. 2000.

DESHMANE, V.G.; GOGATE, P.R. & PANDIT, A.B. Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 17, (September 2009) (7923-7927), 0888-5885. 2009.

DIASAKOU, M., LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the Non-catalytic Transesterification of Soybean.Oil. *Fuel*, 77, 1297-1302. 1998.

DIB, F. H. Produção de Biodiesel a partir de Óleo Residual Reciclado e Realização de Testes Comparativos com outros tipos de Biodiesel e Proporções de Mistura em um Moto-Gerador. 114 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo. 2010.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; GIMÉNEZ, F. J. L. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. *Energy Fuels*, v.17, p.1560-1565, 2003.

DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, J.; GIL, A.; LOPEZ, F. J. The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. *Trans. ASAE*, v.45, p.525-529, 2002.

DOSSIN, T. F., REYNIERS, M. F., BERGER, R. J., MARIN, G. B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 136-148. Belgium. 2006.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.79, p.915-920, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetables oils: transesterification of cynaracardunculus l. oils with etanol. *Energy Fuels*, v.19, p.443-450, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; REINARES, A.; Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, 70:1-15, 1999.

FAN, X.H.; WANG, X. & CHEN, F. Ultrasonically assisted production of biodiesel from crude cottonseed oil. *International Journal of Green Energy*, 7, 2, (117-127), 1543-5075. 2010.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. 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, 19-23, 2005.

FRANÇA; B. B. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo Biodiesel de mamona + glicerina + álcool. (87f) Dissertação de Mestrado em Ciências da Engenharia Química da UFRJ. 2008.

FRASCARI, D.; ZUCCARO, M.; PINELLI, D. & PAGLIANTI, A. A pilot-scale study of alkalically catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation. *Energy & Fuels*, 22, 3, (1493-1501), 0887-0624. 2008.

FREEDMAN B.; BUTTERFIELD R.O.; PYDE E.H. Transesterification kinetics of soybean oil, *JAOCS*, 63, 1375-1380. 1986.

FREITAS, S. M., NACHILUK K. Desempenho da Produção Brasileira de Biodiesel em 2008. *Análise e indicadores do agronegócio*. v. 4, n.2, fev. 2009.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 92, n. 5, p. 405-416; 2001.

GALVÃO, L. P. F. C. Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. 159 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRN, Natal/RN 2007.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils. *Energy & Fuels*, 21, 3023-3027, 2007.

GOMES, A. P. N., Biodegradação de biodiesel soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2008.

GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G., ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*, v. 28, n. 4, 633-636, 2005.

GUAN, G.Q.; KUSAKABE, K.; SAKURAI, N. & MORIYAMA, K. Synthesis of biodiesel fuels at room temperature in the presence of dimethyl ether. *Chemistry Letters*, 36, 12, (1408-1409), 0366-7022. 2007.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; SAKURAI, N. & MORIYAMA, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel*, 88, 1, (January 2009) (81-86), 0016-2361. 2009.

HALIM, S. F. A., KAMARUDDIN, A. H., Catalysis studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system. *Process Biochemistry*. V. 43, issue 12, 1436-1439, 2008.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; STARVARACHE, C.; OKITSU, K.; MAEDA, Y.; NISHIMURA, R., Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. *Energ. Convers. Manage*, 49 (2), 276-280 (5 pages). 2008.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22. Londres, p. 475-477, 1973.

HILBERT, J. A., TESOURO, M. O. AUCANÁ, M. O., PINCU, M. S. Rendimentocomparativo de biodiesel y gasoil en tractores agrícolas. 2005. Disponível em: <http://www.inta.gov.ar/iir/info/documentos/energia/Biodiesel.pdf>. Acesso em 18/05/2009.

KARMEE S.K., CHANDNA D., RAVI R., CHADHA A. Kinetics of base catalyzed transesterification of triglycerides from pongamia oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83, 873-877. 2006.

KELKAR, M. A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrason. Sonochem.*, 15 (3), 188-194 (7 pages). 2008.

KIMMEL T. Kinetic Investigation of the basecatalysedglycerolysis of Fatty Acid Methyl Esters Technical University of Berlin. 2004.

KLOFUTAR, B.; GOLOB, J.; LIKOZAR, B.; KLOFUTAR, C.; ZAGAR, E. & POLJANSEK, I. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. *Bioresource Technology*, 101, 10, (3333-3344), 0960-8524. 2010.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., Manual de Biodiesel, Tradução de Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, 1ª Edição, São Paulo, 2006.

KNOTHE G. Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*, 22, 1358–1364. 2008.

KRISNANGKURA K.; YIMSUWANB, T.; PAIRINTRA, R.; An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel* 85 107–113, 2006.

KUCEK, K. T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. 2004. 123 f. Dissertação. (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2004.

KUSDIANA, D., SAKA, S. Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, 80 , 693-698. 2001.

LIU, X.J.; PIAO, X.L.; WANG, Y.J. & ZHU, S. L. Model study on transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol using solid base catalyst. *Journal of Physical Chemistry A*, 114, 11, (3750-3755), 1089-5639. 2010.

LOTERO, E. Y. LIU, D. E. LOPEZ, K. SUWANNAKARN, D. A. BRUCE, J. G. J. GOODWIN, Synthesis of biodiesel via catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353-5363. 2005.

LOTERO E., GOODWIN J.G., BRUCE D.A., SUWANNAKARN K., LIU Y., LOPEZ D.E. The catalysis of Biodiesel synthesis. *Catalysis* 19, 41-83. 2006.

LUCENA, T. K. O biodiesel na matriz energética brasileira. 2004. 80 f. Dissertação (Mestrado em Economia) – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; JBIC – Banco de Cooperação Internacional do Japão; Estudo Prospectivo para Fomento de Biocombustíveis no Brasil. 2006. Disponível em: <http://www.cogensp.com.br/publica.asp?id_tipo_doc=1>. Acesso em: 21/05/09.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, 70, 1-15; 1999.

MA F., CLEMENTS D., HANNA M. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresource Technology* 69, 289-293. 1999.

MARCELLINO, Carlos. Estudo comparativo de obtenção de biodiesel utilizando catalisadores homogêneos, 2007. 57 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007.

MEAT RESEARCH CORPORATION (1997). FreeFattyAcid. Disponível em: http://www.meatupdate.csiro.au/data/Micro_Testing_Advisory_Pack_12-98.pdf. Acessado em 05/05/2009.

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, p.1 – 21, 2004.

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. RenewSustain Energy Rev, 10; 248 – 268. 2006.

MEIRELLES, F. S. (Presidente da Federação da Agricultura do Estado de São Paulo, Presidente do Serviço Nacional de Aprendizagem Rural e Vice-Presidente da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil). Biodiesel. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.Faespsenar.com.br/faesp/econômico/EstArtigos/biodiesel.pdf>. Acesso em: 21/05/09.

MELO; G. O.; DRUMMOND; A. R. F.; PEREIRA; F. S. G.; MELO; J. A., ALENCAR; R., DANTAS; D. M. M.; GÁLVEZ; A. O. Biodiesel de óleo de peixe uma alternativa para regiões semi-áridas. Congresso brasileiro de mamona, 4º simpósio internacional de oleaginosas energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais: Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 30-35.

MELO, J. C. de. Otimização da produção de Biodiesel. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPE. 71 folhas. 2007.

MENDONÇA, R. M. L. Avaliação do ciclo de vida do carbono na queima de biodiesel à base de óleo de soja. 110 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas). Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

MITTELBAACH M., REMSCHMIDT C. 'Biodiesel the comprehensive handbook.' (Martin Mittelbach: Vienna). 2006.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 6.ed. New York: J. Wiley, 2004.

NAE- NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. “Biodiesel”, Cadernos NAE n.02. Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2004.

NAPPO, M. (Coord. de Economia e Estatística da ABIOVE – Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais. Biodiesel no Brasil: A Visão da Indústria de Óleos

Vegetais. VI Fórum de debates sobre a qualidade e uso de combustíveis, 2006. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/palestras_br.html>. Acesso em: 21/05/09.

NAKPONG, P. WOOTTHIKANOKKHAN, S. Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil via alkali-catalyzed methanolysis. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 1 (2010) 105-109.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v.19, p.28-31, 2001.

NEGI D.S. Base Catalyzed Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Esters: Investigations Toward the Development of a Continuous Process. Technical University of Berlin. 2006. NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. Continuous process for the conversion of vegetable oil into methyl esters of fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.75, p.1775-1783, 1998.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 (11), 1457-1463 (7pages). 1997.

OLIVEIRA, L. B. Combustível limpo para o transporte sustentável. In Ribeiro, S. K. (Coord) Transporte Sustentável: alternativa para ônibus urbanos. COOPE. UFRJ. 2001.

OLIVIER, S., DA SILVA, V. L., DA MOTTA, M. Emprego de Planejamento Fatorial no Desenvolvimento de uma Metodologia para Extração de Zinco de Resíduos Galvânicos. *Química Nova*, v. 30, No. 7, 1750-1753, 2007.

PAIVA, E. J. M. Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons. 2010. 173p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

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

PARK, J.Y.; KIM, D.K.; WANG, Z.M. & LEE, J.S. Fast biodiesel production with one phase reaction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 154, 1-3, (246-252), 0273-2289. 2009.

PEDROTTI, F., VIEIRA, L.; Biodiesel - Combustível Ecológico. *Enciclopédia Biosfera*, n.02, 2006. ISSN 1809-0583.

PENTEADO, M. C. P. S., Identificação de gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel. 159 f. 2005. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Eng^a Automotiva) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2005.

PERES, J. R. R.; JÚNIOR, E. F.; GAZZONI, D. L. Biocombustíveis – Uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. *Revista de Política Agrícola*, ano XIV, n.01, 2005.

PERES, S.; NOGUEIRA T.; ALMEIDA, C. H. T.; SCHULER, A. The Determination of the Biodiesels Heating Values Using Gas Chromatography. 100 th AOCS (The American Oil Chemists' Society) Annual Meeting and Expo, Orlando, Florida, USA. (2009).

PERMSUWAN, A.; TIPPAYAWONG, N.; KIATSIRIROAT, T.; THARARUX, C.; WANGKARN, S. Reaction Kinetics of Transesterification Between Palm Oil and Methanol under Subcritical Conditions. *Energy Science and Technology*, v. 2, n. 1, pp.35-42. 2011.

QUEIROZ, M. S. (Ger. Executivo de Desenvolvimento Energético da Petrobrás). A experiência Brasileira em Biocombustíveis. In: Conferência e exposição bienal iniciativa do ar limpo nas cidades da América Latina, São Paulo, 2006. Disponível em: <http://www.cleanairnet.org/saopaulo/1759/articles-70466_resource_2.pdf> Acesso em: 20/05/2009.

RAMADHAS, A.S., JAYARAJ, S., MURALEE DHARAN, C. Use of vegetable oils as I. C. Engine fuels- A review. *Renewable Energy*, v. 29, p. 727-742, 2003.

RAMADHAS, A. S.; MURALLEDHARAN, C.; JAYARA, S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy*, v. 30. p. 1789-1800, Ed. Elsevier, 2005a.

RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel* 84, 335-340, 2005b.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T. DOMINGOS, A. K.; WILHEM, M. H. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio – ambiental no Brasil. *Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*. Ed.31, 2003.

RATHMANN, R., BENEDETTI, O. PLÁ, J. A., PÁDULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? 2005. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf> Acessado em: 20/05/2009.

REIS, G. N., Biodiesel filtrado x biodiesel destilado diesel: Desempenho de um trator em operação de semeadura direta. Jaboticabal – SP, 2004. 42 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal – SP, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 2004.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.9, p.199-210, 1998.

SCHULER, A. R. P. Processo de transesterificação metílica alcalina de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis. Tese de doutorado.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco. 114 p. 2010.

SCRIMGEOUR C. Chemistry of Fatty Acids. Bailey's industrial oil and fat products. 6. ed. Dundee: John Wiley & Sons, 2005. p. 1-43.

SENGO, I.; GOMINHO, J.; D'OREY, L.; MARTINS, M.; D'ALMEDIA-DUARTE, E.; PEREIRA, H. & FERREIRA-DIAS, S. Response surface modeling and optimization of biodiesel production from Cynaracardunculus oil. European Journal of Lipid Science and Technology, 112, 3, (310-320), 1438-7697. 2010.

SILVA, L. L., Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel). 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Eng^a Química). Universidade Federal de Alagoas. 2008.

SILVA; C. A. Obtenção de biodiesel empregando rota etílica e catalisador alcalino. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 7, n. 2, p.252-262, abr./ jun. 2010.

SLINN, M. & KENDALL, K. Developing the reaction kinetics for a biodiesel reactor. Bioresource Technology, 100, 7, (2324-2327), 0960-8524. 2009.

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 474 p.

SORANSO, A. M., Desempenho dinâmico de um trator agrícola utilizando biodiesel destilado etílico e metílico. Cascavel – PR, 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – PR. 2006.

SORIANO, N.U.; VENDITTI, R. & ARGYROPOULOS, D.S.. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. Fuel, 88, 3, (560-565), 0016-2361. 2009.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. Bioresour. Tech., 98 (14), 2688-2699. 2007.

STAMENKOVIC, O.S.; TODOROVIC, Z.B.; LAZIC, M.L.; VELJKOVIC, V.B. & SKALA D.U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. Bioresource Technology, 99, 5, (1131-1140), 0960-8524. 2008.

STAMENKOVIC, O.S.; VELJKOVIC, V.B.; TODOROVIC, Z.B.; LAZIC, M.L.; BANKOVIC-ILIC, I.B. & SKALA D.U. Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil. Bioresource Technology, 101, 12, (4423-4430), 0960-8524. 2010.

SUFRAMA – SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS. Projeto potencialidades regionais: estudo de viabilidade econômica de dendê. 2003. Disponível em: <http://www.suframa.gov.br/publicaçõesproj_pot_regionais/sumario/dendê.pdf> Acesso em: 21/05/09.

TIMOTHY RUPPEL AND GERALD HALL, Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, *Revista Analytica*. Agosto/Setembro 2007, nº 30.

TSUJI, T.; KUBO, M.; SHIBASAKI-KITAKAWA, N. & YONEMOTO, T. Is excess methanol addition required to drive transesterification of triglyceride toward complete conversion?. *Energy & Fuels*, 23, 12, (6163-6167), 0887-0624.2009.

VARMA, M. N., MADRAS, G., Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil Supercritical Fluids. *Industrial e Engineering Chemistry Research*. 46 (1), 1-6, 2007.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. *Bioresour. Technol.*, 92, 297, 2004.

VICENTE, G.; MARCHTINEZ, M. & ARACIL, J. Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis. *Energy & Fuels*, 20, 4, (1722-1726), 0887-0624.2006.

VICENTE G., MARTINEZ M., ARACIL J. Optimization of Brassica carinata oil methanolysis for biodiesel production. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82, 899-904. 2005a.

VICENTE G., MARTINEZ M., ARACIL J., ESTEBAN A. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447-5454. 2005b.

VILA, G. C., Incidência Social i Ecològica de L'ús del Biodiesel. Ies Lauto. Lês Franqueses del Vallès. 2n Batxillerat. Treball de Recerca. 2007.

WEHRMANN, M. E. S. F. Notas sobre Sojicultura e Sojicultor no Brasil. 2004.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technology Assessment. *Bioresource Technology*, vol. 89, p. 1-16, 2003.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*, 30, 267-272, 2006.

ZHOU, W.; BOOCOOCK, D. G. B. Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83 (12), 1041-1045. 2006.

ZOT, F. D. Biodiesel no Rio Grande do Sul: um modelo para sua distribuição e localização de usinas. 119 f. Dissertação (Mestrado em Administração de empresas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre. 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Planejamento experimental

Tabela A1 - Planejamento experimental - metóxido de sódio.

Experimento	Temperatura	Velocidade de agitação	Razão molar álcool : óleo	Concentração do catalisador
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

Tabela A2 - Planejamento experimental - etóxido de sódio.

Experimento	Velocidade de agitação	Razão molar álcool : óleo	Concentração do catalisador
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

APÊNDICE B - Gráficos de pareto

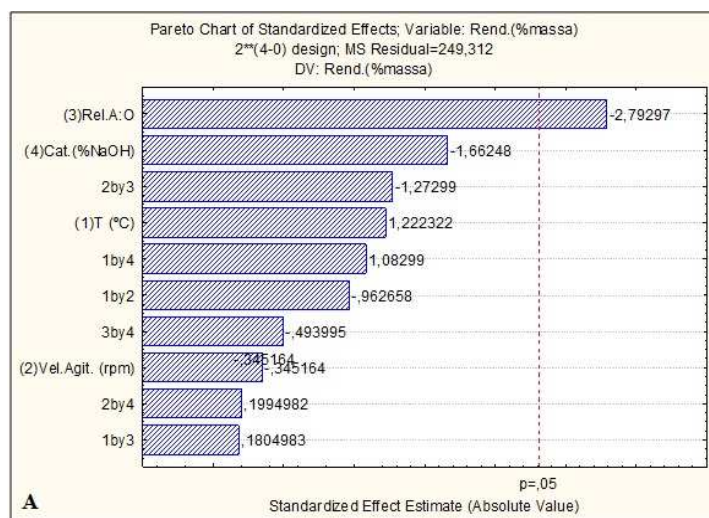


Figura B1 - Variáveis que influenciam no rendimento, com metóxido de sódio e óleo de soja.

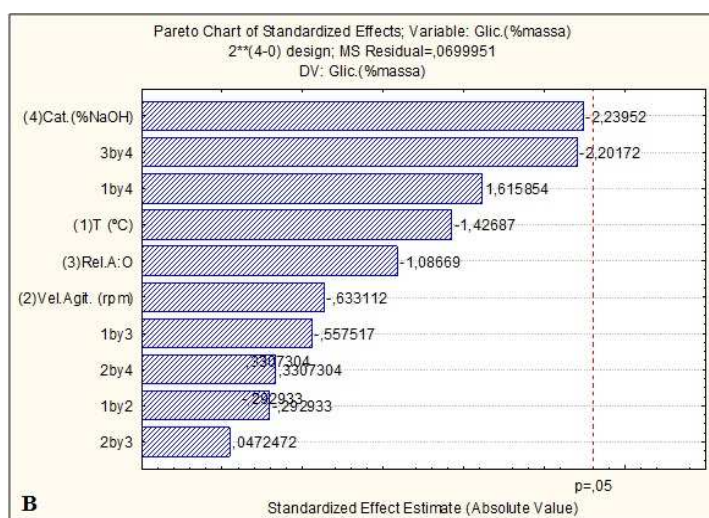


Figura B2 -Influência com o teor de glicerina, na reação com metóxido de sódio e óleo de soja.

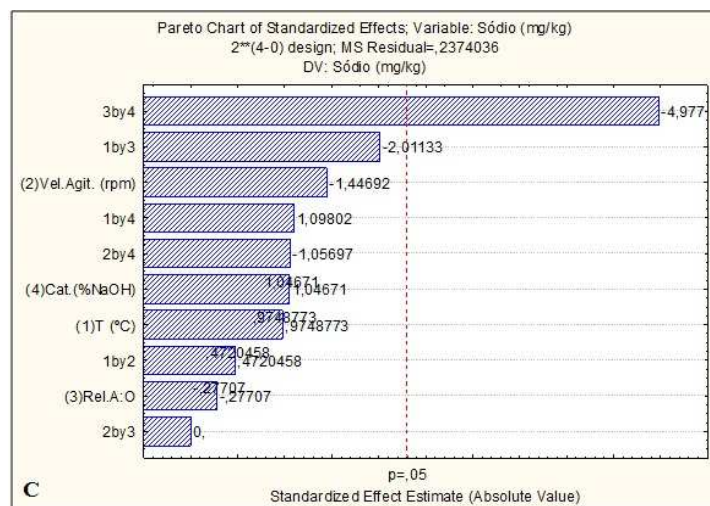


Figura B3 -Influência com o teor de sódio residual, com metóxido de sódio e óleo de soja.

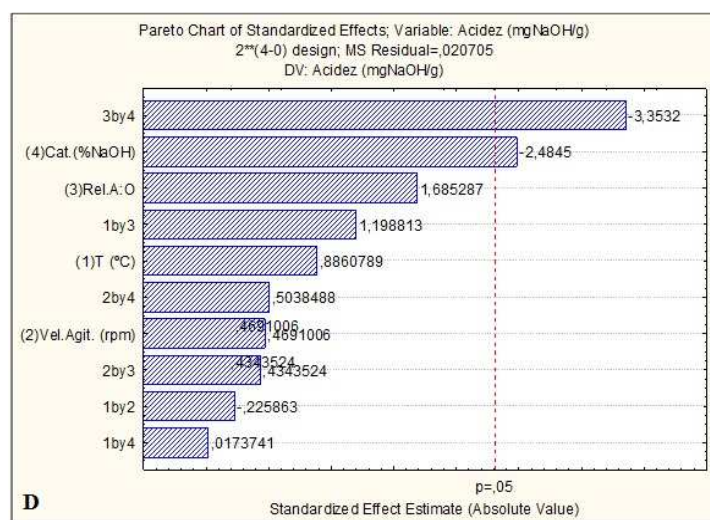


Figura B4 -Influência no índice de acidez, na reação com metóxido de sódio e óleo de soja.

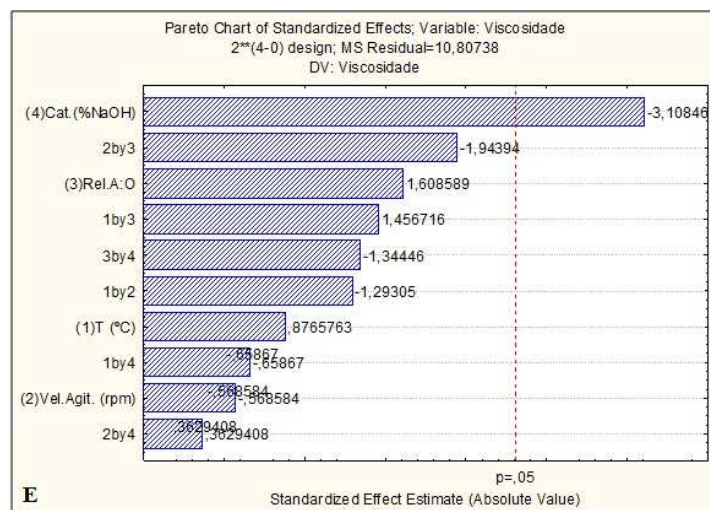


Figura B5 -Influência na viscosidade, na reação com metóxido de sódio e óleo de soja.

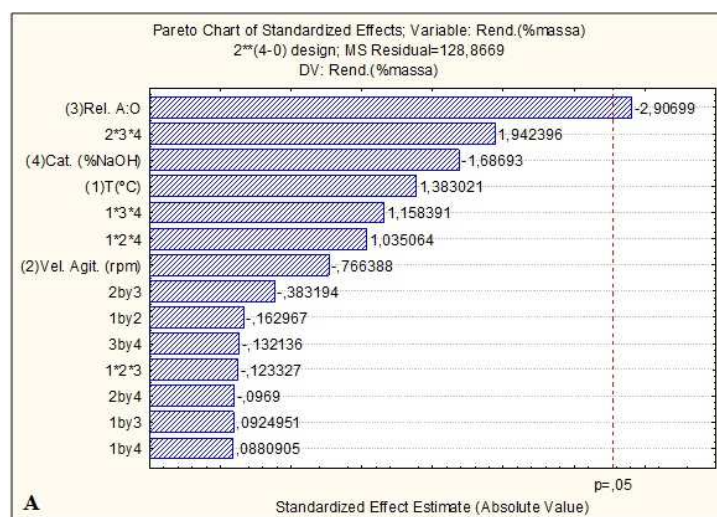


Figura B6 -Variáveis que influenciam no rendimento, na reação com metóxido de sódio e óleo de girassol.

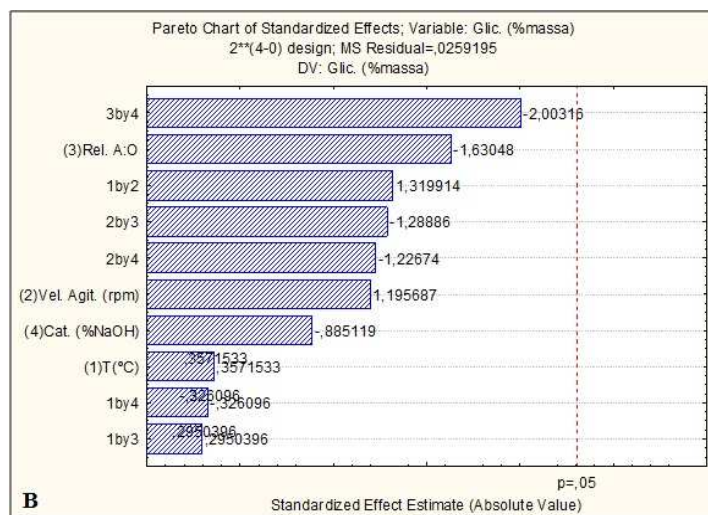


Figura B7 -Influência com o teor de glicerina, na reação com metóxido de sódio e óleo de girassol.

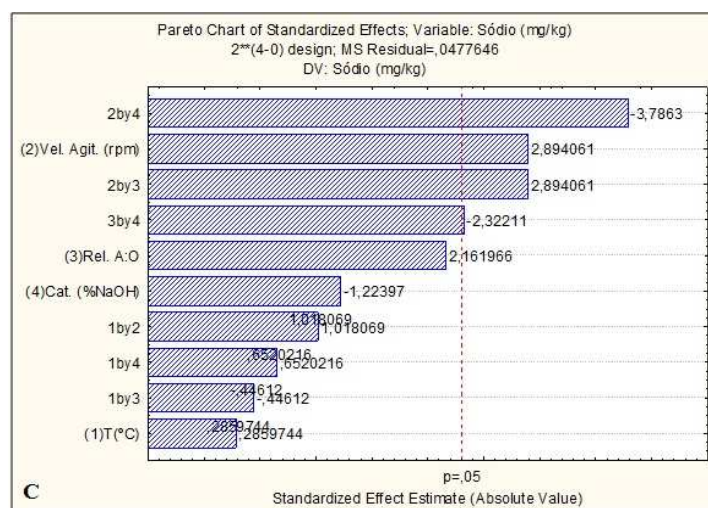


Figura B8 -Influência com o teor de sódio, na reação com metóxido de sódio e óleo de girassol.

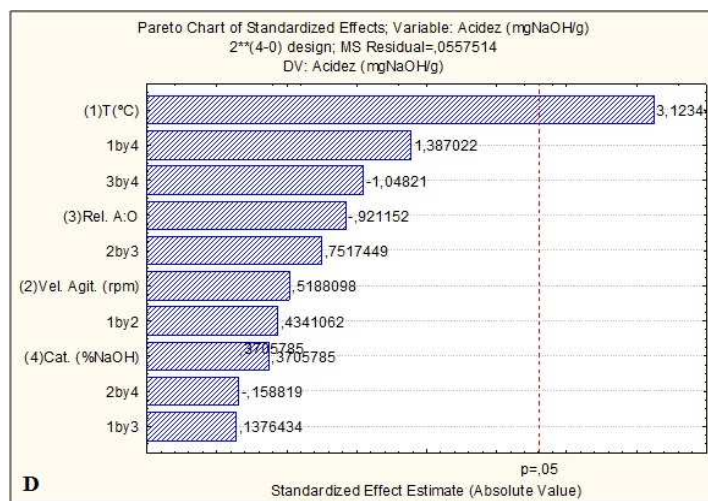


Figura B9 -Influência no índice de acidez, na reação com metóxido de sódio e óleo de girassol.

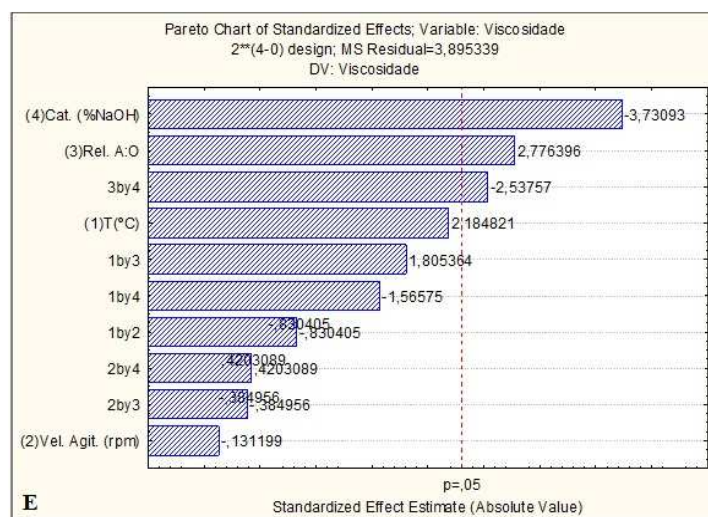


Figura B10 -Influência na viscosidade, na reação com metóxido de sódio e óleo de girassol.

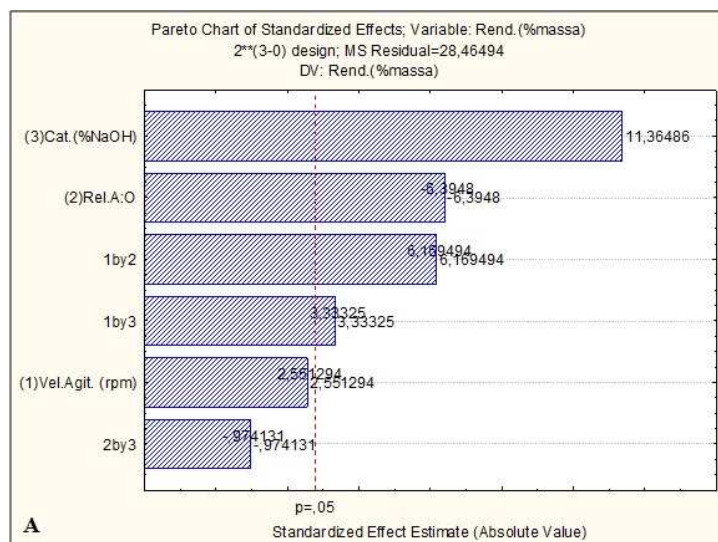


Figura B11 -Variáveis que influenciam no rendimento, na reação com etóxido de sódio e óleo de soja.

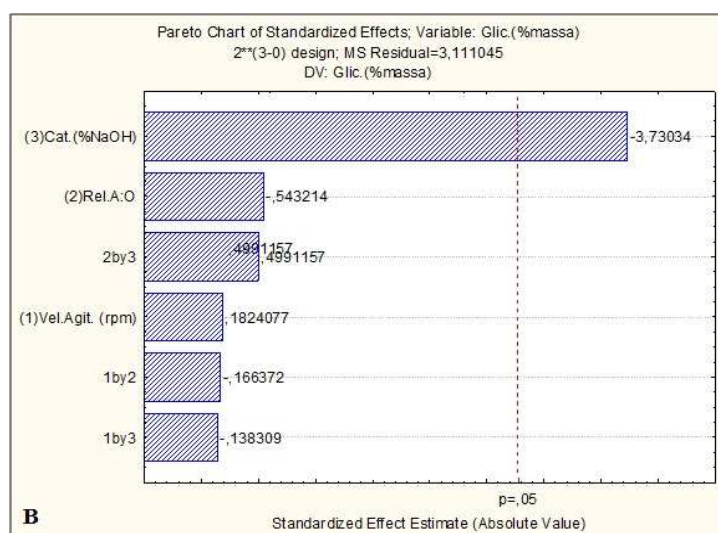


Figura B12 -Influência com o teor de glicerina, na reação com etóxido de sódio e óleo de soja.

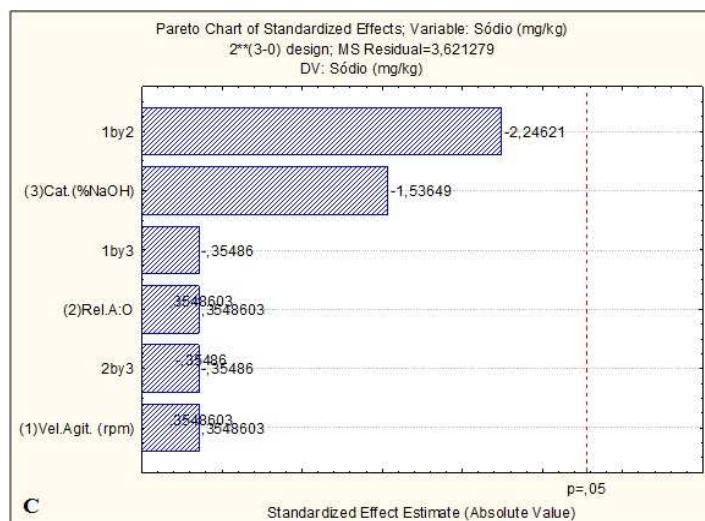


Figura B13 -Influência com o teor de sódio, na reação com etóxido de sódio e óleo de soja.

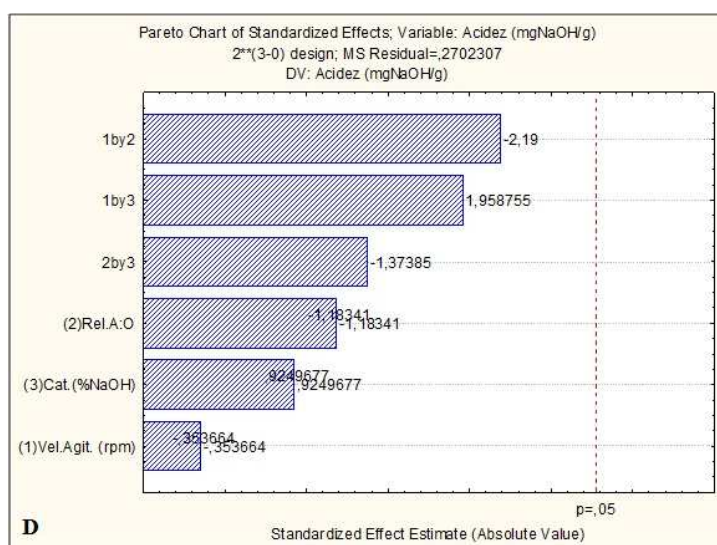


Figura B14 -Influência no índice de acidez, na reação com etóxido de sódio e óleo de soja.

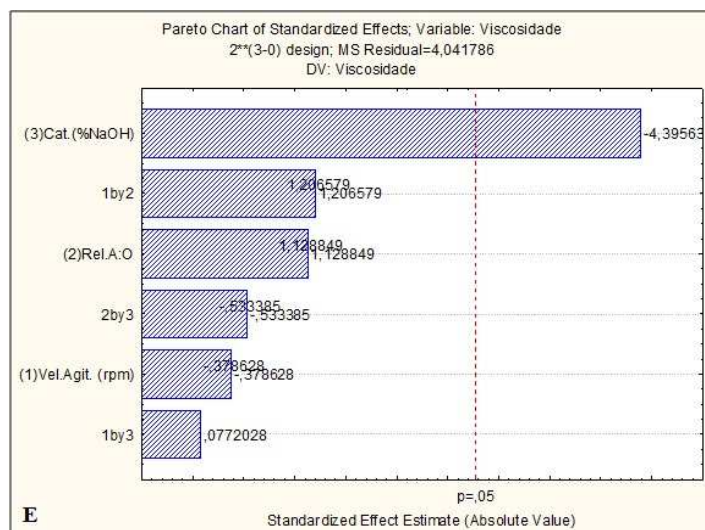


Figura B15 -Influência na viscosidade, na reação com etóxido de sódio e óleo de soja.

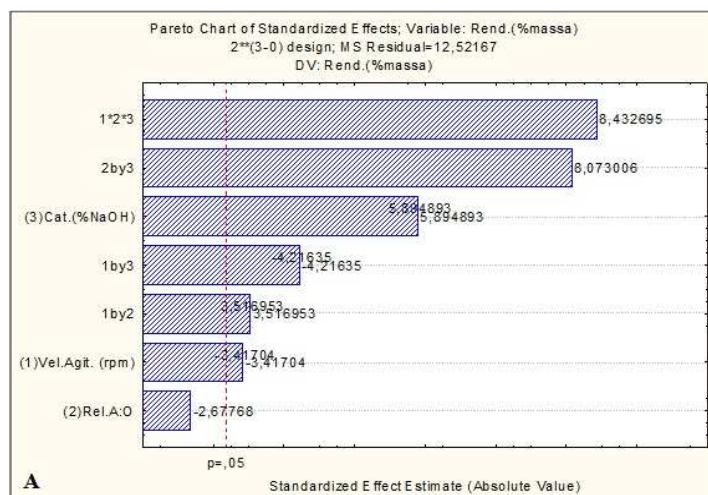


Figura B16 -Variáveis que influenciam no rendimento, na reação com etóxido de sódio e óleo de girassol.

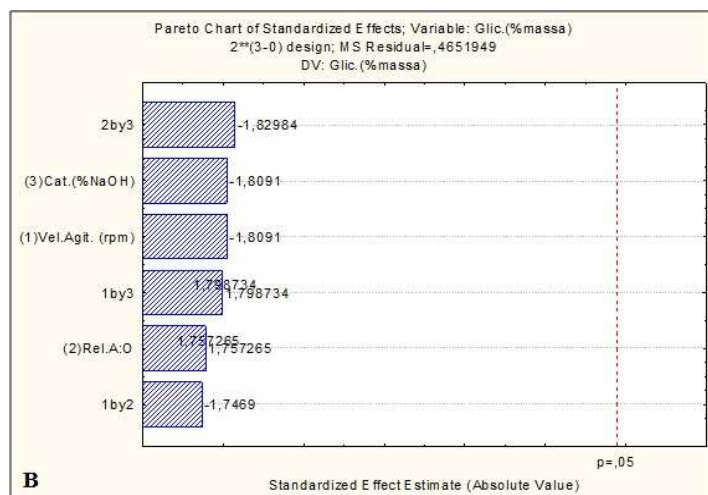


Figura B17 -Influência com o teor de glicerina, na reação com etóxido de sódio e óleo de girassol.

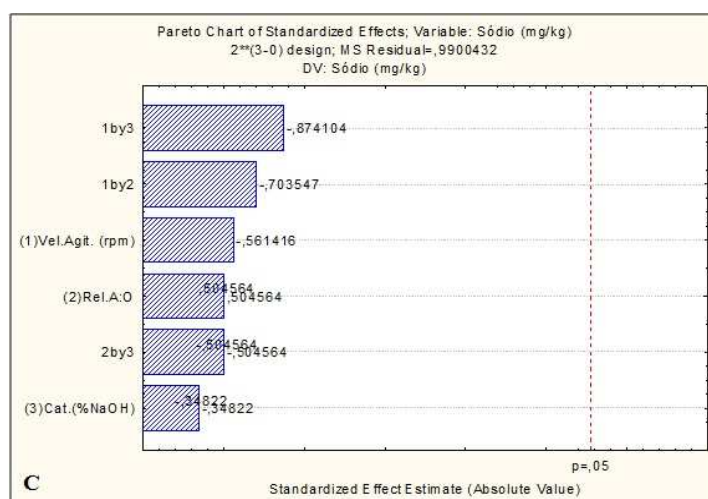


Figura B18 -Influência com o teor de sódio, na reação com etóxido de sódio e óleo de girassol.

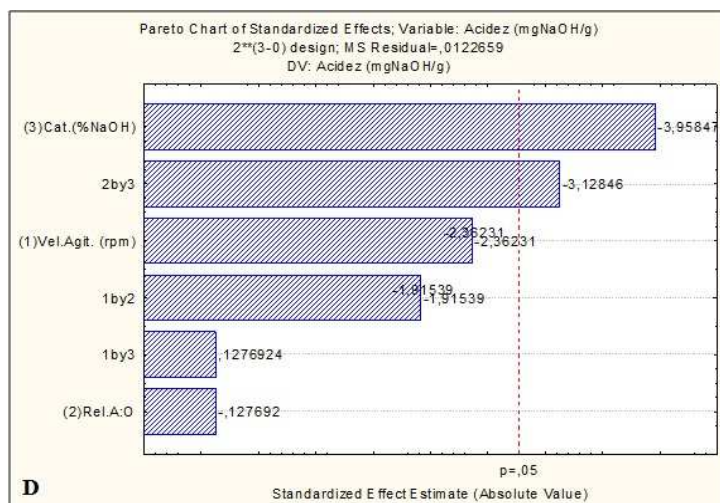


Figura B19 -Influência com o índice de acidez, na reação com etóxido de sódio e óleo de girassol.

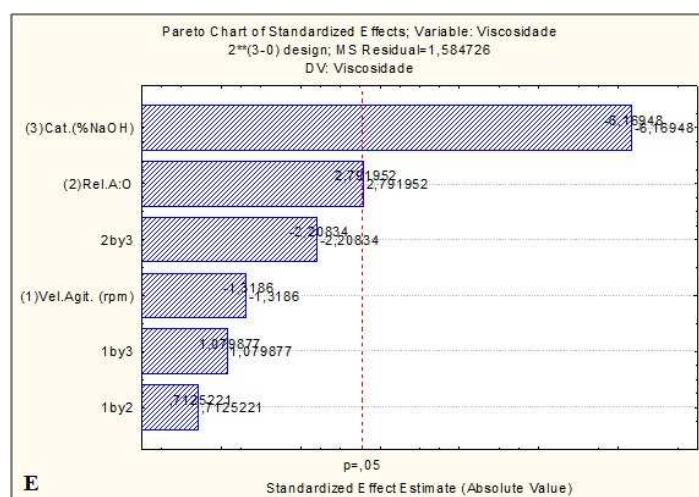


Figura B20 -Influência na viscosidade, na reação com etóxido de sódio e óleo de girassol.

APÊNDICEC- Cromatograma

Cromatograma utilizado na quantificação dos ésteres formados em transesterificação alcalina.

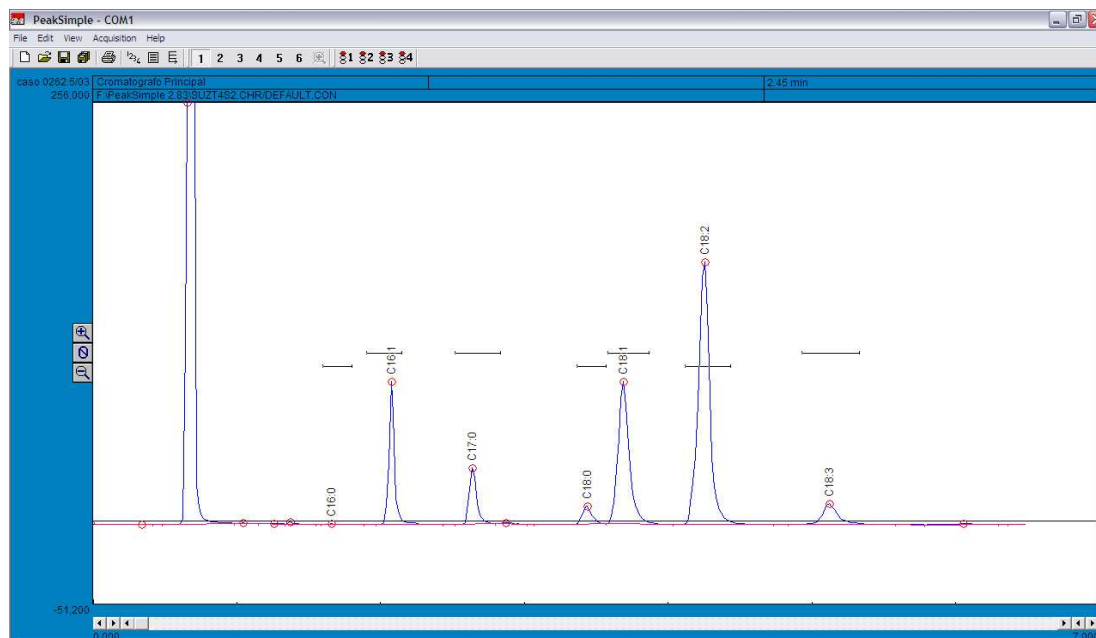


Figura C1 - Cromatograma de amostra de biodiesel metílico de óleo de soja.

ANEXO

ANEXO

ANEXO A -especificação do biodiesel puro (B100) pela ANP Resolução ANP nº 7, de 19.3.2008 - dou 20.3.2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	300	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	- EN

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
			- -	-	14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)