

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BENJAMIM HENRIQUE DE LIMA E SILVA

CINÉTICA DO PROCESSO HETEROGÊNEO DE ALCOÓLISE ALCALINA DE ÓLEOS
VEGETAIS EM ÉSTERES DO BIODIESEL

Recife

2019

BENJAMIM HENRIQUE DE LIMA E SILVA

CINÉTICA DO PROCESSO HETEROGÊNEO DE ALCOÓLISE ALCALINA DE ÓLEOS
VEGETAIS EM ÉSTERES DO 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 Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

S856c Silva, Benjamim Henrique de Lima e.
Cinética do processo heterogêneo de alcoólise alcalina de óleo vegetais em ésteres do biodiesel / Benjamim Henrique de Lima e Silva – Recife, 2019.
157 f., il., fig., tabs., abrs e sigls.

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.
Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Cinética. 4. Transferência de massa.
5. Soja. 6. Transesterificação. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de (Orientador).
II. Schuler, Alexandre Ricardo Pereira (Orientador). III. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG-2019/225

BENJAMIM HENRIQUE DE LIMA E SILVA

CINÉTICA DO PROCESSO HETEROGÊNEO DE ALCOÓLISE ALCALINA DE ÓLEOS
VEGETAIS EM ÉSTERES DO 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 Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 22 de março de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Frederico Augusto Dantas de Araújo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Dra. Suzana Pedroza da Silva (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À minha família, nas pessoas de meu pai Pedro e minha mãe Genilda pelo incentivo, amor, complacência e, sobretudo, pelo exemplo de vida digna e decente.

À minha esposa Amanda pelo amor e paciência e também pelo valioso auxílio na realização de trabalhos experimentais.

Ao meu orientador, professor Dr. Cesar Abreu, por aceitar e se dedicar à orientação deste trabalho.

Ao meu segundo orientador, professor Dr. Alexandre Schuler, pelo apoio solícito e por fornecer o laboratório para realização de experimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química da UFPE por aceitar minha proposta de doutorado e conceder infraestrutura para realização dos trabalhos.

Ao Programa EBW+ (Euro-Brazilian Windows +) pelo apoio financeiro, incluindo a bolsa de mobilidade.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), em especial ao laboratório LSRE-LCM/UP incluindo seus técnicos, pesquisadores e alunos de pós-graduação, pelo acolhimento e por fornecer infraestrutura e apoio para execução de experimentos.

Aos professores Dr. Alírio Rodriguez e Dr. Rui Faria pelo acolhimento na FEUP, apoio diligente e auxílio valioso no desenvolvimento da pesquisa.

Ao estimado Dr. Frederico Araújo pelo apoio técnico na execução de experimentos, sugestões e ensinamentos diversos.

À professora Dra. Suzana Pedroza pela disposição para esclarecimentos de dúvidas na realização dos experimentos.

Ao Dr. Valmir Lima pelo apoio na realização dos experimentos e ensinamentos diversos ao longo do trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desta etapa de minha vida. Meus mais sinceros agradecimentos!

RESUMO

O processo de alcoólise do óleo vegetal de soja por via alcalina etílica e metílica foi avaliado experimentalmente e via modelagem fenomenológica. A operação em batelada ocorreu de 25 a 75 °C, em velocidades de agitação de 200, 400 e 600 rpm. Hidróxido de sódio foi utilizado como catalisador na concentração de 0,5% m/m em relação à massa do óleo. Foram elaborados modelos matemáticos cinéticos, considerando o processo como pseudo-homogêneo e heterogêneo líquido-líquido, capazes de descrever as evoluções temporais das concentrações de ésteres graxos individuais nas diferentes temperaturas. Aspectos físicos de transferência de massa e partição foram avaliados em processos não reativo e reativo de transesterificação, considerando interações e separações entre as fases óleo e álcool, e biodiesel e glicerina. Os efeitos da composição do meio de reação foram considerados sobre o coeficiente de transferência de massa admitindo-se que varia em função da concentração de triglicerídeo transferido. A resolução das equações dos modelos permitiu estimar valores para os parâmetros cinéticos, de transferência de massa e de partição dos processos. As reações químicas de transesterificação alcalina foram representadas por taxas de reação de segunda ordem, com os valores estimados para as constantes de velocidade variando entre 0,112 - 0,211 L mol⁻¹ min⁻¹ para a metanólise e 0,116 - 0,316 L mol⁻¹ min⁻¹ para a etanólise. As ordens de grandeza das energias de ativação dos processos se situaram de 36,16 a 61,66 kJ. mol⁻¹ para os biodieseis metílico e etílico. Os coeficientes de transferência de massa volumétricos dos triglicerídeos entre as fases óleo e álcool foram considerados variáveis com a concentração e assumiram ordens de 10⁻⁴ s⁻¹ para o metanol e 10⁻³ s⁻¹ para o etanol, enquanto os coeficientes de partição dos triglicerídeos apresentaram valores entre 0,989 - 0,665 para o metanol e 0,709 – 0,859 para o etanol. Entre as fases álcool:biodiesel e glicerina aquosa, os valores dos coeficientes de massa e de partição do glicerol atingiram valores de $\alpha_G = 6,84 \times 10^{-2}$ e $K_G = 9,41 \times 10^{-4}$ s⁻¹ com metanol; $\alpha_G = 4,29 \times 10^{-2}$ e $K_G = 1,20 \times 10^{-3}$ s⁻¹ com etanol.

Palavras-chave: Biodiesel. Cinética. Transferência de massa. Soja. Transesterificação.

ABSTRACT

The process of alkaline alcoholization of vegetable oil with ethanol and methanol was evaluated experimentally and via phenomenological modeling. The batch process was run at 25 to 75 °C, stirring speeds of 200, 400 and 600 rpm. Sodium hydroxide was used as a catalyst with a concentration of 0.5% w/w in relation to the mass of the oil. Kinetic mathematical models were developed, considering the process as pseudo-homogeneous and heterogeneous liquid-liquid, capable of describing the temporal evolution of concentrations of individual fatty esters at different temperatures. Physical aspects of mass transfer and partition were evaluated in non-reactive and reactive transesterification processes, considering interactions and separations between the oil and alcohol phases, and biodiesel and glycerine. The effects of the reaction mixture composition were considered on the mass transfer coefficient assuming that it varies as a function of the concentration of triglyceride transferred. The resolution of the equations of the models allowed to estimate values for the kinetic parameters, mass transfer and partition of the processes. The alkaline transesterification chemical reactions were represented by second order reaction rates. Values for the rate constants were estimated and they varied between 0.211 - 0.112 L mol⁻¹min⁻¹ for methanolysis and 0.316-0.1116 L mol⁻¹.min⁻¹ for ethanolysis. The orders of magnitude of the activation energies of the processes were from 36.16 to 61.66 kJ/mol for methyl and ethyl biodiesel. The volumetric mass transfer coefficients of the triglycerides between the oil and alcohol phases were considered variable with the concentration and they assumed orders of 10⁻⁴ s⁻¹ for methanol and 10⁻³ s⁻¹ for ethanol. The partition coefficients of the triglycerides in the alcohol phase presented values between 0.989 - 0.665 for methanol and 0.709 - 0.859 for ethanol. Between the alcohol: biodiesel and aqueous glycerine phases, the values of the mass and partition coefficients of glycerol reached values of $\alpha_G = 6.84 \times 10^{-2}$ and $K_G = 9.41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ with methanol; $\alpha_G = 4.29 \times 10^{-2}$ and $K_G = 1.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with ethanol.

Keywords: Biodiesel. Kinetics. Mass transfer. Soybean. Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular plana de triglicerídeo	27
Figura 2 -	Fórmula estrutural dos principais ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel	31
Figura 3 -	Equação geral para reação de transesterificação para formação de biodiesel	32
Figura 4 -	Etapas da transesterificação de triglicerídeos	32
Figura 5 -	Mecanismo simplificado da reação de transesterificação	33
Figura 6 -	Estrutura utilizada para operação	57
Figura 7 -	Esquema das etapas de transferência de massa de triglicerídeos entre as fases óleo e álcool	61
Figura 8 -	Esquema das etapas de transferência de massa do glicerol entre as fases biodiesel e glicerina	62
Figura 9 -	Esquema do processo de transesterificação de óleo em biodiesel	71
Figura 10 -	Esquema dos perfis de concentração dos componentes do processo de produção de biodiesel e glicerol	71
Figura 11 -	Cromatogramas dos óleos utilizados	78
Figura 12 -	Cromatogramas do biodiesel de óleo de soja e metanol	79
Figura 13 -	Imagens das gotas de álcool (etanol) dispersas na fase óleo de soja	80
Figura 14 -	Imagens das gotas de álcool (metanol) dispersas na fase óleo de soja	81
Figura 15 -	Evolução dinâmica das concentrações dos triglicerídeos na fase metanol	82
Figura 16 -	Evolução dinâmica das concentrações dos triglicerídeos na fase etanol....	82
Figura 17 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase metanol	84
Figura 18 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase etanol	84

Figura 19 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase metanol	85
Figura 20 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase etanol	85
Figura 21 -	Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase metanol	86
Figura 22 -	Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase etanol	87
Figura 23 -	Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase metanol	87
Figura 24 -	Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase etanol	88
Figura 25 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de soja para a fase metanol	90
Figura 26 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de soja para a fase etanol	90
Figura 27 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de girassol para a fase metanol	91
Figura 28 -	Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de girassol para a fase etanol	91
Figura 29 -	Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase metanol Coeficiente de transferência de massa variável	92
Figura 30 -	Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase etanol	92

Figura 31 -	Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase metanol	93
Figura 32 -	Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase etanol	93
Figura 33 -	Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel metílico de soja	97
Figura 34 -	Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel etílico de soja	98
Figura 35 -	Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel metílico de girassol	98
Figura 36 -	Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel etílico de girassol	99
Figura 37 -	Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel metílico de soja	99
Figura 38 -	Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel etílico de soja	100
Figura 39 -	Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel metílico de girassol	100
Figura 40 -	Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel etílico de girassol	101
Figura 41 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas do biodiesel na transesterificação por via metílica	102
Figura 42 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas do biodiesel na transesterificação por via etílica	102
Figura 43 -	Evolução temporal das concentrações de glicerol e glicerídeos (Cn-B) experimentais e modeladas na transesterificação por via metílica	104

Figura 44 -	Evolução temporal das concentrações de glicerol e glicerídeos (Cn-B) experimentais e modeladas na transesterificação por via etílica	104
Figura 45 -	Evolução temporal das concentrações de tri, di e monoacilgliceróis modeladas pelas Equações 4.13-4.15 para o processo por via metílica	105
Figura 46 -	Evolução temporal das concentrações de tri, di e monoacilgliceróis modeladas pelas Equações 4.13-4.15 para o processo por via etílica	105
Figura 47 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel produzido por via metílica em temperaturas variadas	106
Figura 48 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel produzido por via etílica em temperaturas variadas	107
Figura 49 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres individuais metílicos	108
Figura 50 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres individuais etílicos	109
Figura 51 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos sob variadas temperaturas	116
Figura 52 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos sob variadas temperaturas	117
Figura 53 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos sob variadas temperaturas	117
Figura 54 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos sob variadas temperaturas	118
Figura 55 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos sob variadas temperaturas	118
Figura 56 -	Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos sob variadas temperaturas	119
Figura 57 -	Evolução temporal das concentrações de ésteres metílicos (biodiesel), glicerol e triglicerídeo	123

Figura 58 - Evolução temporal das concentrações de ésteres etílicos (biodiesel), glicerol e triglicerídeo	123
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal de ácidos graxos em oleaginosas	29
Tabela 2 - Fórmulas químicas e massas molares (M. Molar) dos principais ácidos graxos	30
Tabela 3 - Valores de energia de ativação reportados na literatura para a transesterificação metílica do óleo de soja	39
Tabela 4 - Propriedades dos principais ésteres graxos metílicos que compõe o biodiesel de soja	50
Tabela 5 - Outras propriedades dos principais ésteres graxos metílicos que compõe o biodiesel de soja	51
Tabela 6 - Propriedades dos principais ésteres graxos etílicos que compõe o biodiesel de soja	51
Tabela 7 - Outras propriedades dos principais ésteres graxos etílicos que compõe o biodiesel de soja	51
Tabela 8 - Composição dos principais ácidos graxos nos óleos utilizados	77
Tabela 9 - Valores dos coeficientes de transferência de massa modelados e dos coeficientes de distribuição entre fases e das áreas específicas obtidas experimentalmente para os sistemas óleo/álcool	86
Tabela 10 - Valores dos parâmetros usados nas simulações	94
Tabela 11 - Valores dos parâmetros obtidos pelas simulações	94
Tabela 12 - Coeficientes volumétricos de transferência de massa triglicerídeos-álcool. Efeito da concentração	95
Tabela 13 - Coeficientes de decantação do glicerol estimados	101
Tabela 14 - Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k , do biodiesel nos processos de metanólise e etanólise em temperaturas variadas	107
Tabela 15 - Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k_i , dos ésteres graxos individuais no processo de metanólise em temperaturas variadas	109

Tabela 16 -	Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k_i , dos ésteres graxos individuais no processo de etanólise em temperaturas variadas	110
Tabela 17 -	Valores obtidos para seletividade dos ésteres graxos individuais no processo de metanólise em temperaturas variadas	111
Tabela 18 -	Valores obtidos para seletividade dos ésteres graxos individuais no processo de etanólise em temperaturas variadas	112
Tabela 19 -	Valores calculados para as constantes cinéticas de reação, k , pela Equação 85	112
Tabela 20 -	Valores obtidos para a energia de ativação, E_a , e o fator pré-exponencial, k_0 , processos de metanólise e etanólise	112
Tabela 21 -	Valores obtidos para a energia de ativação, E_a , e o fator pré-exponencial, k_0 , processos de metanólise	113
Tabela 22 -	Valores obtidos para a energia de ativação, E_a , e o fator pré-exponencial, k_0 , processos de etanólise	113
Tabela 23 -	Rendimento dos ésteres graxos individuais na metanólise sob temperaturas variadas	114
Tabela 24 -	Rendimento dos ésteres graxos individuais no processo de etanólise sob temperaturas variadas	114
Tabela 25 -	Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de metanólise em função da velocidade de agitação	119
Tabela 26 -	Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de metanólise em função da velocidade de agitação	120
Tabela 27 -	Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de metanólise em função da velocidade de agitação	120

Tabela 28 -	Valores obtidos para k , $\alpha_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de etanólise em função da velocidade de agitação	120
Tabela 29 -	Valores obtidos para k , $\alpha_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de etanólise em função da velocidade de agitação	121
Tabela 30 -	Valores obtidos para k , $\alpha_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de etanólise em função da velocidade de agitação	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Álcool
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BIO	Biodiesel
C16:0	Ácido palmítico
C18:0	Ácido esteárico
C18:1	Ácido oléico
C18:2	Ácido linoléico
C18:3	Ácido linolênico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG	Cromatografia a gás
Ei	Éster formado na etapa i
G _{LI}	Glicerol
LCE	Mistura de ácidos esteárico e linolênico
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MM	Massa molar
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel
ROH	Álcool
RONa	Alcóxido de sódio

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

$a_{OL/A}$	Área interfacial específica ($m^2 \cdot m^{-3}$)
A_i	Área da espécie “i” no cromatogramas
A_p	Área do padrão interno em cromatografia
$C_{TG/OL}$	Concentração de triglicerídeo no seio do óleo ($g \cdot g^{-1}$)
$C_{TG/OL-I}$	Concentração de triglicerídeo na interface da fase óleo ($g \cdot g^{-1}$)
C_{TG-A-I}	Concentração de triglicerídeo dissolvido na interface da fase álcool ($g \cdot g^{-1}$)
$C_{TG/A}$	Concentração de triglicerídeo no seio do álcool ($g \cdot g^{-1}$)
$C_{G/B}$	Concentração de glicerol no seio do biodiesel ($g \cdot g^{-1}$)
$C_{G/B-II}$	Concentração de glicerol na interface do lado do biodiesel ($g \cdot g^{-1}$)
$C_{G/W-II}$	Concentração de glicerol na interface de separação na fase glicerina ($g \cdot g^{-1}$)
$C_{G/W}$	Concentração de glicerol no seio da glicerina ($g \cdot g^{-1}$)
C_p	Concentração do padrão interno ($g \cdot L^{-1}$)
D_{AB}	Difusividade líquido-líquido ($m^2 \cdot s^{-1}$)
k	Constante de velocidade da reação de consumo do triglicerídeo (s^{-1})
$k_{TG/OL}$	Coeficiente de transferência de massa do triglicerídeo no seio do óleo ($m \cdot s^{-1}$)
$k_{TG/A}$	Coeficiente de transferência de massa do triglicerídeo no seio do óleo ($m \cdot s^{-1}$)
$k_{G/B}$	Coeficiente de transferência de massa do glicerol no seio do biodiesel ($m \cdot s^{-1}$)
$k_{G/GLI}$	Coeficiente de transferência de massa do glicerol no seio da glicerina ($m \cdot s^{-1}$)
K_{GLI}	Coeficiente de transferência de massa volumétrico do glicerol ($m \cdot s^{-1}$)
K_{TGL}	Coeficiente de transferência de massa volumétrico do triglicerídeo ($m \cdot s^{-1}$)
N	Velocidade de agitação (rpm)
$N_{GLI/BIO}$	Fluxo do glicerol na fase biodiesel ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)
$N_{GLI/W}$	Fluxo do glicerol na fase aquosa (glicerina) ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)

$N_{TGL/ALC}$	Fluxo do triglicerídeo na fase álcool (alcóxido) ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)
$N_{TGL/OL}$	Fluxo do triglicerídeo na fase óleo ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)
$R_{A:O}$	Razão molar álcool:óleo ($mol \cdot mol^{-1}$)
V_p	Volume padrão interno em cromatografia gasosa (μL)
T	Temperatura do meio reacional ($^{\circ}C$)

LETRAS GREGAS

α_{TG}	Coeficiente de partição do triglicerídeo entre as fases álcool e óleo
α_G	Coeficiente de partição do glicerol entre as fases biodiesel e glicerina
Δ	Espessura da camada limite
θ	Desvio concentração-atividade
λ	Parâmetro geral de desvio de idealidade - sistema não reativo
Λ	Parâmetro geral de desvio de idealidade - sistema reativo
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância “i”
η	Viscosidade cinemática
ψ_B	Parâmetro de associação para o solvente “B”

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	BREVE HISTÓRICO	23
2.2	O USO DE BIODIESEL NO BRASIL	24
2.3	O BIODIESEL E SUA PRODUÇÃO	24
2.3.1	Matérias primas	26
2.3.1.1	<i>Metanol</i>	26
2.3.1.2	<i>Etanol</i>	26
2.3.1.3	<i>Óleos e Gordura</i>	27
2.3.1.4	<i>Óleo de Soja</i>	28
2.3.1.5	<i>Óleo de Girassol</i>	29
2.3.1.6	<i>Ácidos Graxos</i>	30
2.4	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	31
2.5	CINÉTICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	34
2.5.1	Influência da temperatura	37
2.5.2	Influência do tipo e da concentração de catalisador	39
2.5.3	Influência do conteúdo de água e de ácidos graxos livres	40
2.5.4	Influência do tempo de reação	41
2.5.5	Influência da razão molar álcool:óleo	41
2.5.6	Efeitos de transferência de massa	42
2.6	ANÁLISE DE BIODIESEL	45
2.7	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL EM SUAS PROPRIEDADES	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL) ...	52
3.2	TEOR DE TRIGLICERÍDEO NOS ÓLEOS UTILIZADOS	52
3.3	MASSA MOLAR DO ÓLEO	53
3.4	CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES DE BIODIESEL	53
3.5	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	54

3.6	ANÁLISE DO GLICEROL FORMADO NA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	55
3.7	TAMANHO DAS GOTAS DE ÁLCOOL	55
3.8	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS TRIGLICERÍDEO-ÓLEO/ÁLCOOL	56
3.9	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS NÃO REATIVOS GLICEROL-BIODIESEL/GLICERINA	56
3.10	CINÉTICA PSEUDO-HOMOGENEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL	58
3.11	CINÉTICA DOS ÉSTERES GRAXOS INDIVIDUAIS	58
3.12	CINÉTICA HETEROGENEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	59
4	MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS	60
4.1	TRANSFERÊNCIA DE MASSA DOS SISTEMAS NÃO REATIVOS	60
4.1.1	Sistema óleo/álcool	60
4.1.2	Sistema glicerol – biodiesel/glicerina	62
4.2	CINÉTICA PSEUDO-HOMOGENEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO	63
4.3	CINÉTICA DOS ÉSTERES GRAXOS INDIVIDUAIS	65
4.4	CINÉTICA HETEROGENEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	77
5.2	DETERMINAÇÃO DA ÁREA INTERFACIAL ESPECÍFICA	80
5.3	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS NÃO REATIVOS	82
5.3.1	Simulação da transferência de massa dos triglicerídeos considerando coeficientes de transferência de massa constantes	83
5.3.2	Simulação da transferência de massa dos triglicerídeos considerando coeficientes de transferência de massa variáveis	88
5.3.3	Modelagem dinâmica da separação do glicerol	96
5.4	CINÉTICA PSEUDO-HOMOGENEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO	101
5.5	CINÉTICA DE PRODUÇÃO DOS ÉSTERES SOB O EFEITO DA TEMPERATURA	106
5.5.1	Cinética dos ésteres graxos individuais	108

5.6	CINÉTICA HETEROGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO	
	ALCALINA	114
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	124
6.1	CONCLUSÕES	124
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS	127
	APÊNDICES	142
	APÊNDICE A - GLICEROL FORMADO	142
	APÊNDICE B – GRÁFICOS DE PARIDADE DA CINÉTICA	
	PSEUDO-HOMOGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO	143
	APÊNDICE C – GRÁFICOS DA CINÉTICA DOS ÉSTERES	
	GRAXOS INDIVIDUAIS	145
	APÊNDICE D – GRÁFICOS DO LOGARITMO NATURAL DAS	
	CONSTANTES DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO INVERSO DA	
	TEMPERATURA	149
	APÊNDICE E – ANÁLISE DO PROCESSO SEM AGITAÇÃO	151
	APÊNDICE F - GRÁFICOS DE PARIDADE DA CINÉTICA	
	HETEROGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	155

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel, um biocombustível obtido a partir de biomassas (óleos vegetais, algas etc.) e resíduos orgânicos industriais (gorduras animais, óleos de frituras, borras de esgotos etc.) surgiu como uma alternativa de grande interesse ao diesel de petróleo, sendo de grande interesse por possuir vários benefícios associados, tais como: ser biodegradável, ser renovável, ter origem em grande diversidade de matérias-primas, menor toxicidade, menor caráter poluidor e baixa volatilidade (ALPTEKIN *et al.*, 2014; 2013; BOTELHO, 2012; DAISON *et al.*, 2015; SERQUEIRA *et al.*, 2014).

As diversas crises de fornecimento e custo do petróleo e o caráter não renovável e poluidor dos seus combustíveis derivados, entre outros fatores, têm provocado preocupações no sentido do uso de combustíveis originados de recursos renováveis. Nesse cenário, o biodiesel surge como alternativa de grande interesse ao diesel de petróleo, podendo substituir integralmente ou em percentuais adicionados de modo a melhorar as propriedades deste na queima em motores de combustão interna com ignição por compressão (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014; DAUD, 2015; GUERRA, 2010).

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos obtida, principalmente, através da reação de transesterificação alcalina de óleos vegetais e gordura animal. Esse processo, catalisado por uma base de Brønsted-Lowry, ocorre em três etapas. Inicialmente, um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para formar um éster monoalquílico (metílicos ou etílicos, dependendo do álcool usado) e um intermediário, o diglicerídeo. Na etapa seguinte, o diglicerídeo reage com o álcool formando outro éster monoalquílico e um monoglicerídeo. Por fim, o monoglicerídeo reage com outra molécula de álcool para formar outro éster monoalquílico e outro álcool, o glicerol (FREEDMAN *et al.*, 1986; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; NOUREDDINI, 1997; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Embora os reagentes, óleo e álcool, e os produtos, biodiesel e glicerol, sejam, respectivamente, parcialmente miscíveis entre si, a reação de transesterificação tem sido tratada como pseudo-homogênea (ISLAM e BUNDY, 2012; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; YUSSUF *et al.*, 2014). No entanto, vários estudos têm indicado de forma qualitativa que esse processo é constituído de etapas físicas, incluindo efeitos de dissolução e transferência de massa, e de etapas químicas, reações, propriamente ditas (LIKOZAR e LEVEC, 2014a; MELO, 2007; NOUREDDINI, 1997; SILVA, 2012; ZHANG *et al.*, 2009). Constatações com base nas evoluções operacionais do processo evidenciam um

período inicial de baixa conversão controlada pela transferência de massa entre as fases dos reagentes, seguida por outra região controlada pela cinética química, e por último, uma fase de desenvolvimento lento controlada pela transferência de massa entre os produtos biodiesel e glicerol (NOUREDDINI, 1997; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2014; SILVA, 2012; YUSUFF *et al.*, 2014).

De forma concreta, as iniciativas de abordar as transesterificações de forma quantitativa, segundo a metodologia cinética, têm se apresentado incompletas. Os modelos cinéticos propostos na literatura para descrever as contribuições dos efeitos de transferências de massa e da cinética da reação desconsideram o caráter heterogêneo do processo.

A abordagem heterogênea segue na direção que admite as situações reais do contato inicial entre as fases óleo e álcool (mistura, dissolução), a formação final das fases biodiesel e glicerina (separação) e os efeitos de variação de composição destas fases, devido às variações decorrentes dos consumos dos reagentes, e das produções dos intermediários e produtos finais (reações).

Nesse sentido, a presente pesquisa visa elucidar a cinética operacional do processo heterogêneo de transesterificação de óleos vegetais por metanólise etanólise, segundo proposição de mecanismos detalhados e modelos cinéticos matemáticos, considerando efeitos de transferência de massa e equilíbrio de partição líquido-líquido entre as fases envolvidas.

De forma detalhada constaram como objetivos específicos do presente trabalho:

- Avaliar os efeitos de transferência de massa envolvidos nas transesterificações de óleos vegetais de soja e girassol com metanol e etanol, qualificados como os sistemas triglicerídeos-álcool/óleo e glicerol-biodiesel/glicerina;
- Operar as produções dos biodieseis em reator de mistura descontínuo monitorando as cinéticas dos processos;
- Modelar as cinéticas dos processos de transesterificação do óleo de soja segundo a concepção dos sistemas como heterogêneos;
- Avaliar as cinéticas dos processos via inclusão dos efeitos da composição do meio;
- Validar, via ordens de grandeza dos parâmetros cinéticos, de equilíbrio e de transferência de massa, modelo cinético matemático heterogêneo que descreve com detalhes o comportamento cinético das operações de produção de biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O biodiesel como combustível alternativo ao diesel de petróleo tem se destacado mundialmente por seu potencial econômico e sustentável. Sua produção, bem como aspectos históricos de sua utilização mundial, será discutida a seguir.

2.1 BREVE HISTÓRICO

Os primeiros relatos do uso de os óleos vegetais como matéria prima para combustíveis são da primeira década do século XX, quando Rudolph Diesel, apresentou um motor que usava óleo de amendoim como combustível na Exposição Universal de Paris. Essa era uma cultura muito difundida na época, devido seu cultivo nas colônias francesas na África, porém a abundância da oferta de petróleo e os baixos preços oferecidos, juntado ao fato que o óleo vegetal apresentava vários problemas, sobretudo, devido suas altas viscosidades e densidades que dificultam a injeção e queima completa do combustível, podendo causar entupimento de filtros e depósitos em injetores e comprometer a médio e longo prazo o motor, fizeram com que o uso do derivado de petróleo tivesse preferência nos anos seguintes (BARBEDO, 2010; BHARATHIRAJA *et al.*, 2014; SILVA, 2015; SILVA 2012).

Na sequência, os óleos vegetais foram utilizados como combustível de emergência em diversos países, esporadicamente, na metade do século XX, devido a crises mundiais no abastecimento de petróleo que ocorreram. Essas sucessivas crises mundiais do petróleo motivaram estudos para melhoramento do uso de óleos como substituto do diesel de petróleo (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014; DAUD *et al.*, 2015).

As primeiras pesquisas sobre à produção de biodiesel ocorreram em 1937 na Bélgica, quando o cientista belga G. Chavenne descobriu e patenteou o processo de transesterificação por meio de catálise básica. Este processo consiste na separação da glicerina e ácidos graxos que compõem a molécula de triglicerídeos. Esses ácidos graxos são recombinados com álcoois de cadeias curtas para formar uma mistura de ésteres monoalquílicos chamada de biodiesel (GUERRA e FUCHS, 2010; KNOTHE, 2001; SILVA, 2012).

Várias pesquisas relacionadas à obtenção de biodiesel por transesterificação foram realizadas nas décadas de 30 e 40, principalmente, durante a Segunda Guerra Mundial em que conflito elevou os preços do petróleo, dificultando sua obtenção. Nos anos seguintes, houve uma diminuição nos estudos sobre esse processo, sendo retomados na década de 80, e na década

de 90. Quando a poluição ambiental atingiu níveis preocupantes, dando surgimento ao conceito de Desenvolvimento Sustentável, o biodiesel começou a ser usado em escala comercial na Europa (GUERRA e FUCHS, 2010; LEUNG *et al.*, 2010). Mais recentemente, em 2015, a produção mundial de biodiesel chegou a 20% da produção mundial de biocombustíveis (OLIVEIRA e COELHO, 2017).

2.2 O USO DE BIODIESEL NO BRASIL

O Brasil tem se destacado mundialmente no mercado de biodiesel por ser um dos países que mais cresceu em consumo e produção nos últimos anos, atingindo, em 2011, o posto de maior consumidor mundial e, em 2014, a posição de segundo maior produtor mundial (CÉSAR *et al.*, 2017; MARTINS e ANDRADE, 2014).

A pesquisa nacional começou na Universidade Federal do Ceará, na década de 70, com o professor Dr. Expedito José de Sá Parente que produziu e patenteou o primeiro bioquerosene do mundo. Com a crise mundial do petróleo a partir de 1973, o Brasil passa a investir em combustíveis orgânicos, inicialmente com o Programa Nacional do Alcool visando a substituição de combustíveis fósseis por etanol produzido da cana de açúcar (CÉSAR, *et al.*, 2019; MORENO-PÉREZ *et al.*, 2017).

Posteriormente, devido preocupações com o meio ambiente, o governo instituiu, em 2002, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL) e criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Em 2005, esse biocombustível foi introduzido na matriz energética brasileira e, a partir de 2008, tornou-se obrigatória sua adição, em percentagem de 2%, ao diesel fóssil. Esse percentual passou a ser de 7% no final de 2014, sendo alterado para 8% em 2018 (OLIVEIRA e COELHO, 2017; D'AGOSTO *et al.*; 2015; SOUZA *et al.*, 2016).

2.3 O BIODIESEL E SUA PRODUÇÃO

Trata-se de um combustível biodegradável derivado de biomassas, como óleos vegetais de mamona, de amendoim, óleo dendê, de soja etc., algas e/ou gorduras de origem animal, como sebos bovinos, suínos etc. (ARAÚJO *et al.*, 2013; DAUD *et al.*, 2015; MEHER *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2015).

As vantagens do uso de biodiesel como substituto integralmente ou em parcialmente adicionados ao diesel de petróleo devem-se ao fato desse biocombustível ser menos poluente e apresentar baixa toxicidade (ARAÚJO *et al.*, 2013; MORAIS *et al.*, 2013; MARELLA *et al.*, 2019). Estudos mostraram que quando obtido a partir de oleaginosas, seu uso promove a redução de 80% na emissão de dióxido de carbono na atmosfera, haja vistos que todo CO₂ emitido sem sua queima será capturado pelas plantas no processo da fotossíntese (BEHÇET *et al.*, 2015; BOTELHO, 2012; NEJAT *et al.*, 2015; RAJKUMARA e THANGARAJA, 2019), além de se ressaltar o fato de ser livre de compostos de enxofre e aromáticos, poluentes atmosféricos muito prejudiciais ao ser humano.

Vários são os métodos de obtenção do biodiesel, tais como: Craqueamento térmico, processos enzimáticos, destilação reativa, esterificação, transesterificação de oleaginosas por catalise ácida ou básica, entre outros. Desses métodos, a transesterificação alcalina tem sido a mais usada industrialmente por apresentar menores custos no processo, altos rendimentos, fácil instalação de planta, menores tempo de reação e menos problemas de corrosão dos equipamentos (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2019; PÉREZ-CISNEROSA *et al.*, 2016; MOAZENI, *et al.* 2019; NOOR *et al.*, 2019; THOAI *et al.*, 2019).

No Brasil, mais de 90% das indústrias produziram biodiesel por transesterificação alcalina com álcool metílico. A matéria prima mais utilizada é o óleo de soja devido à grande capacidade de produção dessa oleaginosa no país, enquanto que o óleo de algodão e de girassol têm uma parcela pequena no cenário nacional de produção. Outras oleaginosas, como o óleo de palma, mamona, amendoim etc. compõem pequenas percentagens da matéria prima usada industrialmente, com a atenção para estas oleaginosas em termos do biodiesel ocorrendo em nível acadêmico (ALPTEKIN *et al.*, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2013; OLIVEIRA e COELHO, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2018).

Alternativamente, a catálise heterogênea se apresenta como rota para o biodiesel pouco difundida industrialmente devido, principalmente, aos altos custos de implementação. Esta rota, no entanto, apresenta vantagens de ter maior facilidade de controle do processo, operar com um catalisador que pode ser reutilizado, após separação do meio reacional, além de dispensar a etapa de lavagem do produto (AL-SAKKARIA *et al.*, 2017; LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; MENDONÇA *et al.*, 2019; SILVEIRA Jr. *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2017; VEILLETTE *et al.*, 2017).

2.3.1 Matérias primas

As principais matérias primas utilizadas na produção industrial de biodiesel são apresentadas a seguir.

2.3.1.1 Metanol

É também conhecido como álcool metílico e tem fórmula molecular CH_3OH . Apresenta-se no estado líquido em temperatura ambiente com aparência incolor. Possui pontos de fusão e de ebulição de $-93,9^\circ\text{C}$ e $64,96^\circ\text{C}$, respectivamente. Por seu caráter polar acentuado, em relação aos outros álcoois, é infinitamente solúvel em água. É volátil, inflamável e possui odor característico. Geralmente é produzido a partir de biomassas como o carvão e o gás natural ou a partir do petróleo, podendo também ser obtido como um produto gasoso da gaseificação da biomassa. É o álcool mais utilizado na produção de biodiesel por ser mais econômico e mais reativo que os demais álcoois. Tem como desvantagem sua obtenção que não é sustentável e o fato de ser altamente tóxico (ARAÚJO, 2011; BESSA, 2016).

2.3.1.2 Etanol

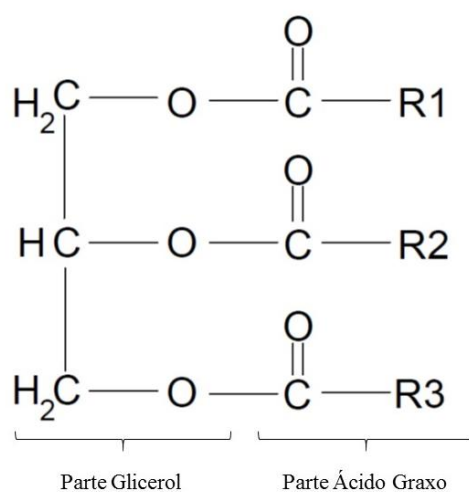
O etanol, ou álcool etílico, possui fórmula molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e, além da produção de biodiesel, é utilizado na forma hidratada como combustível de automóveis e na forma anidra adicionado à gasolina; como antisséptico, geralmente diluído a 70% em água, e está presente em bebidas alcoólicas. Seu ponto de fusão é de $-117,3^\circ\text{C}$, apresentando na forma líquida à temperatura ambiente. Possui ponto de ebulição de $78,5^\circ\text{C}$ sendo menos volátil que o metanol. Geralmente é produzido através da fermentação alcoólica de açúcares, conversão biológica da biomassa celulósica, hidratação de alcanos e conversão enzimática de gás sintético. Assim como o metanol, tem caráter polar e é miscível com água em todas as proporções. Sua utilização tem destaque do ponto de vista ambiental, pois pode ser produzido a partir de fontes renováveis e apresenta baixa toxicidade, além de produzir biodiesel com um maior índice de cetano (GALVÃO *et al.*, 2013). Como desvantagem, pesa o fato de ser mais caro que o metanol e por seus ésteres apresentarem uma maior afinidade com a glicerina, dificultando o processo de separação e apresentando assim maiores gastos energéticos e de investimento em equipamentos (BESSA, 2016; DIAS, 2016; STAMENKOVIC *et al.*, 2008).

2.3.1.3 Óleos e Gorduras

Trata-se de substâncias orgânicas da classe dos lipídios, de origem animal ou vegetal, como pouca afinidade com a água, por isso chamadas de hidrofóbicas. São constituídos majoritariamente por triglicerídeos (Figura 1), compostos nos quais uma molécula de glicerol estão ligadas a três ácidos graxos de cadeia longa (8 a 24 carbonos) com diferentes quantidades e posição de insaturações. O comprimento da cadeia carbônica e grau de insaturação influenciam nas propriedades físicas dos ácidos graxos e, conseqüentemente, do triglicerídeo (DIAS, 2016; FERREIRA, 2016; KNOTHE e RAZON, 2017).

Cadeias mais longas e saturadas possuem maior área de contato entre si, o que favorece as interações de Van der Waals e contribui para aumento do ponto de fusão. Por outro lado, cadeias menores ou com insaturações têm menor a área de contato de contato entre si, logo menor interação de Van der Waals, favorecendo o estado líquido (DIAS, 2016; MCMURRY, 2005). Desta forma os triglicerídeos ricos em ácidos graxos insaturados são líquidos a temperatura ambiente, e são chamados de óleos, sendo obtidos principalmente de fontes vegetais. Os triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados são denominados de gorduras e geralmente são obtidos de fonte animal. Algumas outras substâncias também podem estar presentes nos óleos e gorduras, tais como ácidos graxos livres, fosfolipídios, água, odorantes etc. (BESSA, 2016).

Figura 1 - Estrutura molecular plana de triglicerídeo



Fonte: O Autor (2016).

As gorduras possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados e mostram ser uma alternativa interessante para produção de biodiesel do ponto de vista sustentável, pois essa matéria prima geralmente são resíduos que não tem valor econômico significativo agregado comparado ao das oleaginosas e que seriam descartadas no meio ambiente (FONSECA *et al.*, 2019; SAMAD *et al.*, 2018)

O biodiesel produzido a partir de gorduras animais têm maior caráter sustentável, pois essas gorduras geralmente são resíduos industriais sem valor econômico significativo. Entretanto, podem conter contaminantes e maior índice de ácidos graxos livres, o que pode gerar a produção de sabões durante a produção de biodiesel por via alcalina (ALBUQUERQUE, 2015; ADEWALE *et al.*, 2015; ALPTEKIN *et al.*, 2014).

No Brasil, as matérias-primas mais utilizadas são as oleaginosas, pois proporcionam maiores níveis de conversão nos processos e produzem um biodiesel de maior qualidade. As principais oleaginosas utilizadas são: algodão (*Calotropis procera*), amendoim (*Arachis hipogae*), babaçu (*Attalea speciosa* M.), canola (*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*) (SILVA, 2012). No Brasil, a soja é a matéria prima mais usada, seguida da gordura bovina, óleo de algodão.

2.3.1.4 Óleo de Soja

Soja é a oleaginosa mais cultivada no mundo. Sua produção mundial ultrapassou, em 2017, 330 milhões de toneladas. Além do uso para a produção de biodiesel, também é utilizada para consumo humano na forma de óleo refinado e como fonte alternativa de proteína. Seu elevado teor em proteínas (40%) também faz dela a principal matéria prima na fabricação de rações para alimentação de animais domésticos (FERREIRA, 2016).

O Brasil é, entre os maiores produtores mundiais de soja (EUA, Brasil e Argentina), o país que possui o maior potencial de expansão da área cultivada, podendo, a depender das necessidades da demanda do mercado do farelo (carnes) e do óleo (consumo doméstico e biodiesel), mais do que duplicar sua atual produção (BESSA, 2016). No início de 2018, o país passou a ser o maior produtor de soja do mundo, com 33% de toda produção mundial, seguido pelos Estados Unidos com 32,85% da produção mundial e Argentina com 15,80% da produção mundial.

No Brasil, a soja é responsável por cerca de 80% da produção anual de biodiesel a despeito de ser uma matéria prima baixa em lipídios, com teor de óleo entre 18-20 % (GUERRA e FUCHS, 2010). O histórico de produção mostra que a soja é a cultura mais utilizada para produção de óleo e biodiesel (SILVA *et al.*, 2014). Seu óleo é constituído principalmente pelos: ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico e alguns outros em pequenas quantidades (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição centesimal de ácidos graxos em oleaginosas

		PALMA	SOJA	GIRASSOL	CANOLA	ALGODÃO
Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g
C < 14	-	< 0,4	< 0,1	< 0,4	< 0,2	< 0,1
C 14:0	Mirístico	0,5 - 2,0	< 0,5	< 0,5	2,5 - 6,5	0,4 - 2,0
C 16:0	Palmítico	35,0 - 47,0	7,0 - 14,0	3,0 - 10,0	< 0,6	17,0 - 31,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,6	< 0,5	< 1,0	0,8 - 3,0	0,5 - 2,0
C 18:0	Esteárico	3,5 - 6,5	1,4 - 5,5	1,0 - 10,0	53,0 - 70,0	1,0 - 4,0
C 18:1	Oléico	36,0 - 47,0	19,0 - 30,0	14,0 - 35,0	15,0 - 30,0	13,0 - 44,0
C 18:2	Linoléico	6,5 - 15,0	44,0 - 62,0	55,0 - 75,0	5,0 - 13,0	33,0 - 59,0
C 18:3	Linolênico	< 0,5	4,0 - 11,0	< 0,3	0,1 - 1,2	0,1 - 2,1
C 20:0	Araquídico	< 1,0	< 1,0	< 1,5	0,1 - 4,3	< 0,7

Fonte: ISSARIYAKUL e DALAI (2014).

2.3.1.5 Óleo de Girassol

O óleo de girassol tem sido apontado como uma das matérias primas com maior potencial para a produção de biodiesel, pois a semente de girassol apresenta teores de óleo vegetal da ordem de 40 a 54% e a planta originária possui boas características agronômicas e ampla adaptação territorial. Também é resistente às variações climáticas (SUVEGES, 2014).

Como todos os óleos vegetais, o óleo de girassol é constituído principalmente por triglicerídeos (98 a 99%). Possui alto teor de ácidos insaturados (cerca de 83%), sendo rico no ácido linoleico (Tabela 1). Seu teor de ácidos graxos varia das diferenças climáticas durante o seu cultivo. No Brasil, essa cultura vem apresentando considerável aumento de área de cultivo devido à crescente demanda dos setores produtivos (FREIRE, 2016).

2.3.1.6 Ácidos Graxos

São substâncias orgânicas pertencentes ao grupo: ácidos carboxílicos. Podem ser encontradas, em temperatura ambiente, nas fases sólida e líquida e semissólida. Encontra-se ligados ao glicerol nas moléculas de triglicerídeos. Seus radicais carboxila podem estar ligados a um grupamento alquila (AL-COOH) ou grupamento arila (AR-COOH) (ARAÚJO, 2011) e conter ou não insaturações. Os ácidos graxos cujas cadeias contenha apenas ligações simples são chamados de saturados, os que contêm insaturações são chamados de insaturados. As estruturas da cadeia carbônica dos ácidos graxos podem ser curtas (contendo 2 a 4 átomos de carbono), médias (10 a 12 C) e longas (acima de 12 C). Também podem apresentar ramificações na forma iso ou anteiso (ALBUQUERQUE, 2015; BESSA, 2016).

Como matéria-prima do biodiesel, podem ser separados dos triglicerídeo por hidrolização e esterificados em seguida, ou podem ser transesterificados ainda ligados nessa molécula. Em ambos os casos, forma os ésteres de ácidos graxos que compõem o biodiesel. Se o álcool utilizado for o metanol, ésteres metílicos de ácidos graxos serão produzidos. Caso seja utilizado metanol, então formará ésteres etílicos de ácidos graxos (GALVÃO, 2013; VIEIRA *et al.*, 2018). Na Tabela 2 é mostrada as fórmulas químicas e massas moleculares dos principais ácidos graxos. As fórmulas estruturais dos principais ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel são mostradas na Figura 2.

Tabela 2 - Fórmulas químicas e massas molares (MM) dos principais ácidos graxos em oleaginosas

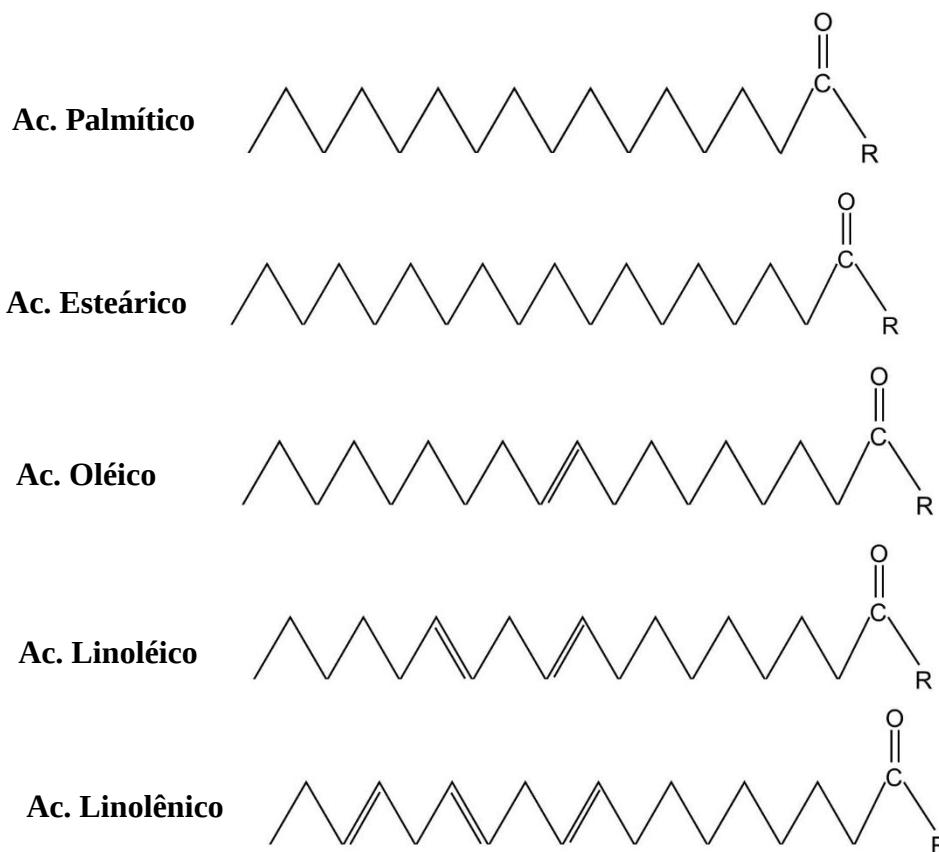
Ác. Graxo	Nº de Carbono	Fórmula Química	MM (g/mol)
Mirístico	C:14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228
Palmítico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256
Estearico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284
Oleico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282
Linoleico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280
Linolênico	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	278

Fonte: SILVA (2012).

Os ácidos graxos de cadeias curtas têm caráter polar mais acentuado, sendo moderadamente solúveis em água. Com o aumento da cadeia carbônica, a polaridade diminui

tornando os ácidos cada vez menos solúveis na água. Quanto maior a cadeia, menor grau de ramificação e número de insaturações, mais apolar a estrutura se torna. Porém tendem a ser mais solúveis em álcoois, principalmente quando se eleva a temperatura (DIAS, 2016).

Figura 2 - Fórmula estrutural dos principais ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel

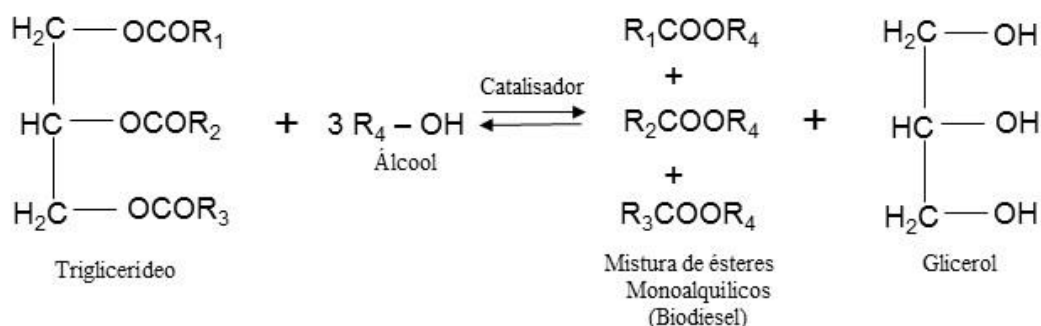


Fonte: SILVA (2013).
R = CH₃ ou CH₂CH₃.

2.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

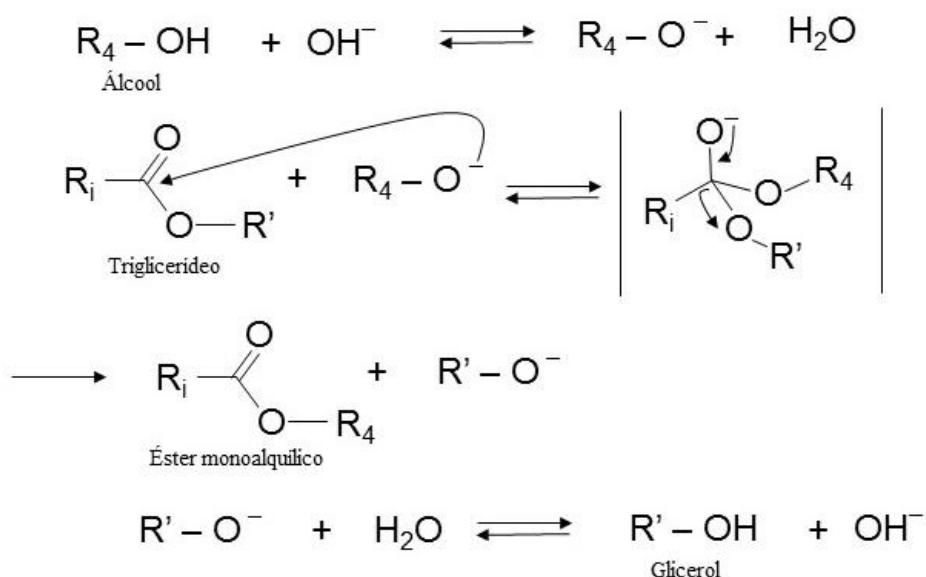
A reação de transesterificação, Figura 3, consiste do processo onde um éster reage com um álcool resultando em outro éster e outro álcool. Na Figura 4, vê-se o mecanismo químico simplificado para o processo com catálise alcalina. O esquematizado na Figura 4 repete-se três vezes, liberando em cada etapa um éster monoalquílicos e um intermediário (Figura 5) (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; SILVA, 2015).

Figura 3 - Equação geral para reação de transesterificação para formação de biodiesel



Fonte: MARX (2016).
 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ são radicais alquilas.

Figura 4 - Etapas da transesterificação de triglicerídeos

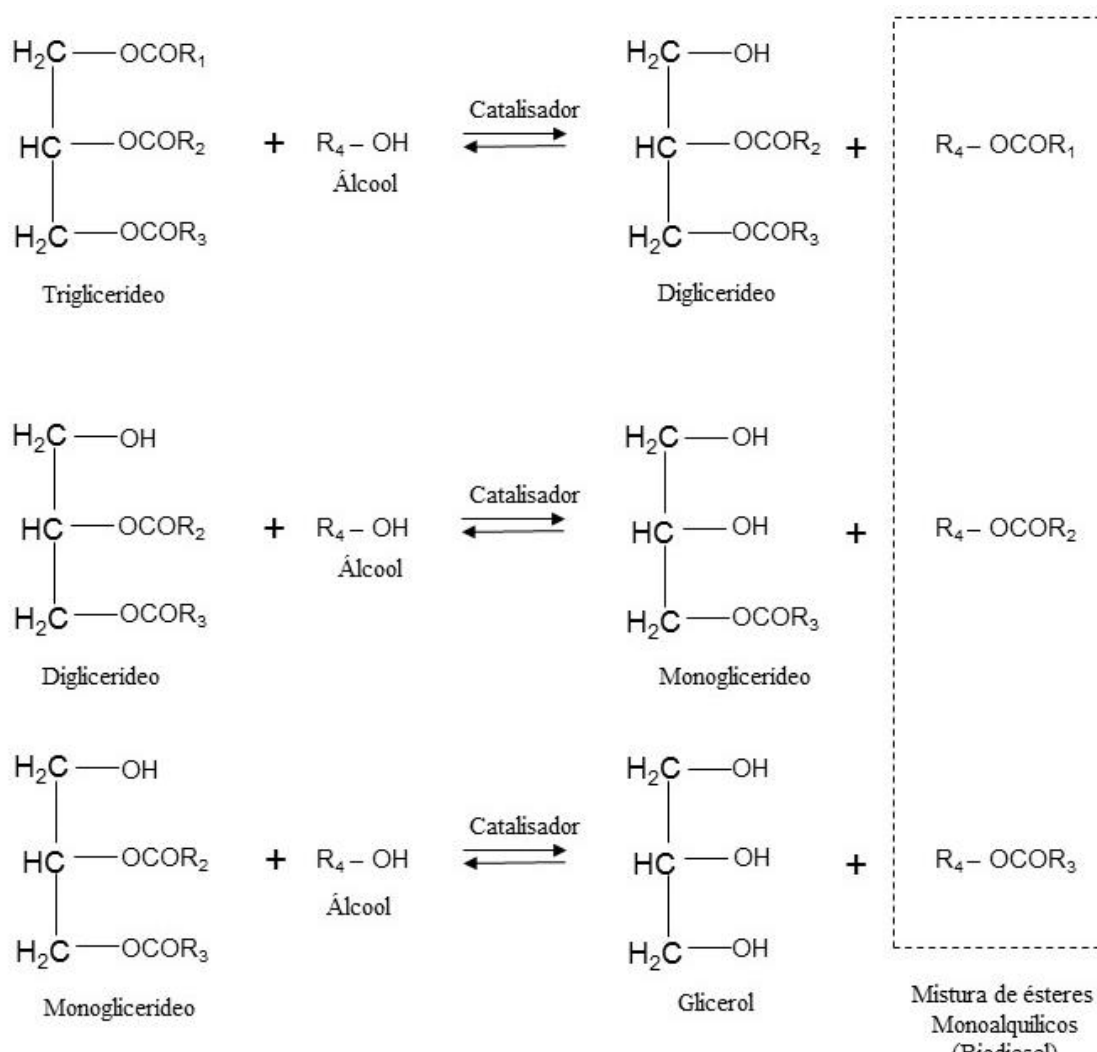


Fonte: ISSARIYAKUL e DALAI (2014).
 R' - cadeia de acilglicerol; “i” - cadeias de ácidos graxos.

No caso da produção de biodiesel, esse processo ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis em que mono e di glicerídeos são formados como intermediários (FREEDMAN *et al.*, 1986), conforme mostra o esquema simplificado na Figura 5. Posteriormente, Diasakou *et al.* (1998) propuseram um mecanismo para o processo em que as três etapas irreversíveis com cinética de primeira ordem, justificado pelo uso de excesso de álcool. A sequência dessas etapas é a mesma para ambos autores: tem-se inicialmente o éster triglicerídeo que reage com o álcool de cadeia curta, etanol ou metanol, formando um mono éster alquílico e um diglicerídeo. O diglicerídeo formado reage com o excesso de álcool, obtendo o monoglicerídeo e outra

molécula de monoéster alquílico, que reagirá, na etapa seguinte, com o álcool excedente para formar o glicerol como produto final e outro éster monoalquilado. A mistura de monoésteres formados em cada etapa da reação constitui o biodiesel (FREEDMAN *et al.*, 1984; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014).

Figura 5 - Mecanismo simplificado da reação de transesterificação



Fonte: VICENTE *et al.* (2005).

R_i – grupo alquila.

Os álcoois mais utilizados são o metanol e, em segundo lugar, o etanol. A preferência pelo metanol ocorre por este álcool ser mais barato que aquele, aliado ao fato de que a metanólise apresenta maiores rendimento e menos tempo de processo, sobretudo na separação dos produtos. No entanto, tem-se buscado cada vez mais trabalhar com o etanol que é proveniente de fontes renováveis e não apresenta o elevado nível de toxicidade e a baixa estabilidade do metanol (SHULLER, 2010; SILVA, 2015; YIN *et al.*, 2012).

Catalisadores básicos ou ácidos aceleram o processo. Ácido sulfúrico ou sulfônico são, normalmente, usados na catálise ácida, enquanto que enquanto que alcóxidos e hidróxidos de metais alcalinos, tais como hidróxido de sódio ou de potássio, são preferidos como catalisador alcalino (ADEWALE *et al.*, 2015; ATAYA *et al.*, 2007; SHULLER, 2010; YIN *et al.*, 2012).

Apesar da transesterificação alcalina ser a rota mais utilizada industrialmente, esse processo pode apresentar complicações com a formação de sabão. De fato, tem sido relatado que usando óleos com mais de 1% de ácidos graxos livres, a formação de sabão dificulta a separação dos produtos finais e compromete a pureza do biodiesel (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014). Não obstante, a formação de pequena quantidade de sabão pode ajudar o processo, conforme observaram Berrios e Skelton (2008); Oliveira *et al.* (2014) e Stamenkovic *et al.* (2007) que sabões podem diminuir a resistência a transferência de massa dos triglicerídeos para o álcool, através da estabilização das gotículas de triglicerídeo, atuando como surfactantes.

O biodiesel e o glicerol formados pela reação de transesterificação são separados, normalmente, por decantação ou centrifugação, ao final da reação. A decantação requer pouco mais de 2 horas para separação adequada dos produtos, quando o processo é feito por via metélica. No caso do uso do etanol, esse processo pode durar mais de 24 horas, pois esse álcool por ter caráter menos polar, favorece a formação de emulsões estáveis entres as duas fases do produto final (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; MEHER *et al.*, 2006).

A fase polar e mais densa é constituída de glicerol impregnado de álcool, catalisador, água intermediários e outras substâncias inerentes à matéria prima. Já a fase menos densa é composta de biodiesel, metílico ou etílico conforme a natureza do álcool usado no processo, que também pode estar impregnado de álcool e de impurezas. Por essa razão, procede-se a lavagem com água destilada e a destilação para eliminação de resíduos de álcool, não necessariamente nessa ordem (ATADASHI *et al.*, 2011; BARBEDO, 2010; ELANGO *et al.*, 2019).

2.5 CINÉTICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Vários modelos cinéticos têm sido propostos para descrever a transesterificação alcalina de oleaginosas para produzir biodiesel. Freedman *et al.* (1984) realizaram um dos primeiros estudos sobre a cinética de transesterificação de óleos vegetais (sementes de algodão e girassol, amendoim e soja). Os pesquisadores citados utilizaram os álcoois metanol, etanol e butanol e

catalisadores ácidos e básicos. Observaram que dentre os álcoois empregados na catálise básica, apenas o butanol correlacionou bem a existência de uma reação de segunda ordem. Já o metanol apresentou melhor correlação ao se considerar uma reação paralela ou de derivação com ataques simultâneos as moléculas de triglicerídeos (TG) a partir de três íons metóxidos.

Um dos primeiros estudos sobre a modelagem cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois para a produção de biodiesel foi desenvolvido por Freedman *et al.* (1986). Nesse trabalho, utilizaram óleo de soja com o metanol e butanol na presença de catalisadores homogêneos. As variáveis estudadas foram os efeitos da razão molar álcool:óleo, do tipo e quantidade de catalisador e da temperatura. Freedman *et al.* (1986) observaram que as reações diretas poderiam ser de pseudoprimeira ordem ou de segunda ordem, dependendo das condições usadas.

Noureddini e Zhu (1997) estudaram a cinética da transesterificação alcalina do óleo de soja por rota metílica e catalisada por hidróxido de sódio 2%. Os experimentos foram realizados com uma razão molar de 6:1 (álcool:óleo), temperaturas que variavam de 30°C a 70 °C e níveis de agitação de 150, 300 e 600 rpm.

Os pesquisadores supracitados partiram do modelo proposto por Freedman *et al.* (1986), mas consideraram a intensidade da mistura através da medição do número de Reynolds do agitador. Da mesma forma que Freedman *et al.* (1986), consideraram, na elaboração do modelo cinético, que o processo evolui através de quatro reações reversíveis, sendo uma reação global e as outras três envolvendo a formação dos intermediários diacilgliceróis (DG) e monoacilgliceróis (MG), no entanto sem a existência da reação paralela ou de derivação (Equações 1-4).

Reações intermediárias:



Reação global:



Sendo G representa o glicerol; CH_3OH , o metanol (A); $RCOOCH_3$, os ésteres alquílicos (E); R, um radical aquil e $k_1 - k_8$ as constantes das reações.

As equações cinéticas usadas na avaliação das constantes de velocidade das etapas individuais, foram obtidas a partir de balanços materiais aplicados para cada espécie reacional, Equações 5-11.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][E] - k_7[TG][A]^3 + k_8[G][A]^3 \quad (5)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E] \quad (6)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[G][E] \quad (7)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[TG][A] + k_2[DG][E] - k_7[TG][A]^3 + k_8[G][A]^3 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[DG]}{dt} = & k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] \\ & - k_6[G][E] + k_6[G][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[G][A]^3 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[G][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[G][A]^3 \quad (11)$$

Noureddini e Zhu (1997) também observaram que a curva de conversão da reação possui uma característica sigmoidal, onde três regimes diferentes são encontrados: um início com predominância da resistência à transferência de massa, seguida de uma etapa cinética (rápida), e por fim, uma etapa com baixa taxa de reação.

Diasakou *et al.* (1998) propuseram outro mecanismo para o processo operado com óleo de soja e metanol. Consideraram que devido ao uso de álcool em excesso, a reação ocorreria em três etapas irreversíveis com cinética de primeira ordem. 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.

Outro mecanismo similar foi proposto por Darnoko e Cheryan (2000) que estudaram a reação de transesterificação do óleo de palma com metanol em presença de catalisador KOH. Os autores encontraram um modelo de pseudossegunda ordem tal como Nouredini e Zhu (1997), no entanto desconsideraram as reações reversas do equilíbrio existente.

Kusdiana e Saka (2001) estudaram a transesterificação de óleo de canola com álcool metílico supercrítico. Eles simplificaram o modelo de Diasakou *et al.* (1998) num mecanismo de apenas uma etapa irreversível de primeira ordem.

Komers *et al.* (2002) estudaram a metanólise de óleo de colza utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador. Eles desenvolveram um modelo cinético com base em observações detalhadas dos mecanismos de reação de transesterificação de óleos incluindo reações secundárias de saponificação. O modelo cinético levou em conta os efeitos negativos da água na cinética de transesterificação, e também considerou a quantidade de catalisador presente e consumida em reações secundárias.

Vicente *et al.* (2005) e por Stamenković *et al.* (2008) estudaram a transesterificação do óleo de girassol em baixas temperaturas (10-30°C). Os primeiros autores encontraram um mecanismo cinético de segunda ordem com relação às reações diretas e reversas, considerando o sistema reacional pseudo-homogêneo. Koflutar *et al.* (2010) também estudaram a transesterificação do óleo de girassol. Eles utilizaram hidróxido de potássio como catalisador (1%), álcool e óleo numa razão molar de 6:1. O mecanismo proposto considera que a reação ocorre através de etapas reversíveis com formação e consumo de intermediários.

2.5.1 Influência da temperatura

A transesterificação ocorre em várias temperaturas dependendo do óleo utilizado. A transesterificação alcalina pode ser operada à temperatura ambiente, sendo normalmente operada próximo do ponto de bolha do álcool. No entanto, na transesterificação ácida é preciso maiores temperaturas (MUSA, 2016).

Aumento na temperatura geralmente diminui o tempo de reação e aumenta o rendimento do processo. Para a reação com óleo de soja refinado, Freedman *et al.* (1984) utilizaram três diferentes temperaturas e obtiveram, após um décimo de hora os rendimentos 94, 87 e 64% para

as temperaturas 60, 45 e 32 °C, respectivamente. Após uma hora de reação, os rendimentos obtidos foram praticamente os mesmo para as três temperaturas.

Bambase *et al.* (2007) investigou os efeitos da temperatura, velocidade de agitação e concentração de catalisador no rendimento da transesterificação do óleo cru de girassol com metanol. Eles observaram que a velocidade de reação depende significativamente da temperatura, porém o rendimento do processo é menos afetado. Depois de duas horas de processo, eles obtiveram 90,19 e 95,66% de conversão para as temperaturas 25 e 40 °C, respectivamente. Para tempos menos, as conversões foram significativamente diferentes.

No início da reação, observa-se uma etapa controlada pela transferência de massa onde a temperatura desempenha um importante papel. Temperaturas maiores aumentam o estado de energia das moléculas, resultando em aumento do estado de vibração e agitação molecular, o que diminui as forças de tensão superficial e a viscosidade e melhora a solubilização (GÜLÜM e BILGIN, 2017). As moléculas também terão mais chances de colidir entre si. Na região controlada pela cinética, a dependência da temperatura se reflete na constante cinética de reação. Se a temperatura aumenta, a constante cinética aumenta junto com a taxa de reação. Quando a reação é operada em mais de uma temperatura, a Equação de Arrhenius (12) pode ser usada para se calcular a energia de ativação (E_a).

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

Onde k é a constante de reação, k_0 é o fator pré-exponencial, R é constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura. Valores de E_a reportados na literatura para a transesterificação de óleo de soja com metanol estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de energia de ativação reportados na literatura para a transesterificação metílica do óleo de soja

Referência	Catalisador		<i>E_a</i> (KJ/mol)
DOELL <i>et al.</i> (2008)	NaOMe (0,05%)	TG→DG	63,0
		DG→MG	63,0
		MG→G	63,0
WENZEL <i>et al.</i> (2006)	Não catalítico	TG→DG	113,1
		DG→MG	122,0
		MG→G	12,0
DIASAHOU <i>et al.</i> (1998)	Não catalítico	TG→DG	117
		DG→MG	128
		MG→G	-
NOUREDINI e ZHU (1997)	NaOH (0,2%)	TG→DG	56,9
		DG→MG	78,2
		MG→G	21,7
FREEDMAN <i>et al.</i> (1986)	NaOMe (0,5%)	TG→DG	67,2
		DG→MG	72,2
		MG→G	-

2.5.2 Influência do tipo e da concentração de catalisador

Os catalisadores usados na transesterificação são classificados como alcalinos, ácidos ou enzimáticos. Eles podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores básicos homogêneos (hidróxido de sódio e de potássio) são preferíveis do ponto de vista industrial, pois apresentam baixo custo, alto rendimento e rápida conversão de óleo em biodiesel em relação à catálise ácida (FREEDMAN *et al.*, 1984). Se o óleo apresenta altos teores de ácidos graxos livres (>1%) e de água, a catálise ácida é recomendada, pois o uso de catalisadores alcalinos pode resultar em reação paralelas de saponificação. Os ácidos normalmente usados são o fosfórico, o sulfúrico, o clorídrico e o sulfônico (BESSA, 2016).

Ma *et al.* (1998) estudando a metanólise do sebo bovino com hidróxido de sódio (NaOH) e metóxido de sódio (NaOMe) observou que o NaOH foi significativamente melhor. Segundo

esses autores, o metóxido de sódio causa a formação de vários subprodutos, principalmente sais de sódio e é preciso que o óleo tenha uma alta qualidade. Freedman *et al.* (1984), no entanto, observaram mesma conversão para os ésteres trabalhando após 60 minutos de processo operando com uma razão molar álcool:óleo 6:1 e concentrações de 1% para o NaOH e 0,5% para o NaOMe.

Os catalisadores básicos hidróxidos de sódio e de potássio têm sido usados em concentrações entre 0,4 – 2,0 % m/m em relação ao óleo. Segundo Meher *et al.* (2006), o uso de óleo refinado e cru com 1% de hidróxido de sódio ou de potássio resulta em boas conversões. No entanto, o uso de hidróxido de sódio resulta em melhores rendimentos e valores de viscosidade do biodiesel obtido.

O aumento da concentração de NaOH geralmente resulta em aumento no rendimento do processo. No entanto, um aumento excessivo pode ocasionar queda no rendimento, possivelmente, devido ao crescimento da viscosidade da mistura reacional, pela formação de sabões (BESSA, 2016).

Bambase *et al.* (2007) reportaram que o uso de concentrações de catalisadores NaOH 1% e 0,5% resulta em velocidade de agitação e rendimento semelhantes, porém quando a concentração usada foi 0,25%, o rendimento foi significativamente menor.

2.5.3 Influência do conteúdo de água e de ácidos graxos livres

O conteúdo de ácidos graxos livres e de água são parâmetros determinantes para a viabilidade da transesterificação. Segundo Meher *et al.* (2006) a concentração de ácidos graxos livres (AGL) deve ser menor que 3%, enquanto que outros autores consideram que a concentração ideal é 0,5 % ou 1% m/m em relação à massa do óleo. Acidez maiores podem diminuir a eficiência da conversão. (ATADASHI *et al.*, 2012; GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013; MA e HANNA, 1999).

Ma *et al.* (1999) investigou a transesterificação de sebo bovino catalisada por NaOH na presença de ácidos graxos livres e água, encontrando que uso de óleo isento dessas substâncias resultava em melhores rendimentos. Observaram também que a presença de água reduz o rendimento mais que a presença de AGL. Normalmente, é preferível que o óleo seja anidro, no entanto concentrações de água abaixo de 0,06% não comprometem a transesterificação (ATADASHI *et al.*, 2012).

A presença de água no óleo leva à hidrólise de triglicerídeos e diglicerídeos formando ácidos graxos livres, quando o processo é operado a altas temperaturas com catalisadores básicos. Em processos operados a baixas temperaturas, a água causa a formação excessiva de sabões. Os produtos formados pela saponificação de ácidos graxos saturados tendem a ocorrer em temperaturas ambientes e formam emulsões que é muito difícil de remover. Além disso, causa o consumo do catalisador, a redução de sua eficiência e a dificuldade de separação do glicerol. Dermibas (2009) reportou que mesmo pequenas concentrações de água como 0,1% reduzem a conversão de éster por rota metílica na transesterificação de óleos vegetais. A presença de água causou redução no rendimento mesmo quando a transesterificação metílica foi operada em condições supercríticas, conforme relataram Sharma *et al.* (2008).

2.5.4 Influência do tempo de reação

A taxa de conversão aumenta com o tempo de reação. Freedman *et al.* (1984) estudou a transesterificação dos óleos de soja, algodão, amendoim e girassol com metanol à temperatura de 60 °C, razão molar álcool:óleo de 6:1 e catalisador metóxido de sódio (0,5%). Obteve valores de rendimento entre 93-98% após uma hora de reação para todos os óleos utilizados. Ma *et al.* (1998) estudaram o tempo de reação na transesterificação de sebo bovino com metanol. Observaram uma evolução lenta nos cinco primeiros minutos seguido de rápida taxa de conversão, tendo obtido o máximo valor de conversão aos 15 minutos.

Segundo Leung *et al.* (2010), o rendimento máximo é normalmente alcançado antes de 90 minutos de processo e permanece aproximadamente constante para tempos de reação maiores. No entanto, tempos de reação demasiadamente longos poderão reduzir o rendimento devido às reações inversas da transesterificação resultando em menos biodiesel e mais sabão produzido.

2.5.5 Influência da razão molar álcool:óleo

A razão molar álcool:óleo é uma das variáveis mais importante no estudo do rendimento do processo de transesterificação. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Ma *et al.* (1999) observou que razões molares maiores resultam em maiores conversões em tempos de reações menores. No entanto, devido ao equilíbrio, costuma-se usar um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para a direita. Esse excesso, porém,

pode aumentar a solubilidade do glicerol no biodiesel, dificultando a separação de fases e a purificação do produto obtido (JESUS *et al.*, 2019). Pode ocorrer também que a presença de glicerol na mistura reacional desloque o sentido do equilíbrio de volta para esquerda, diminuindo o rendimento da reação (MUSA, 2016).

Nye e Southwell (1983) estudaram a transesterificação de óleo de colza com metanol usando hidróxido de sódio (1%) como catalisador. Encontraram que a razão molar de 6: 1 de metanol para óleo deu a melhor conversão. Sharma *et al.* (2008) relataram que aumento na razão molar de metanol para proporções além de 6:1 não aumentam o rendimento do produto nem o teor de éster, mas faz o processo de recuperação do éster complicado e aumenta seu custo.

Freedman *et al.* (1984) estudaram o efeito da razão molar (de 1: 1 a 6: 1) no éster conversão com óleos vegetais. Soja, óleos de amendoim e sementes de algodão se comportaram de forma semelhante e alcançou as maiores conversões (93 - 98%) em um 6: 1 molar relação.

2.5.6 Efeitos de transferência de massa

É bem conhecido da literatura que a transesterificação alcalina de oleaginosas para produção de biodiesel não é um processo que ocorre em regime puramente químico, haja visto que, devido à imiscibilidade entre o álcool e o óleo, os efeitos de transferência de massa também contribuem no tempo e no rendimento da reação (ISLAM e BUNDY, 2012; KOBERG *et al.*, 2011; KLOFUTAR *et al.*, 2010; LIKOZAR, B; LEVEC, 2014b; 2014b; PERMSUWAN *et al.*, 2011; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; ROY *et al.*, 2014; RICHARD *et al.*, 2013; SILVA, 2012; SILVA, 2015; STAMENKOVIC *et al.*, 2008; YUSUFF *et al.*, 2014).

De fato, vários têm indicado que a transesterificação é um processo cujo mecanismo consiste de três etapas: Uma etapa inicial controlada pela transferência de massa entre as fases óleo e álcool, determinando a quantidade de triglicerídeo que chegará até o meio do álcool para reagir, seguida, então, por uma região controlada pela cinética química e, finalmente, outra etapa controlada pela transferência de massa na separação das fases apolares (biodiesel) e polares (glicerol, álcool e água) dos produtos estudados (LIKOZAR, B; LEVEC, 2014a; 2014b; NOUREDDINI, 1997; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; ROY *et al.*, 2014; RICHARD *et al.*, 2013; SILVA, 2012; YUSUFF *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2009).

Essas limitações são responsáveis pelas baixas taxas de conversão no início e final da reação devido as limitações das transferências de massa entre as fases polares álcool (metanol,

etanol, glicerol) e as fases não apolares (óleo e biodiesel), conforme observaram Yusuff *et al.* (2014).

Estudos têm sido desenvolvidos a fim de se encontrar meios mais rápidos de se realizar essa operação sem perdas na eficiência do processo. Alguns autores têm associado as limitações de transferência de massa com as imiscibilidades dos componentes do meio reacional, porém não há estudos detalhados (SENGO *et al.*, 2010).

Muitos pesquisadores têm considerado o sistema, formado pelas fases, parcialmente, miscíveis: álcool e triglicerídeos, como pseudo-homogêneo (POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; ROY *et al.*, 2014; STAMENKOVIC *et al.*, 2008; YUSUFF *et al.*, 2014). Silva *et al.* (2018), no entanto, observando que as imiscibilidades entre as fases polares e apolares que constituem o processo são significantes e não devem ser desconsideradas, o considerou como heterogêneo. Likoza e Levec (2014b) também estudaram o caráter pseudo-homogêneo do processo catalisado por hidróxido de potássio, os resultados obtidos indicaram que ele ocorre de forma heterogênea para a metanólise de vários tipos de oleaginosas.

Os perfis cinéticos dos processos usando etanol e metanol são relatados como muitos diferentes. Zhou e Boocock (2006); Likoza e Levec (2014a; 2014b) observaram atrasos de 2-3 minutos para se iniciar a reação no processo de metanólise. Isso se deve ao fato do metanol ser polar não sendo efetivamente usado no processo, necessitando de agitação vigorosa para que a reação seja iniciada. No entanto, o processo de metanólise é mais rápido que a etanólise, pois, embora o etanol seja mais apolar, o que diminui a resistência à transferência de massa inicial, ele melhora a miscibilidade mútua dos ésteres, intermediários e o glicerol, onde se encontra o catalisador residual, promovendo saponificação. Assim, na etanólise saponificação ocorre mais rápida e atrapalha no processo de separação dos produtos, comprometendo o rendimento do processo (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; MEHER *et al.*, 2006).

Devido essa imiscibilidade observada, a agitação do sistema é umas variáveis mais importantes do processo, conforme observaram Atapour *et al.* (2014); Barnawal e Sharma (2005); e Doell *et al.* (2008). O catalisador se encontra na fase álcool, logo a reação está limitada pela concentração dos triglicerídeos presentes nessa fase. Assim, o processo deve ocorrer sob agitação intensa para tentar minimizar as limitações de transferência de massa através da quebra das gotas maiores de álcool em gotículas menores, aumentando a área interfacial disponível para transferência de massa (GALVÃO *et al.*, 2013; ISLAM e BUNDY, 2012; MELO, 2007, STAMENKOVIC *et al.*, 2007). Vários estudos propõem que as limitações de transferência de massa na reação de produção de biodiesel para óleos de girassol, soja, mamona, canola e palma

são menores usando velocidade de agitação de 400-600 rpm (FREEDMAN *et al.*, 1984; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; VICENTE *et al.*, 2005; YUSUFF *et al.*, 2014).

A área interfacial específica é um parâmetro de grande importância no processo de transesterificação alcalina de oleaginosas. Seu valor está diretamente ligado às limitações de transferência de massa entre as fases parcialmente miscíveis óleo e álcool. Alguns autores afirmaram que o uso de agitação intensa no processo favorece a homogeneização dos meios reagentes, pois promove aumento da área interfacial disponível para transferência de massa, diminuindo o tamanho das gotículas de álcool (LIKOZAR E LEVEC 2014a; STAMENKOVIC *et al.* 2007).

Outros estudos citam que agente surfactantes podem diminuir efetivamente as limitações de transferência de massa do processo. Ataya *et al.* (2006), bem como Soriano *et al.*, (2009) usaram tetrahidrofurano como co-solvente para melhorar a homogeneização das fases reagentes na transesterificação isotérmica de óleo canola com metanol. Outros estudos (GUAN *et al.*, 2007), citam o uso de éter dimetílico, enquanto Park *et al.* (2009) usaram um éster metílico de ácido graxo no processo metanólise com óleos de milho, girassol, colza, soja e óleo de palma

A formação de sabões e dos intermediários da reação diminuem a resistência a transferência de massa como foi observado por Stavarache *et al.* (2005) e Stamenkovic *et al.* (2007), pois esses compostos inibem a coalescência de gotículas formadas durante a mistura de reação e favorecem a formação de uma emulsão estável que diminui a tensão superficial do álcool, favorecendo a formação de pequenas gotículas. No entanto, a formação de sabões durante o processo não é desejável, haja visto que alterarem o rendimento dos processos posteriores de separação e purificação dos produtos obtidos (LIKOZAR e LEVEC, 2014a; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011).

As propriedades surfactantes dos intermediários devem-se ao fato de possuírem grupos com caráter polar e apolar em suas estruturas. As limitações de transferência de massa são mais notáveis antes de ocorrer formação de intermediários suficientes para minimizar tais limitações. Nessa etapa, a experiência indica que o processo ocorre em regime heterogêneo. Em seguida, os intermediários e sabões presentes no meio, sob agitação adequada, formam uma emulsão que melhora a transferência de massa e o processo entra em regime químico. Nessa região, considera-se que o processo ocorre com caráter pseudo-homogêneo. No entanto, se cessar a agitação, os intermediários serão insuficientes para manter a emulsão e o álcool e o óleo irão se

separar, parando a reação (DOEL *et al.*, 2008; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; ROY *et al.*, 2014).

Após a etapa em regime químico, uma fase rica em glicerol é formada dentro da emulsão. Essa fase dissolve a maior parte do catalisador e o processo volta a sofrer limitações de transferência de massa (DOEL *et al.*, 2008).

Outro aspecto importante no processo de transesterificação é a separação dos produtos obtidos: biodiesel, álcool, óleo residual, intermediários e o glicerol. Essa etapa é essencial, pois a mistura de ésteres alquílicos obtida no processo não é considerada biodiesel se sua pureza não for superior a mínima estabelecida por lei. Industrialmente, essa separação é feita por centrifugação ou decantação (ATADASHI *et al.*, 2011; BERRIOS e SKELTON, 2008; PINHEIRO *et al.*, 2014).

Embora usando o metanol esse processo seja relativamente rápido (ATADASHI *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2017; SILVA, 2012), a transesterificação por via etílica favorece a formação de uma emulsão estável entre os principais produtos desse processo: O biodiesel e o glicerol, tornando-se complicada a separação. Vários estudos têm sido desenvolvidos para otimizar esse processo, dentre técnicas usadas está: decantação (SILVA, 2012); adição de glicerol bruto à mistura final; uso de catalisadores heterogêneos; extração supercrítica, separação com espuma, arraste a vapor entre outras (ATADASHI *et al.*, 2011; BARBEDO, 2010; BERRIOS e SKELTON, 2008; JAKSLAND *et al.*, 1995).

2.6 ANÁLISE DE BIODIESEL

Para que o produto obtido no processo seja considerado biodiesel, ele tem que atender às especificações determinadas por normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - ANP. Dentre os parâmetros mais importantes para qualidade do biodiesel, destacam-se a pureza do produto, uma vez que não poderá ser distribuído e vendido se não apresentar valores de pureza acima do que a norma determina (RAMÍREZ-VERDUZCO *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2009).

Também é fundamental conhecer a composição de ácido graxos na matéria prima, uma vez que a estrutura molecular, o comprimento da cadeia de hidrocarboneto do ácido graxo e o número de ligações insaturadas também influenciam nos valores de pureza e em outras propriedades importantes do biodiesel (KNOTHE e RAZON, 2017).

Diferentes metodologias analíticas têm sido propostas para a determinação do conteúdo de ácidos graxos livres em óleos vegetais. Dentre elas a mais comumente utilizada é por cromatografia gasosa. O avanço da cromatografia gasosa (CG) possibilitou o estudo dos lipídios, possibilitando conhecer a composição completa em ácidos graxos dos lipídios em um curto espaço de tempo. Para realizar a análise de ácidos graxos é comumente aplicado procedimentos de esterificação, onde os ácidos graxos são convertidos em compostos mais voláteis, como os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) (AUED-PIMENTEL e ZENEBON, 2009; RASPE *et al.*, 2011).

Nas análises do teor de ésteres graxos no biodiesel, conforme previsto nas normas EN 14214 e RANP 07/08, normalmente se utiliza o método cromatográfico EN ISO 14103. A porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% massa. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência (ANP, 2018; LÔBO, FERREIRA E CRUZ, 2009).

A presença de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras é proveniente da hidrólise de moléculas de triglicerídeo. Eles estão relacionados com o índice de acidez do óleo, que mede a quantidade de base que deverá ser necessária para correção do pH. Para o processo de transesterificação alcalina, o teor de AGL não pode ultrapassar 3%, pois ocorreria paralelamente à reação de transesterificação, reações de saponificação. Também ocorreria a desativação do catalisador e dificultaria a separação final de fases glicerol:biodiesel-álcool (PISARELLO *et al.*, 2018).

2.7 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL EM SUAS PROPRIEDADES

O processo industrial de transesterificação para produção do biodiesel ocorre, em grande maioria, através da reação química de triglicerídeos, de oleaginosas ou gordura animal, com álcoois de cadeias curtas, geralmente etanol ou metanol, em presenças de catalisadores alcalinos (HAJJARIA *et al.*, 2017; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; SILVA, 2012). Esse processo converte os ácidos graxos presentes no triglicerídeo em uma mistura de ésteres monoalquílicos (biodiesel). Glicerol também é formado como coproduto.

Os triglicerídeos, que podem ser de origem animal ou vegetal, são tri-ésteres formados por três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa (saturada ou insaturada) ligadas a uma molécula de glicerol. Podem ser mistos, apresentando três ácidos graxos diferentes na mesma

molécula, ou simples, quando contêm três ácidos graxos iguais ligados ao glicerol, (RAMOS *et al.*, 2016).

As oleaginosas mais utilizadas na transesterificação são os óleos de soja, de girassol, de canola, de algodão e de amendoim. Os ésteres graxos principais contidos nos biodieseis produzidos a partir dessas matérias primas são de: ácido palmítico como dezesseis átomos de carbonos e cadeia saturada; ácido esteárico com dezoito átomos de carbono e cadeia saturada; ácido oleico, dezoito carbonos e uma insaturação; ácido linoleico, dezoito carbonos e duas insaturações; e ácido linolênico, dezoito carbonos e três insaturações (KNOTHE, 2008; KNOTHE e RAZON, 2017).

O comprimento e grau de insaturação das cadeias hidrocarbônicas influenciam nas propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos constituídos por ácidos graxos. Triglicerídeos ricos em ácidos graxos insaturados são líquidos a temperatura ambiente (óleos), enquanto que os triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados são normalmente sólidos e chamados de gorduras (LEHNINGER, 1986; KNOTHE, 2008; KNOTHE e RAZON, 2017; (SZULCZYKA e KHAN, 2018).

A composição de ésteres graxos no biodiesel corresponde, aproximadamente, à composição de ácidos graxos no triglicerídeo usado. Assim as características de tais ácidos, como estrutura molecular, comprimento do ácido graxo, cadeia de hidrocarboneto e o número de ligações insaturadas, também influenciam fortemente nas propriedades do biodiesel obtido. De fato, muitos dos parâmetros de qualidade do biodiesel dependem diretamente da composição de ácidos na matéria prima utilizada. Dentre eles, destacam-se a pureza do produto, a viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação, calor de combustão, lubricidade, e número de cetano (KNOTHE e RAZON, 2017; SZULCZYKA e KHAN, 2018; YUAN, YANG E YANG, 2009).

É possível encontrar na literatura vários trabalhos que tratam sobre dependência das propriedades do biodiesel com a composição em ácidos graxos dos óleos e gorduras usados como matérias-primas. Estudos realizados por Yuan, Yang e Yang (2009) correlacionaram a massa específica, viscosidade e ponto de fulgor do biodiesel com as estruturas moleculares dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Eles observaram que se aumentando o comprimento da cadeia carbônica, os valores da viscosidade e do ponto de fulgor também aumentavam.

Insaturações também afetam nessas propriedades. Biodieseis constituídos por misturas com maior concentração de ésteres insaturados tendem a apresentar menores valores de viscosidade e de ponto de fulgor e maiores valores de massa específica (VERDUZCO,

RODRÍGUEZ e JACOB, 2012). No entanto, os efeitos devido à presença de insaturação nos compostos são menores que aqueles devidos ao comprimento da cadeia (YUAN, YANG e YANG, 2009). O grau de insaturação dos ésteres também influenciam a estabilidade à oxidação. Maior concentração de ésteres poli-insaturados confere ao biodiesel uma menor estabilidade (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2008; KIVEVELE *et al.*, 2011; KNOTHE, 2008; KNOTHE e RAZON, 2017).

No Brasil as propriedades do biodiesel são controladas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Para a massa específica, as especificações são 850 - 900 Kg/m³. Biodieseis com massas específicas maiores podem aumentar a emissão de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos durante a queima (AZAD *et al.*, 2019; VALENTE *et al.*, 2011).

A viscosidade é uma propriedade fluidodinâmica que está relacionada com a força de resistência ao movimento de um fluido. A viscosidade cinemática é a principal razão pelo qual os óleos vegetais não podem ser usados diretamente no motor diesel. Ela afeta o fluxo em todas as temperaturas a que um combustível pode estar exposto. Seus valores devem estar situados entre 3 mm² /s e 6 mm² /s. Valores maiores podem ocasionar vários problemas, tais como dificultar a atomização do combustível após a injeção na câmara de combustão, podendo formar depósitos que causam entupimentos nos motores. Outros problemas incluem: produção de coque, combustão incompleta, diminuição do desempenho do motor, problemas na fluidez e distribuição do combustível (DEMIRBAS, 2008; VALENTE, *et al.* 2011).

A viscosidade aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura, influenciando as propriedades de fluxo do combustível, e se torna um parâmetro importante a ser considerado ao usar um combustível, como o biodiesel, em baixas temperaturas. A viscosidade do biodiesel é aproximadamente uma ordem de magnitude menor que a do óleo que o gerou e, geralmente, aumenta o número médio de CH₂ na cadeia de éster graxo e diminui com o aumento de insaturações (BESSA, 2016).

O ponto de fulgor influencia na inflamabilidade do combustível, sendo um parâmetro importante não só para a eficiência do motor como também para a segurança no transporte, manipulação e armazenamento do combustível. É definido como a menor temperatura na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor, ou seja, a temperatura em que um líquido se torna inflamável em presença de uma chama ou faísca. (ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005). Seu valor não deve ser inferior a 100°C, pois pode causar problemas no transporte ou armazenamento do

combustível. Ésteres graxos de cadeias menores têm caráter polar e podem formar ligações de hidrogênio, enquanto que ésteres de cadeias longas têm maiores contatos superficial, favorecendo as forças intermoleculares de Van der Waals. Dessa forma, o tamanho da cadeia hidrocarbônica e a presença de insaturações não afetam significativamente o ponto de fulgor.

O número de cetano (NC) é o indicador principal da qualidade da combustão dos combustíveis diesel e está relacionado com o tempo entre a injeção de combustível e o início da combustão, chamada de "faixa de potência". Uma combustão é de qualidade quando após a ignição segue-se uma rápida e completa combustão do combustível. Quanto maior o NC, menor o tempo de atraso da ignição, ou seja, o tempo que passa entre a injeção do combustível no cilindro e o início da ignição e vice-versa. Quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. Se o número de cetano é demasiado baixo, a combustão é inadequada e resulta em excesso de ruído, um aumento das emissões, o desempenho do veículo e fadiga reduzida aumentado do motor (KNOTHE e RAZON, 2017; HASAN e AVAMI, 2018; KNOTHE, 2008; KNOTHE *et al.*, 2005). O NC aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e diminui com o aumento da insaturação. Compostos ramificados e aromáticos têm baixos valores de NC.

O calor da combustão é um importante indicador para estimar o consumo de combustível: quanto maior o calor da combustão, menor o consumo de combustível. Ele serve como indicador da adequação do uso de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) como combustível alternativo ao diesel de petróleo. O calor de combustão de virtualmente todos os ésteres metílicos de ácidos graxos que ocorrem no biodiesel excede 35.000 kJ / kg e aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e o aumento da saturação. Assim, compostos insaturados e/ou de cadeia curtas apresentarão menores valores para o calor de combustão e, provavelmente, maior consumo na queima em um motor diesel (KNOTHE e RAZON, 2017; KNOTHE, 2008; KNOTHE *et al.*, 2005).

Os pontos de fusão de ésteres graxos geralmente aumentam com o aumento do número médio CH_2 e diminui com o aumento de insaturação. O ponto de fusão é o parâmetro usado para avaliar a adequação de ésteres graxos individuais em relação às propriedades do biodiesel à baixa temperatura. Outros parâmetros como ponto de névoa e ponto de fluidez são usados para avaliar propriedades de baixa temperatura do biodiesel. O ponto de névoa é a temperatura em que um material graxo se torna turvo devido à formação de cristais e solidificação de materiais saturados presentes. Quando a temperatura diminui a partir do ponto de névoa se formam maiores quantidades de materiais sólidos até chegar ao ponto de fluidez, temperatura à

qual o combustível deixa de fluir. Ambos são influenciados por quantidades maiores de ésteres saturados presentes. Quanto maior a quantidade de ésteres graxos saturados no biodiesel, maior será seu ponto de fusão e mais problemas causará em épocas frias (KNOTHE e RAZON, 2017; KNOTHE, 2008; KNOTHE *et al.*, 2005).

Por último, tem-se a estabilidade à oxidação que é um parâmetro muito importante, pois afetam tanto o armazenamento do biodiesel, quanto sua queima nos motores. A ocorrência de reações de oxidação gera produtos insolúveis que se depositam e provocam o entupimento do sistema de injeção do combustível do motor (DANTAS, 2010; KUMAR, 2017). Esta propriedade pode ser associada à existência das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas. Ésteres graxos saturados não oxidam com facilidade, enquanto as ligações duplas conferem aos ácidos graxos a suscetibilidade a reação com oxigênio (BITUS, 2018).

Dessa forma, como as propriedades dos biodieseis dependem diretamente das composições dos ésteres graxos individuais, informações sobre o comportamento cinético desses ésteres são de fundamental importância para uma completa compreensão do processo e permitirão sanar ou minimizar os problemas que derivam das composições do biodiesel. As Tabelas 4, 5, 6 e 7 dispõem algumas propriedades dos principais ésteres graxos metílicos e etílicos que compõem o biodiesel de soja.

Tabela 4 - Propriedades dos principais ésteres graxos metílicos que compõem o biodiesel de soja					
Éster metílico	M.M. (g/mol)	T. Fusão (°C)	T. Ebulição (°C) (17mm Hg)	ρ (g/cm ³)	T. Fulgor (°C)
Palmitato	270,5	38,5	148,0	0,852 (25°C)	113
Esterato	298,5	37,7	215	0,850 (40 °)	110
Oleato	296,5	-29,2	210	0,874 (20 °)	113
Linoleato	294,5	-35,0	192	0,889 (25°C)	113
Linolenato	292,5	<-50	182	0,895 (25°C)	113

Fonte: GOPINATH *et al.* (2014); KNOTHE (2008); KNOTHE *et al.* (2005); KNOTHE e RAZON (2017); MOSER (2008); MOSER *et al.* (2009).
M.M. – massa molar; T. – temperatura.

Tabela 5 - Outras propriedades dos principais ésteres graxos metílicos que compõe o biodiesel de soja

Éster metílico	Número de cetano	Calor de combustão (MJ/kg)	η (mm ² /s) (40°C)	Estabilidade à oxidação (h) à 110 °C
Palmitato	85,9	10,669	4,38	>24
Esterato	101	11,962	5,85	>24
Oleato	56,55	11,887	4,51	2,79
Linoleato	38,2	11,690	3,65	0,94
Linolenato	22,7	11,506	3,14	0

Fonte: GOPINATH *et al.* (2014); KNOTHE (2008); KNOTHE *et al.* (2005); KNOTHE e RAZON (2017); MOSER (2008); MOSER *et al.* (2009).
 η – viscosidade cinemática.

Tabela 6 - Propriedades dos principais ésteres graxos etílicos que compõe o biodiesel de soja

Éster etílico	M.M. (g/mol)	T. Fusão (°C)	T. Ebulição (°C) (17mm Hg)	ρ (g/cm ³)	T. Fulgor (°C)
Palmitato	284,5	23	192	0,860 (20°C)	164
Esterato	312,5	34	213	0,850 (36°C)	113
Oleato	310,5	-32	216	0,870 (25°C)	>113
Linoleato	308,5	-56,7	224	0,870 (25°C)	110
Linolenato	306,5	-	166	0,892 (25°C)	113

Fonte: GOPINATH *et al.* (2014); KNOTHE (2008); KNOTHE *et al.* (2005); KNOTHE e RAZON (2017); MOSER (2008); MOSER *et al.* (2009).
M.M. – massa molar; T. – temperatura.

Tabela 7 - Outras propriedades dos principais ésteres graxos etílicos que compõe o biodiesel de soja

Éster etílico	Número de cetano	Calor de combustão (MJ/kg)	η (mm ² /s) (40°C)	Estabilidade à oxidação (h) à 110 °C
Palmitato	93,1	11,368	4,57	-
Esterato	97,7	12,602	5,92	>40
Oleato	67,8	12,525	4,78	2,68
Linoleato	39,6	-	4,25	3,5
Linolenato	-	-	-	0,4

Fonte: GOPINATH *et al.* (2014); KNOTHE (2008); KNOTHE *et al.* (2005); KNOTHE e RAZON (2017); MOSER (2008); MOSER *et al.* (2009).
 η – viscosidade cinemática.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de transferência de massa foram realizados utilizando óleos de soja e girassol obtidos no comércio local do Recife, Pernambuco. Para os experimentos da cinética reacional da transesterificação variando-se as condições de temperatura e velocidade de agitação, utilizou-se um óleo de soja obtido no comércio na cidade do Porto, Portugal.

Para esse óleo obtido no Porto, determinou-se seu teor de ácidos graxos livres a fim de avaliar os níveis de reações de saponificação que poderiam ocorrer durante a reação de transesterificação.

3.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL)

Os teores de ácidos graxos livres no óleo podem ser expressos de diversas formas, sendo a forma mais conveniente em valor percentual. Isso é feito supondo que a massa molar dos ácidos graxos livres é semelhante à massa molar do ácido linoleico (C18:2).

Para determinar as quantidades de AGL, pesou-se 28,2 g de óleo e, seguida, adicionou-se 50,0 mL de álcool etílico neutralizado. A solução, então, foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,10 mol/L usando como indicador fenolftaleína 0,1% até observar o surgimento de coloração levemente rósea. Pela Equação 13 obteve-se o índice de ácido graxo livre (AGL%) na amostra.

$$AGL\% = \frac{V_{NaOH}}{m} \cdot 2,82\% \quad (13)$$

Onde V_{NaOH} é o volume de solução alcalina utilizado.

3.2 TEOR DE TRIGLICERÍDEO NOS ÓLEOS UTILIZADOS

Os teores de triglicerídeos nos óleos utilizados foram quantificados indiretamente. As amostras contendo óleo foram transesterificadas pelo método analítico de Hartman e Lago (1973), diluídas em hexano P.A, pureza 98,5%, marca Dinâmica, e analisadas por cromatografia gasosa, método descrito no item 3.5 a seguir.

Da concentração de éster obtida e da estequiometria do processo, obteve-se os triglicerídeos correspondentes. Além de triglicerídeos, o óleo pode conter outras substâncias. O teor de triglicerídeo no óleo, $x_{TG/OL}$ (g/g), foi calculado pela Equação 14, abaixo.

$$x_{TG/OL} = \frac{m_{TG}}{m_{OL}} \quad (14)$$

Sendo m_{TG} é a massa de triglicerídeo obtida por cromatografia gasosa e m_{OL} a massa do óleo transesterificado (aproximadamente 0,500 g).

3.3 MASSA MOLAR DO ÓLEO

A massa molar média do óleo foi calculada usando uma média ponderada das massas molares dos ácidos graxos que o compõe, Equação 15. O peso de cada ácido na Equação é sua percentagem na composição, que foi determinada transesterificando-se o óleo, pelo método de Hartman e Lago (1983), e analisando por cromatografia gasosa.

$$MM_{OLEO} = 3 \cdot \left(\sum_i x_i (MM_i - MM_H) \right) + [(MM_{glicerol} - 3 \cdot MM_{OH})] \quad 15$$

Onde MM indica massa molar; o índice i indica os ácidos graxos individuais; e os índices H e OH o elemento químico hidrogênio e o radical hidroxila, respectivamente.

3.4 CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES DE BIODIESEL

As concentrações de ésteres nas unidades de mol/L (C_E) e m/m (x_E) foram obtidas por cromatografia gasosa e calculadas pelas Equação 16 e 17. Usou-se um método adaptado da Norma EN14103:2001. O método de análise foi o de padronização interna, onde uma solução de heptadecanoato de metila, marca Sigma-Aldrich ($\geq 99,0\%$), em heptano, marca Dinâmica, foi usada como padrão interno. Preparou-se uma solução pesando 30,0 mg aproximadamente de amostra de biodiesel e diluindo em 10,0 mL de heptano. Injetou-se 1,0 μ L desta solução junto com 1,0 μ L da solução de padrão interno. As áreas obtidas foram usadas nas Equações 16 e 17.

$$C_E = \frac{\sum_i A_i}{A_{PI}} \times \frac{C'_{PI} \cdot V_{PI}}{V_{solução}} \quad (16)$$

$$x_E = \frac{\sum_i A_i}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI} \cdot V_{PI}}{m} \quad (17)$$

Onde

$\sum_i A_i$ é a área total dos picos dos ésteres, exceto o heptadecanoato de metila;

A_{PI} é a área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

C_{PI} é a concentração, em mg/mL, da solução do heptadecanoato de metila.

C'_{PI} é a concentração, em mol/L, da solução do heptadecanoato de metila.

V_{PI} é o volume, em mililitros, da solução do heptadecanoato de metila.

m é a massa, em miligramas, da amostra (biodiesel).

$V_{solução}$ é o volume da mistura das soluções da amostra e do padrão interno.

3.5 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Todas as análises de amostras de ésteres por cromatografia gasosa foram realizadas usando método de padronização interna com heptadecanoato de metila, marca Sigma-Aldrich ($\geq 99,0\%$), em hexano como padrão interno. Usou-se dois cromatógrafos: um da marca CG-Master e outro da marca Shimadzu. Em todos os casos se utilizou coluna capilar de sílica fundida contendo um filme com $0,25 \mu\text{m}$ de polietilenoglicol (Carbowax 20 M), com 30 m de comprimento e 0,54 mm de diâmetro. Gás hidrogênio (5mL/min) foi utilizado como fase móvel, razão de split de 1/20, em todas as análises.

A programação do forno foi isotérmica em algumas análises, com as seguintes condições de operação: temperatura do forno: 180°C ; temperatura do detector: 230°C e temperatura do vaporizador: 200°C ; e variável em outras. A temperatura do detector foi de 230°C e a do vaporizador, 200°C em todos os casos.

3.6 ANÁLISE DO GLICEROL FORMADO NA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Em alguns experimentos, o glicerol formado foi analisado por análise gravimétrica. Após a separação de fases por centrifugação, as fases glicerina foram pesadas e deixadas na estufa, à temperatura de 80 °C, por vinte e quatro horas. Em seguida, foram novamente pesadas.

Em outras análises, a concentração de glicerina foi determinada por cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE) usando o método de cálculo de padronização externa. Para isso, alíquotas (30 mg) foram retiradas da mistura reacional, nos mesmos tempos das amostras usadas para quantificação dos ésteres, diluídas em 25,0 mL de água destilada, filtradas com filtro de náilon 0,25 µm e injetadas em um cromatógrafo da marca Gilson com detector de índice de refração e válvula de injeção manual, marca Rheodyne, com um volume de amostra de 20 µL. A fase móvel foi acetonitrila / água 75:25 com vazão de 1 mL/min, a fase estacionária utilizada foi Prevail Carbohydrate ES, tendo 250 mm de comprimento, 4,2 mm de diâmetro e 5 µm de tamanho de partícula. O tempo de análise de 8 minutos e a temperatura de 25 °C. O Apêndice A dispõe a curva analítica elaborada para quantificação do glicerol.

3.7 TAMANHO DAS GOTAS DE ÁLCOOL

O tamanho das gotas de álcool foi determinado por técnica visual fotográfica com captura de imagem digital, usando uma câmera Canon EOS D60 e análise e processamento digital das imagens utilizando o software ImageJ®. Aproximadamente 40-50 gotas de cada processo foram escolhidas aleatoriamente e medidas digitalmente e usadas para obtenção do diâmetro médio de Sauter, d_{32} , segundo a Equação 18.

$$d_{32} = \sum_{i=1}^N d_i^3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N d_i^2 \right)^{-1} \quad (18)$$

d_i é o diâmetro individual de cada gota. A área específica foi calculada por:

$$a = \frac{6\varphi}{d_{32}} \quad (19)$$

Onde φ é a fração de volume da fase dispersa álcool.

3.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS TRIGLICERÍDEO-ÓLEO/ÁLCOOL

Os processos foram operados em reator batelada de vidro encamisado com capacidade de 1,5 litros. As condições de operação para os todos os sistemas foram: temperatura (T) de 60 °C; pressão atmosférica; velocidade de agitação (N) de 600 rpm; e proporção molar álcool:óleo (RA:O) de 6:1.

O óleo refinado (soja ou girassol), obtidos nos comércios locais do Recife e álcool (etanol, pureza 99,5%, ou metanol, pureza 99,8%; ambos da marca Dinâmica) foram adicionados no reator e operados conforme as condições especificadas anteriormente. Amostras de 2,0 g da fase álcool foram coletadas em intervalos de tempos definidos. Após 50 minutos, coletou-se amostras de 2,0 g de ambas as fases para obtenção dos valores experimentais dos coeficientes de partição entre as fases álcool e óleo.

As amostras coletadas foram transesterificadas pelo método analítico de Hartman e Lago (1973), diluídas em hexano P.A, pureza 98,5%, marca Dinâmica, e analisadas por cromatografia gasosa. O cromatógrafo utilizado foi o CG-Master e a programação do forno foi isotérmica.

3.9 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS NÃO REATIVOS GLICEROL-BIODIESEL/GLICERINA

O biodiesel utilizado foi produzido em um reator em batelada operando por 50 minutos conforme as especificações: T = 60 °C; N = 600 rpm; RA:O = 6:1; Concentração do catalisador (NaOH) = 0,5% m/m em relação à massa do óleo ; pressão atmosférica. A Figura 6 mostra uma fotografia e um esquema da estrutura utilizada. Óleo de soja refinado foi obtido no comércio local (Recife, Pernambuco). Os álcoois utilizados foram ambos da marca Dinâmica e apresentaram pureza de 99,5% (etanol) e 99,8% (metanol). O catalisador utilizado foi hidróxido de sódio (NaOH), marca Dinâmica, pureza 97%, na proporção de 0,5% (m/m) em relação à massa do óleo.

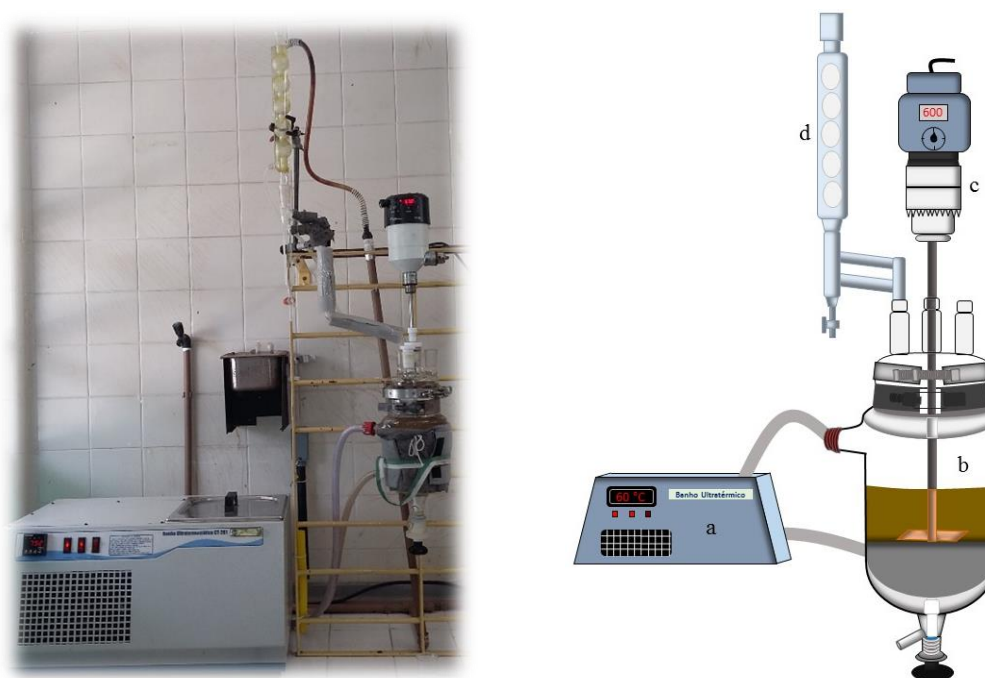
Ao término da operação, o excesso de álcool foi destilado aumentando-se a temperatura e as misturas finais foram decantadas por vinte e quatro horas para separação total. Então, os biodieseis foram lavados três vezes com água saturada com cloreto de sódio e, ao final, tiveram seus valores de pH corrigidos com uma solução aquosa de 1% em massa de ácido sulfúrico.

Sua pureza foi determinada por cromatografia gasosa usando o cromatógrafo CG-Master com programação do forno variável: iniciou-se com 70 °C durante 1 minuto; subindo 10 °C/min até 175 °C, permanecendo nesta temperatura por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 190 °C, permanecendo por 2 minutos

Para determinação da curva de separação, os biodieseis obtidos foram misturados com glicerol P.A. (marca Dinâmica, pureza 99,5%) em concentrações conhecidas de biodiesel/glicerol (g/g) e agitadas por 30 minutos no reator em batelada com configuração descrita acima. Em seguida, as misturas foram transferidas para funil de decantação. A cada 1 minuto se coletou e pesou o glicerol que se separou da fase orgânica.

O teor de glicerol residual nos biodieseis foi quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As análises foram feitas em um equipamento da marca Gilson com detector de índice de refração, utilizando como fase móvel: acetonitrila / água deionizada 75:25 (v/v), fase estacionária: Prevail Carbohydrate ES na temperatura de 25 °C. Tempo de análise foi de 8 minutos.

Figura 6 - Estrutura utilizada para operação



Fonte: O Autor (2016).

(a) banho termostático; (b) reator de vidro encamisado; (c) agitador mecânico; (d) condensador para recuperação do álcool. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C.

3.10 CINÉTICA PSEUDO-HOMOGENÊA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel foi produzido com as mesmas condições de operação declaradas no item anterior. As massas utilizadas nos processos foram 600 g e 150 g - óleo e metanol; 600 g e 190 g - óleo e etanol, respectivamente. O óleo foi, inicialmente, adicionado e aquecido dentro do reator até atingir a temperatura de 60°C. A solução de alcóxido foi preparada à parte, adicionando-se o catalisador ao álcool, que também foi pré-aquecido. Tendo o óleo atingido a temperatura determinada, adicionou-se a solução de alcóxido ao óleo e iniciou-se a cronometragem.

Amostras de 5 mL foram retiradas do reator nos tempos 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 minutos com auxílio de uma pipeta volumétrica. Essas amostras foram neutralizadas com 2,0 mL de solução aquosa de ácido clorídrico, concentração 0,015 mol/L, lavadas com 10,0 mL de água destilada saturada com cloreto de sódio e deixadas em funis de decantação até completa separação de fases. Os tempos de decantação foram de 60 minutos para as amostras com metanol e 24 horas com etanol. Após a separação de fases, cada amostra foi lavada outras duas vezes com água saturada com cloreto de sódio, em seguida diluídas em hexano e analisadas por cromatografia gasosa. O equipamento utilizado, bem como as condições de análises, foram os mesmos das análises reportadas no item anterior. As análises de glicerol foram realizadas por cromatografia líquida de alto desempenho com as condições de análises conforme o item 3.6.

3.11 CINÉTICA DOS ÉSTERES GRAXOS INDIVIDUAIS

Operou-se os processos em um reator batelada de vidro encamisado com capacidade de 1,0 litro hermeticamente fechado com pressão interna de 5 bar, utilizando gás nitrogênio. O uso da pressão de 5 bar se fez necessário devido o amostrador automático do reator.

As temperaturas (T) de operação foram 60, 65, 70 e 75 °C, e velocidade de agitação (N) de 600 rpm, mantida constante ao longo do processo. O óleo de soja, adquirido no comércio local de Porto, Portugal, foi adicionado ao reator e aquecido até à temperatura determinada. O alcóxido foi preparado separadamente adicionando o catalisador hidróxido de sódio (marca Labsolve, pureza 97%), concentração 0,5% (m/m) em relação à massa do óleo, ao álcool etanol (marca CHEM-LAB, 99,5%) ou metanol (marca CHEM-LAB, 99,8%) e aquecendo a mistura

em uma manta aquecedora sob baixa agitação e mantendo-se o controle da temperatura com um termômetro digital. A razão molar álcool:óleo (RA:O) usada foi de 6:1.

Tendo o óleo atingido a temperatura, a solução alcóxido foi adicionada ao reator e iniciou-se a cronometragem. Nos tempos de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 minutos, amostras de 5,0 mL foram retiradas do reator e centrifugadas, por 25 minutos com velocidade de rotação de 3×10^3 rpm, em uma centrífuga marca Sigma, Modelo Sigma 203. Em seguida, as fases orgânicas foram recolhidas e lavadas com 10,0 mL de água destilada resfriada saturada com cloreto de sódio e centrifugadas novamente para separação de fases. Esse processo foi repetido duas vezes. Em seguida, as fases orgânicas de cada amostra e diluídas em n-heptano (99%, marca CHEM-LAB), 30,00 mg/10 mL, para serem analisadas por cromatografia gasosa.

As análises do teor de ésteres por cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo a gás, marca Shimadzu. As condições de análises foram aquelas expostas no item 3.5. A programação do forno foi de 110 °C durante 1 minuto; subindo 7 °C/min até 175 °C, permanecendo nesta temperatura por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 2100 °C, permanecendo por 2 minutos. A temperatura do detector foi de 230 °C e a do vaporizador, 200 °C. O glicerol formado foi determinado por análise gravimétrica segundo descrito no item 3.6.

3.12 CINÉTICA HETEROGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

O óleo foi obtido no comercio na cidade do Porto, Portugal. Pesou-se aproximadamente 426 g de óleo de soja e adicionou-se ao reator batelada, onde foi aquecido até a temperatura de 25 °C, 40 °C ou 60 °C. A quantidade de álcool utilizada foi na proporção de 1:6 mol óleo:álcool. Foi usado hidróxido de sódio dissolvido no álcool como catalisador na concentração 0,5 g/100 g em relação à massa do óleo. A velocidade de agitação variou de 200, 400 ou 600 rpm e o tempo de reação de 60 min.

Amostras de 5 mL foram retiradas nos tempos de operação 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 minutos e lavadas com água saturada resfriada com cloreto de sódio, centrifugadas e as fases orgânicas, compostas de biodiesel e glicerídeos não reagidos, analisadas por cromatografia gasosa. Ao todo, foram realizados 18 experimentos, 9 utilizando etanol e 9 utilizando metanol. As condições cromatográficas foram as mesmas do item anterior.

4 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS

Com bases em evidências experimentais relacionadas à dinâmica do processo, incluindo etapas de reação química, transferência de massa e equilíbrio de partição entre fases líquidas envolvidas, modelos matemáticos são elaborados a fim de descrever o comportamento cinético do processo.

4.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS NÃO REATIVOS

Considerando a ocorrência das diferentes fases líquidas durante os processos reativos de alcoólise foram avaliadas as suas interações referentes aos componentes, focando-se sobre os efeitos de transferência de massa e das distribuições destacando-se óleo-álcool, biodiesel-glicerina.

4.1.1 Sistema óleo/álcool

O sistema formado pelas fases, parcialmente miscíveis, em equilíbrio: uma rica em álcool, onde se encontra dissolvido o catalisador e outra rica em triglicerídeos, foi considerado em alguns trabalhos como pseudo-homogêneo, justificado pela agitação vigorosa e efeitos de temperatura (LIKOZAR e LEVEC, 2014a; 2014b; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; YUSUFF *et al.*, 2014). No entanto, constatações com base nas evoluções operacionais do processo evidenciam que se trata de um processo heterogêneo envolvendo transferência de massa, reação química e etapas de separação. Isso já foi corroborado de forma qualitativa em vários trabalhos (ALPTEKIN *et al.*, 2014; FREEDMAN *et al.*, 1986)

Vários modelos cinéticos foram propostos e investigados a fim de descrever as contribuições dos efeitos de transferência de massa e da cinética da reação (LIKOZAR e LEVEC, 2014a; 2014b; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; SILVA *et al.*, 2018; YUSUFF *et al.*, 2014) porém pouco se tem estudado sobre a transferência de massa em sistema não reativo.

O conhecimento do comportamento destes sistemas, no entanto, é muito importante para o processo reativo, pois a transferência de massa é um fator que influencia diretamente sobre seu rendimento, haja visto que atua fornecendo um dos reagentes no início da reação e na posterior purificação dos produtos (ATADASHI *et al.*, 2011).

Na transesterificação, destaca-se as seguintes etapas iniciais de transferência de massa entre o triglicerídeo e o álcool: 1) transferência de massa dos triglicerídeos (TG) da fase óleo (OL) para a interface (I) da fase álcool (A), componente utilizado em excesso; 2) dissolução dos triglicerídeos nessa interface; 3) transferência de massa dessa interface para o seio da fase álcool (Figura 7).

A partir da elaboração de balanços de massa para quantificar as evoluções das concentrações dos componentes envolvidos, escreve-se a Equação 20, que descreve as taxas de transferência de massa e de acúmulo dos triglicerídeos na fase álcool.

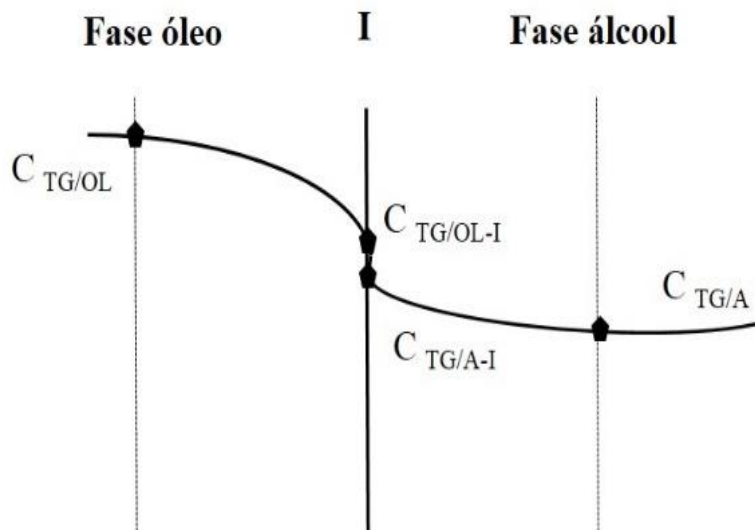
$$a_{OL/A}k_{TG/A}(C_{TG/A-I} - C_{TG/A}) = \frac{dC_{TG/A}}{dt} \quad (20)$$

Em que, C indica concentração em g/g; a indica área interfacial específica (m^{-1}); k , coeficiente de transferência de massa ($m.s^{-1}$).

Admitindo que não há resistência à transferência de massa dos triglicerídeos na fase óleo e que os triglicerídeos se distribuem entre as fases óleo e álcool com coeficiente de distribuição entre fases α , a seguinte aproximação é feita:

$$C_{TG/A-I} = \frac{C_{TG/OL-I}}{\alpha_{TG}} \approx \frac{C_{TG/OL}}{\alpha_{TG}} \quad (21)$$

Figura 7 - Esquema das etapas de transferência de massa de triglicerídeos entre as fases óleo e álcool

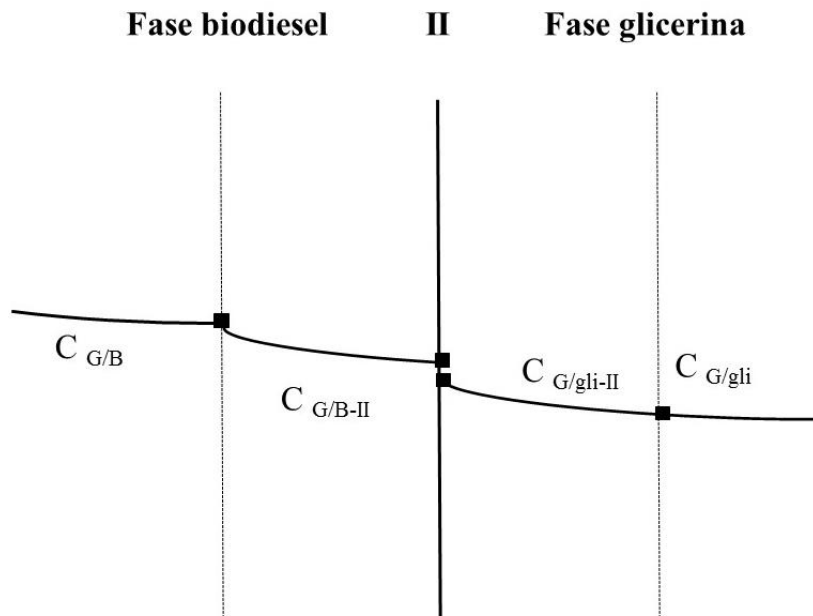


Fonte: O Autor (2016)

4.1.2 Sistema glicerol – biodiesel/glicerina

A fenomenologia do processo de transesterificação alcalina para produção de biodiesel indica que a separação do glicerol da fase biodiesel ocorre de acordo com as etapas: transferência do glicerol (G) da fase biodiesel (B) para a interface biodiesel-glicerina (II); 2) liberação do glicerol na interface biodiesel-glicerina; 3) transferência do glicerol para o seio da fase glicerina (gli) (Figura 8).

Figura 8 - Esquema das etapas de transferência de massa do glicerol entre as fases biodiesel e glicerina



Fonte: O Autor (2016).

A partir da elaboração dos balanços de massa, em termos de taxas mássicas, para quantificar a evolução de concentração de glicerol que se separa da fase biodiesel, escreve-se a Equação 22.

$$a_{B/w}k_{G/B}(C_{G/B} - C_{G/B-II}) = -\frac{dC_{G/B}}{dt} \quad (22)$$

Na prática, a seguinte aproximação pode ser feita:

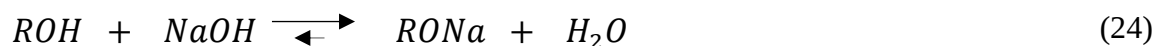
$$C_{G/B-II} = \alpha_G C_{G/gli-II} \approx \alpha_G C_{G/gli} \quad (23)$$

4.2 CINÉTICA PSEUDO-HOMOGENEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

Embora a miscibilidade parcial entre o álcool e óleo indiquem que o processo se inicia como heterogêneo, vários estudos têm reportado que condições de agitação (acima de 600 rpm) e temperatura (acima de 50°C) adequadas minimizam as resistências à transferência de massa (LIKOZAR e LEVEC, 2014a; 2014b; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2014; SATYAVATHI *et al.*, 2015).

No caso do etanol, devido sua maior miscibilidade com o óleo, relata-se que o sistema, sob condições determinadas, inicia-se como homogêneo. Para o metanol, entretanto, o sistema se inicia heterogêneo, porém com o prosseguimento da reação, os intermediários produzidos atuam como surfactantes entre óleo e álcool e o sistema passa, então, a se comportar como pseudo-homogêneo (BOOCOCH *et al.*, 1998; VICENTE *et al.*, 2005).

A adição de álcool, em excesso, favorece as reações diretas (DOELL *et al.*, 2008). De fato, o princípio de Le Chatelier prenuncia que neste caso as reações diretas serão muito mais significativas que as inversas e a lei de velocidade pode ser aproximada como irreversível, Equações 24-27.



As taxas de consumo de acilgliceróis e formação de glicerol são, então, escritas como:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{RONa} C_{TG} \quad (28)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 C_{RONa} C_{TG} - k_2 C_{RONa} C_{DG} \quad (29)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 C_{RONa} C_{DG} - k_3 C_{RONa} C_{MG} \quad (30)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_{RONa} C_{MG} \quad (31)$$

A literatura tem reportado valores de mesma ordem de grandeza para as constantes cinéticas: k_1 , k_2 e k_3 , indicando que $k' \approx k_1 \approx k_2 \approx k_3$ é uma aproximação coerente (ROY *et al.*, 2014; YUSUFF *et al.*, 2014, WENZEL *et al.*, 2006).

Como há álcool em excesso, o equilíbrio álcool (ROH) - alcóxido (RONa) está muito deslocado para a direita, de forma que a velocidade de formação do alcóxido é muito maior que a de consumo ($k_1 C_{ROH} C_{NaOH} \gg k_{-1} C_{RONa} C_{H_2O} + k'(C_{TG} + C_{DG} + C_{MG})$). Vale ressaltar também que se apenas a reação de transesterificação ocorre, a concentração de catalisador (NaOH) permanece constante. Dessa forma, qualquer quantidade de alcóxido consumida na reação com glicerídeos é imediatamente repostada e a concentração de alcóxido permanece aproximadamente constante ao longo de todo o processo.

Pode-se, então, considerar que apenas a concentração de glicerídeos influencia na equação de taxa, reduzindo-se, então, a lei de velocidade a pseudoprimeira ordem, onde $k = k' \cdot C_{RONa}$ é a pseudo constante cinética. Assim, as Equações 28-31 são reescritas como:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k \cdot C_{TG} \quad (32)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k \cdot C_{TG} - k \cdot C_{DG} \quad (33)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k \cdot C_{DG} - k \cdot C_{MG} \quad (34)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k \cdot C_{MG} \quad (35)$$

A integração das Equações 32-35, considerando as condições iniciais $C_{TG} = C_{TG0}$; $C_{DG} = 0$; $C_{MG} = 0$ e $C_G = 0$, fornece:

$$C_{TG} = C_{TG0} \cdot e^{-kt} \quad (36)$$

$$C_{DG} = k \cdot C_{TG0} \cdot t \cdot e^{-kt} \quad (37)$$

$$C_{MG} = k^2 \cdot C_{TG0} \cdot \frac{t^2}{2} \cdot e^{-kt} \quad (38)$$

$$C_G = C_{TG0} \left[1 - e^{-kt} \left(\frac{k^2 t^2}{2} + kt + 1 \right) \right] \quad (39)$$

Essas Equações 36-39 descrevem matematicamente as evoluções das concentrações de tri, di, mono gliceróis e glicerol, respectivamente, com o tempo.

A concentração molar de biodiesel, C_B , pode ser obtida do balanço:

$$C_B = C_{DG} + 2 \cdot C_{MG} + 3 \cdot C_G \quad (40)$$

Substituindo as Equações 36-39 em 40, e rearranjando obtém-se a Equação 41 que descreve a evolução da concentração de biodiesel ao longo do tempo a partir da concentração inicial de triglicerídeo utilizado.

$$C_B = C_{TG0} [3 - e^{-kt} \cdot (3 + 2kt + 0,5k^2 t^2)] \quad (41)$$

A Equação 41 é importante por que permite obter a evolução da concentração de biodiesel ao longo do tempo considerando etapas com formação e consumo de intermediários, porém sem a necessidade de quantificá-los.

4.3 CINÉTICA DOS ÉSTERES GRAXOS INDIVIDUAIS

A modelagem do processo de transesterificação de óleos vegetais visando a produção de biodiesel é formulada com base fenomenológica, construída a partir das evoluções das concentrações dos componentes reagentes e produtos. Neste sentido, são consideradas as presenças das fases líquidas, e os níveis de miscibilidade entre elas, de modo a se identificar o processo como quase homogêneo (pseudo-homogêneo) ou heterogêneo. Deste modo, são formuladas as duas seguintes principais propostas de modelo:

- proposta de modelo matemático com base em equações de balanço de massa dos componentes em operação descontínua (batelada) sob vigorosa agitação, incluindo taxas de reação intrínsecas obtidas a partir do mecanismo químico e consideradas intrínsecas para funcionamento pseudo-homogêneo, em que se admite ocorrência de uma só fase líquida, devido uma boa miscibilidade entre óleo, álcool e biodiesel; aplicação na operação a 600 rpm;

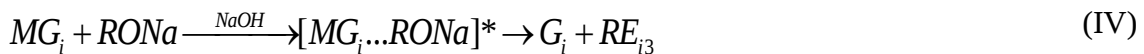
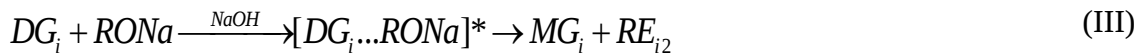
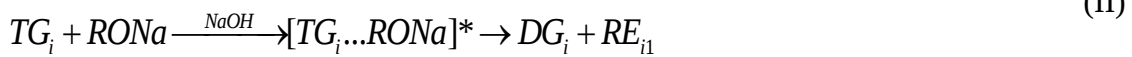
- proposta de modelo matemático com base em equações de balanço de massa dos componentes em operação descontínua (batelada) sob moderada agitação, contendo taxas de reação aparentes, que incluem os efeitos de transferência de massa e reação química, envolvendo funcionamento heterogêneo, em que se admite ocorrência de mais de uma fase líquida, óleo, álcool, biodiesel e glicerina; aplicação em todas as operações, assumindo a taxa de reação intrínseca já determinada no modelo para funcionamento pseudo-homogêneo.

O mecanismo da transesterificação alcalina alquílica do óleo vegetal admitida pseudo-homogênea é descrito como ocorrendo em três etapas consecutivas envolvendo triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), álcool, ésteres e glicerol. Para fins de quantificação do comportamento da cinética experimental do processo utiliza-se o referido mecanismo com base de formulação das expressões das velocidades de reação. Nesta direção, é feita atenção a se obter expressões matemáticas que possam representar os dados experimentais de evolução em termos daquelas concentrações medidas para determinados componentes envolvidos no processo. Na transesterificação avaliada experimentalmente foram medidas com relativa precisão as concentrações iniciais dos triglicerídeos, do álcool, dos ésteres produzidos e do glicerol.

Antes do início da reação, o equilíbrio entre o álcool (ROH) e o catalisador hidróxido de sódio (NaOH) é estabelecido formando o alcóxido de sódio (RONa). Assim, visto que cada triglicerídeo, cuja concentração inicial no óleo é conhecida, propõe-se que o mecanismo posto no esquema a seguir se aplique a cada triglicerídeo (TG_i ; $i = 16:0, 18:1, 18:2, 18:3, LCE$), do qual se formam três ésteres (RE_{ij} , $j = 1, 2, 3$). Na primeira etapa, o alcóxido reage com o um triglicerídeo (TG_i) para formar um diglicerídeo (DG_i) e um éster monoalquílico (RE_{i1}). O diglicerídeo (DG_i) formado reage, então, com outra molécula do alcóxido, formando outro éster monoalquílico (RE_{i2}) e o monoglicerídeo (MG_i), que reagirá com o alcóxido e formará outra molécula de éster monoalquílico (RE_{i3}) e um glicerol (G_i). De um modo geral tem-se que $TG + 3A \rightleftharpoons B + G$, considerando que,

$$TG = \sum_{i=1}^i TG_i, \quad B = \sum_{i=1}^i \sum_{j=1}^3 RE_{ij}, \quad G = \sum_{i=1}^i G_i$$

Em detalhes tem-se que,



As interações com RNa formam os complexos que se formam e são transformados rapidamente, existindo em baixas concentrações, tal que $[TG_i \dots RNa]^* + [DG_i \dots RNa]^* + [MG_i \dots RNa]^* = C_{Bi}^* \approx 0$.

Para formulação do modelo, de acordo com a primeira proposta, aplicada ao sistema em funcionamento pseudo-homogêneo, as seguintes hipóteses são admitidas:

a) as etapas de formação dos ésteres têm seus equilíbrios deslocados para as suas produções; neste caso, o excesso de álcool usado e a separação do glicerol como fase líquida imiscível, admite se escrever a expressão da velocidade de reação em termos apenas das etapas de reações diretas;

b) as taxas de produção dos ésteres do biodiesel, a partir do mesmo triglicerídeo, estão postas com as constantes cinéticas aproximadamente iguais $k_i \approx k_{i1} \approx k_{i2} \approx k_{i3}$.

c) o álcool (ROH) interage com o hidróxido de sódio ($NaOH$) previamente, formando o alcóxido (RNa), que durante o processo se divide como complexo precursor ligado aos ésteres em formação (RE_i), e o alcóxido restante (RNa). Assim, o catalisador se distribui deste modo $NaOH_0 = NaOH + C_{Bi}^*$ e como $C_{Bi}^* \rightarrow 0$, $NaOH_0 \approx NaOH$.

O balanço de massa envolvendo os componentes ($i = 16:0, 18:1, 18:2, 18:3, LCE$) do processo é elaborado para cada componente como:

$$C_{TGi0} + C_{A0} = [C_{TG_i} + C_{DG_i} + C_{MG_i}] + C_A + C_{G_i} + (C_{Ei1} + C_{Ei2} + C_{Ei3}) \quad (42)$$

Considerando a presença do álcool em excesso e a denominação de biodiesel (B) para a mistura de ésteres: $C_{A0} - C_A \approx C_{A0}$, $C_{Bi} = C_{Ei1} + C_{Ei2} + C_{Ei3}$, é possível quantificar os teores dos

acilglicerois ($C_{ACi} = C_{TGi} + C_{DGi} + C_{MGi}$) em função das concentrações medidas, o balanço se expressando por $C_{ACi} = [(C_{TG0i} + C_{A0}) - (C_{Gi} + C_{Bi})]$

Assim, tem-se as taxas de formação dos ésteres de um mesmo triglicerídeo como:

$$r_{ERi1} = k_{1i} C_{TGi} C_{RONaNaOH0} = k_{1i} C_{TGi} \quad (43)$$

$$r_{ERi2} = k_{2i} C_{DGi} C_{RONaNaOH0} = k_{2i} C_{DGi} \quad (44)$$

$$r_{ERi3} = k_{3i} C_{MGi} C_{RONaNaOH0} = k_{3i} C_{MGi} \quad (45)$$

Em que $k_{1i} = k_{2i} = k_{3i} = k_i = k_i C_{RONaNaOH0}$. Deste modo, está indicada a taxa de formação da parcela do biodiesel produzido deste triglicerídeo: $r_{Bi} = r_{ERi1} + r_{ERi2} + r_{ERi3}$. A equação do balanço de massa em relação ao biodiesel formado na operação em batelada se formula da seguinte maneira: $\frac{dC_{Bi}}{dt} = r_{Bi}$; $\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_i C_{ACi}$, seguindo-se que:

$$\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_i (C_{TGi} + C_{DGi} + C_{MGi}) \quad (46)$$

$$\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_i [(C_{TG0i} + C_{A0}) - (C_{Gi} + C_{Bi})] \quad (47)$$

A presente equação de balanço se aplica a cada triglicerídeo e aos seus metil-ésteres, visto que são conhecidas as variáveis $C_{TG0i}, C_{A0}, C_{Gi}, C_{Bi}$. O ajuste da citada equação permite o cálculo da constante de velocidade k_i ($k_{1i} = k_{2i} = k_{3i} = k_i$) para cada biodiesel produzido a partir de seu correspondente triglicerídeo.

Conhecido o valor desta constante de velocidade é possível proceder a predição do comportamento cinético (simulação) dos outros componentes do processo, representados para cada triglicerídeo. Os balanços de massa para cada um dos componentes podem ser formulados a seguir:

$$\frac{dC_{TGi}}{dt} = r_{Ei1} \quad (48)$$

$$\frac{dC_{TGi}}{dt} = -k_i C_{TGi} \quad (49)$$

$$\frac{dC_{DGi}}{dt} = r_{Ei1} - r_{Ei2} \quad (50)$$

$$\frac{dC_{DGi}}{dt} = k_i C_{TGi} - k_i C_{DGi} \quad (51)$$

$$\frac{dC_{DGi}}{dt} = r_{Ei1} - r_{Ei2} \quad (52)$$

$$\frac{dC_{DGi}}{dt} = k_i C_{TGi} - k_i C_{DGi} \quad (53)$$

$$\frac{dC_{MGi}}{dt} = r_{Ei2} - r_{Ei3} \quad (54)$$

$$\frac{dC_{MGi}}{dt} = k_i C_{DG_i} - k_i C_{MGi} \quad (55)$$

Os ésteres mono alquílicos obtidos ao longo do processo, e que compõe o biodiesel (B), são derivados dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal usado como matéria-prima ($i = 16:0, 18:1, 18:2, 18:3, LCE$). Dessa forma, o biodiesel de soja é formado principalmente por: palmitato de metila (ou de etila) (16: 0), derivado do ácido palmítico; oleato de metila (ou de etila) (18: 1), derivado do ácido oleico; e linoleato de metila (ou de etila) (18: 2), derivado do ácido linoleico. Os demais ésteres, de baixas concentrações, que compõe o biodiesel podem ser reunidos em um conjunto representado por LCE .

Considerando, então, $C_{Bi} = C_{B16:0} + C_{B18:1} + C_{B18:2} + C_{B18:3} + C_{BLCE}$, as Equações 56-60 abaixo representam as evoluções cinéticas das concentrações dos ésteres individuais durante o processo e assumindo-se $k_{i,j} \approx k_i$, tem-se:

$$\frac{dC_{B16:0}}{dt} = k_{16:0} [(C_{TG16:0_0} + C_{ROH_0}) - (C_{G16:0} + C_{B16:0})] \quad (56)$$

$$\frac{dC_{B18:1}}{dt} = k_{18:1} [(C_{TG18:1_0} + C_{ROH_0}) - (C_{G18:1} + C_{B18:1})] \quad (57)$$

$$\frac{dC_{B18:2}}{dt} = k_{18:2} [(C_{TG18:2_0} + C_{ROH_0}) - (C_{G18:2} + C_{B18:2})] \quad (58)$$

$$\frac{dC_{B18:3}}{dt} = k_{18:3} [(C_{TG18:3_0} + C_{ROH_0}) - (C_{G18:3} + C_{B18:3})] \quad (59)$$

$$\frac{dC_{BLCE}}{dt} = k_{LCE} [(C_{TGLCE_0} + C_{ROH_0}) - (C_{GLCE} + C_{BLCE})] \quad (60)$$

Para resolução dessas equações, utilizou-se o software gPROMS (General Process Modelling System, versão 4.2.0), tendo-se que em $t = 0$, $C_i = 0$ e $C_{TG_i}^0 = C_{TG0} \times p_i$, sendo C_{TG0} a concentração inicial de triglicerídeo e p_i a percentagem de cada ácido graxo individual (i) presente no óleo utilizado. Os valores dos parâmetros cinéticos, k_i , foram obtidos a partir do ajuste dos dados calculados e experimentais, usando uma otimização numérica associada ao método de resolução.

A partir dos valores obtidos para as constantes cinéticas em processos realizados em diferentes temperaturas, pode-se, através da Equação de Arrhenius abaixo, Equação 12, obter valores de energia de ativação, E_a , e de fator pré-exponencial, k_0 , para os ésteres graxos individuais que compõem o biodiesel.

4.4 CINÉTICA HETEROGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

O processo heterogêneo de produção do biodiesel é caracterizado por etapas físicas e químicas qualificadas como:

- Etapas físicas;

Para os triglicerídeos: 1) transferência de massa dos triglicerídeos da fase óleo para a interface da fase álcool, componente utilizado em excesso; 2) dissolução dos triglicerídeos nesta interface; 3) transferência de massa desta interface para o seio da fase álcool.

Para o glicerol – 1) transferência de massa da fase biodiesel para a interface biodiesel-glicerina; 2) liberação do glicerol na interface biodiesel-glicerina; 3) transferência de massa do glicerol para o seio da fase glicerina).

- Etapas químicas;

Formação do alcóxido álcool-catalisador; interação do alcóxido com o triglicerídeo; formação do primeiro éster do biodiesel e do diglicerídeo; interação do alcóxido com o diglicerídeo; formação do segundo éster do biodiesel e do monoglicerídeo; interação do alcóxido com o monoglicerídeo; formação do terceiro éster do biodiesel e do glicerol; recuperação do catalisador.

Um diagrama esquemático que ilustra a evolução do processo de transesterificação de oleaginosas para produção de biodiesel é mostrado na Figura 9. Os detalhamentos das etapas físicas e químicas permitem a formulação da Figura 10 representando os fenômenos de transferência de massa e dissolução/repartição, e reação.

Figura 9 - Esquema do processo de transesterificação de óleo em biodiesel

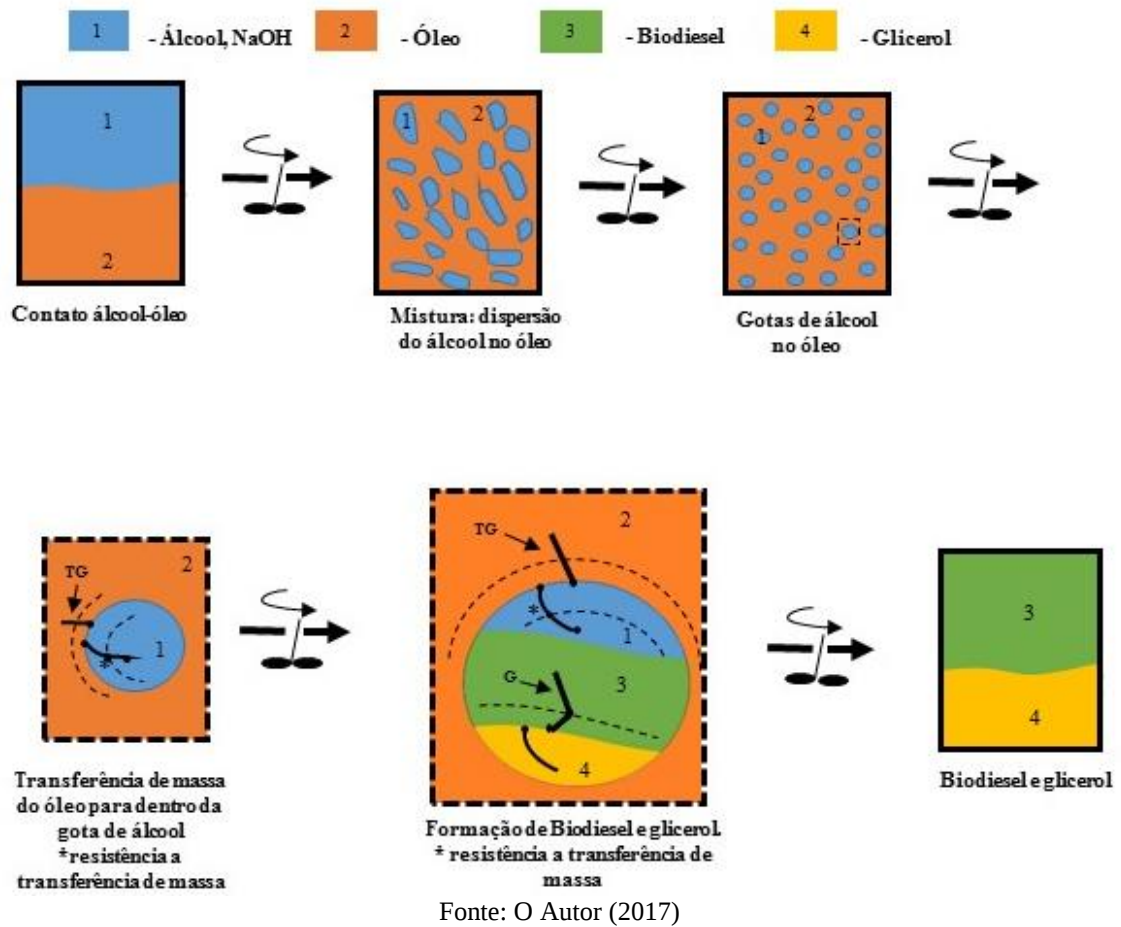
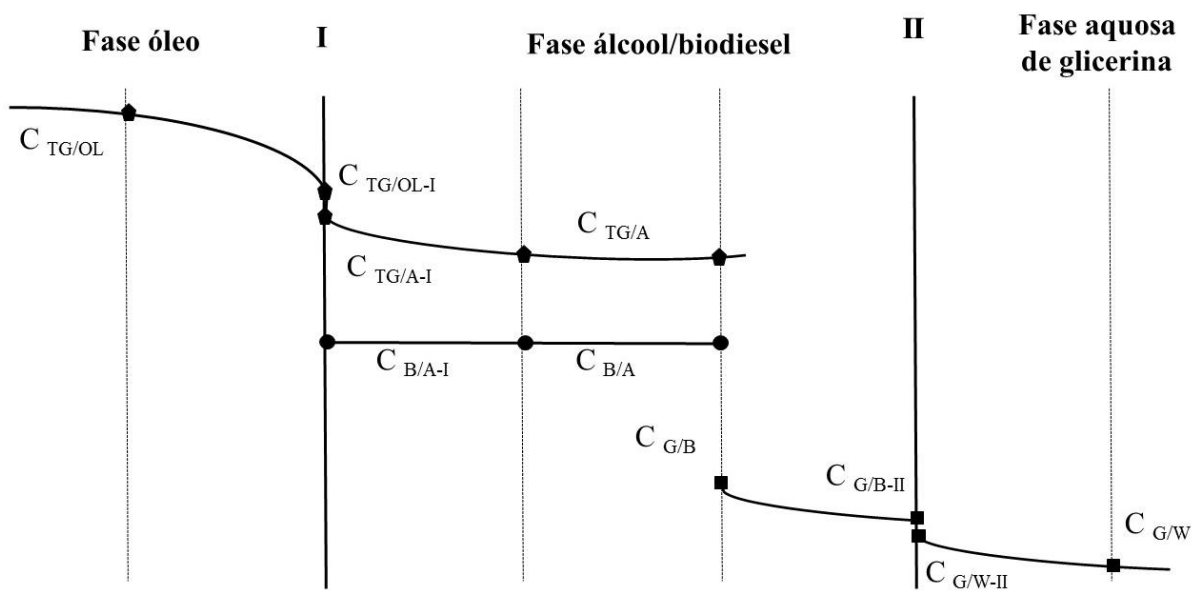


Figura 10 - Esquema dos perfis de concentração dos componentes do processo de produção de biodiesel e glicerol.



Em que C representa a concentração em mol/L; os índices TG, B e G denotam as espécies químicas triglicerídeos, biodiesel e glicerol, nessa ordem; OL, A e W indicam as fases óleo, álcool e glicerol, respectivamente; I e II são as interfaces óleo-álcool e biodiesel-glicerina.

As etapas de transferência de massa para o triglicerídeo e glicerol são expressas em termos de taxas molares como:

- para o contato entre as fases óleo e alcoólica,
- a) transferência de massa do triglicerídeo (TG) na fase óleo,

$$N_{TG/OL} = a_{OL/A} k_{TG/OL} (C_{TG/OL} - C_{TG/OL-I}) \quad (61)$$

- b) dissolução do triglicerídeo na fase álcool,

$$C_{TG/OL-I} = \alpha_{TG} C_{TG/A-I} \quad (62)$$

- c) transferência de massa do triglicerídeo na fase álcool,

$$N_{TG/A} = a_{OL/A} k_{TG/A} (C_{TG/A-I} - C_{TG/A}) \quad (63)$$

- para a separação do glicerol da fase álcool-biodiesel,

- d) transferência de massa do glicerol na fase biodiesel/álcool,

$$N_{G/A} = a_{A/W} k_{G/A} (C_{G/A} - C_{G/A-I}) \quad (64)$$

- e) repartição do glicerol entre a fase biodiesel e a fase aquosa (glicerina),

$$C_{G/B-I} = \alpha_G C_{G/W-I} \quad (65)$$

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

$$N_{G/W} = a_{A/W} k_{G/W} (C_{G/W-I} - C_{G/W}) \quad (66)$$

O mecanismo de reação para produção de biodiesel por transesterificação tem sido relatado como ocorrendo em etapas reversíveis com a formação e consumo de triglicerídeo, biodiesel e de glicerol, além de intermediários (Equações 24-27). No entanto, uso do álcool em excesso desloca as reações no sentido de favorecer a formação de produtos. Dessa forma, as reações inversas podem ser desconsideradas na formulação do modelo cinético matemático (PISARELLO *et al.*, 2018; YE, TU e SHA, 2010).

O biodiesel (B) formado pela mistura de ésteres tem concentração expressa por $C_B = (C_{E1} + C_{E2} + C_{E3})$ (mol/L), e sua taxa de formação é dada pela Equação 67, abaixo.

$$r_B = kC_{RONa}(C_{TG/A} + C_{DG/A} + C_{MG/A}) \quad (67)$$

Onde $C_{TG/A}$, $C_{DG/A}$ e $C_{MG/A}$ simbolizam as concentrações de tri, di e monoglicerídeos na fase álcool, A. Durante o processo, a concentração do alcóxido se divide entre os compostos intermediários obtidos e o alcóxido residual, $C_{RONa0} = C_{RONa} + C_{E1} + C_{E2} + C_{E3} = C_{RONa} + C_B$. Dessa forma, escreve-se,

a) taxa de formação de biodiesel, aplicar em todas as equações para compatibilizar o modelo ($C_{RONa0} - C_{B^*}$) $\approx C_{RONa0}$, $C_{B^*} \rightarrow 0$

$$r_B = k'[(C_{ROH0} + C_{TG0}) - (C_B + C_G)] \quad (68)$$

Onde $k' = kC_{RONa0}$.

b) taxa de consumo de triglicerídeo,

$$r_B = k(C_{RONa0} - C_B)C_{TG} \quad (69)$$

c) taxa de formação de glicerol,

$$r_G = k(C_{RONa0} - C_B)[(C_{ROH0} + C_{TG0}) - (C_B + C_G)] \quad (70)$$

A etapa de reação, formando di, monoglicerídeos e glicerol, inicia-se a partir do instante em que ocorre a dissolução do triglicerídeo na fase álcool.

Balanços de massas do processo em batelada são formulados para quantificar as evoluções de concentração dos componentes envolvidos no processo heterogêneo de transesterificação. Assim, tem-se em termos das taxas molares (TM):

$$TM|_{TG} - TM|_{TG/R} = TM|_{TG/Ac}. \quad (71)$$

Sendo $TM|_{TG}$, $TM|_{TG/R}$ e $TM|_{TG/Ac}$, as taxas molares de transferência de massa, de reação de consumo e de acumulação.

Formulando a Equação 71 para o triglicerídeo na fase álcool, obtém-se:

$$a_{OL/A} k_{TG/A} (C_{TG/A-I} - C_{TG/A}) - k_1 (C_{RONa0} - C_B) C_{TG/A} = \frac{dC_{TG/A}}{dt} \quad (72)$$

Tendo como condições iniciais, $t = 0$, $C_{TG/A} = C_{TG0}$. A avaliação do fenômeno de transferência de massa do triglicerídeo para a fase álcool permite fazer as seguintes hipóteses:

Sobre o equilíbrio termodinâmico entre as fases:

- 1) O transporte de triglicerídeo dentro da fase óleo não encontra resistência, de forma que é possível afirmar com razoável segurança que $C_{TG/OL-I} \approx C_{TG/OL}$;
- 2) Na interface, a concentração de triglicerídeo na fase óleo está em equilíbrio com aquela na fase álcool para qualquer tempo;
- 3) A lei de distribuição dos triglicerídeos entre as fases óleo e álcool é linear com coeficiente de distribuição $\alpha_{TG} \approx \frac{C_{TG/OL}}{C_{TG/A-I}}$.

Sobre a transferência de massa:

- 1) Como observado nos experimentos em condições não reativas, o coeficiente de transferência de massa varia com o tempo devido às mudanças ocorridas na fase dispersa (álcool) pela presença de triglicerídeos. Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa também pode ser escrito como $k_{TG} = \Lambda \cdot D_{A/TG}^0 \cdot C_{TG/A}$.

Assim, para o triglicerídeo, o balanço é reformulado como Equação 73:

$$\alpha_{OL/A} \cdot \Lambda \cdot D_{A/TG}^0 \cdot C_{TG/A} \left(\frac{C_{TG/OL}}{\alpha_{TG}} - C_{TG/OL} \right) - k(C_{RONa0} - C_B)C_{TG/A} = \frac{dC_{TG/A}}{dt} \quad (73)$$

Os balanços referentes às produções do biodiesel e do glicerol, considerando o detalhamento etapa principal do processo são:

$$TM|_{B/R} = TM|_{B/AC}; \quad -TM|_G + TM|_{G/R} = TM|_{G/AC}. \quad (74)$$

Tendo-se $TM|_{B/R}$, $TM|_{B/AC}$, $TM|_G$, $TM|_{G/R}$ e $TM|_{G/AC}$, respectivamente, as taxas molares para o biodiesel e glicerol.

Formulando-se as equações de balanço correspondentes em seguida:

$$k(C_{RONa0} - C_B)[(C_{ROH0} + C_{TG0}) - (C_B + C_G)] = \frac{dC_B}{dt} \quad (75)$$

$$K_{G/W}(C_{G/B} - C_{G/B-II}) + k(C_{RONa0} - C_B)[(C_{ROH0} + C_{TG0}) - (C_B + C_G)] = \frac{dC_{G/B}}{dt} \quad (76)$$

Tendo como condições iniciais, $t = 0$, $C_{B/A}$ e $C_{G/A}$, = 0. A liberação do glicerol na forma de glicerina permite escrever a relação: $C_{G/B-II} = \alpha_G C_{G/W-II} \approx \alpha_G C_{G/W}$.

Sendo $K_{G/W}$ o coeficiente volumétrico de transferência de massa do glicerol entre as fases biodiesel e glicerina e α_G – Coeficiente de partição entre as fases biodiesel e glicerina.

As Equações 73, 75 e 76 compõem o modelo matemático que descreve o comportamento operacional do processo, devendo estabelecer as evoluções dos seus componentes. As formulações elaboradas convergem para os quantitativos das variáveis concentrações do triglicerídeo, do biodiesel pelos seus ésteres, e do glicerol.

O ajuste do modelo ocorre com base nos balanços de massa experimentais, que fornecem as concentrações dos citados componentes em amostras tomadas em diferentes tempos de operação durante a evolução do processamento da transesterificação. As resoluções dos modelos foram feitas no software gPROMS (*General Process Modelling System*, versão 4.2.0) utilizando um de seus *solvers* integrados, o DASOLV. Todos os parâmetros foram obtidos usando a ferramenta “*Parameter Estimation*” e o ajuste aos dados experimentais pelo

método da máxima verossimilhança, assumindo modelo de variância constante e valor de tolerância da estimação de 10^{-5} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicações na condução dos processos de alcoólise as metodologias operacionais e analíticas forneceram resultados experimentais que foram avaliados e discutidos. Formando um conjunto de dados confiáveis, estes resultados foram confrontados aos modelos matemáticos concebidos sobre as bases fenomenológicas observadas durante o desenvolvimento experimental.

Em todos os óleos utilizados, os valores obtidos de AGL% não ultrapassaram 1,0%. As massas molares médias obtidas para os óleos utilizados foram de 877,6 g/mol para o óleo de girassol. O valor da massa molar para seu biodiesel foi de 293,9 g/mol. Nos experimentos foram utilizados óleos de soja de duas marcas diferentes. Uma marca brasileira e outra portuguesa. O óleo de soja obtido no Brasil e seu biodiesel tiveram massas molares de 871,8 g/mol e 292,1 respectivamente. Para o óleo de soja adquirido em Portugal, os valores encontrados foram de 871,9 g/mol e 292,0 g/mol respectivamente. Os teores de triglicerídeos nos óleos (m/m) utilizados estiveram entre 0,971 ($\pm 0,006$) – 0,999 ($\pm 0,065$).

5.1 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Na Figura 11 pode-se ver os cromatogramas relativos aos biodieseis produzido a partir dos óleos de soja (brasileiro e português) e de girassol utilizados. Na Figura 12, observa-se a evolução das áreas de ésteres graxos individuais, em relação à área de padrão utilizado (heptadecanoato de metila – C17:0), nos cromatogramas relativos ao processo de transesterificação alcalina de óleo de soja com metanol. Pôde se ver que os óleos de soja utilizados não apresentaram muitas diferenças entre si em termos de composição centesimal (Tabela 8). Os valores de composição encontrados para todos os óleos estiveram de acordo com a literatura (KNOTHE e RAZON, 2017; PERES *et al.*, 2009; RINALDI *et al.*, 2007).

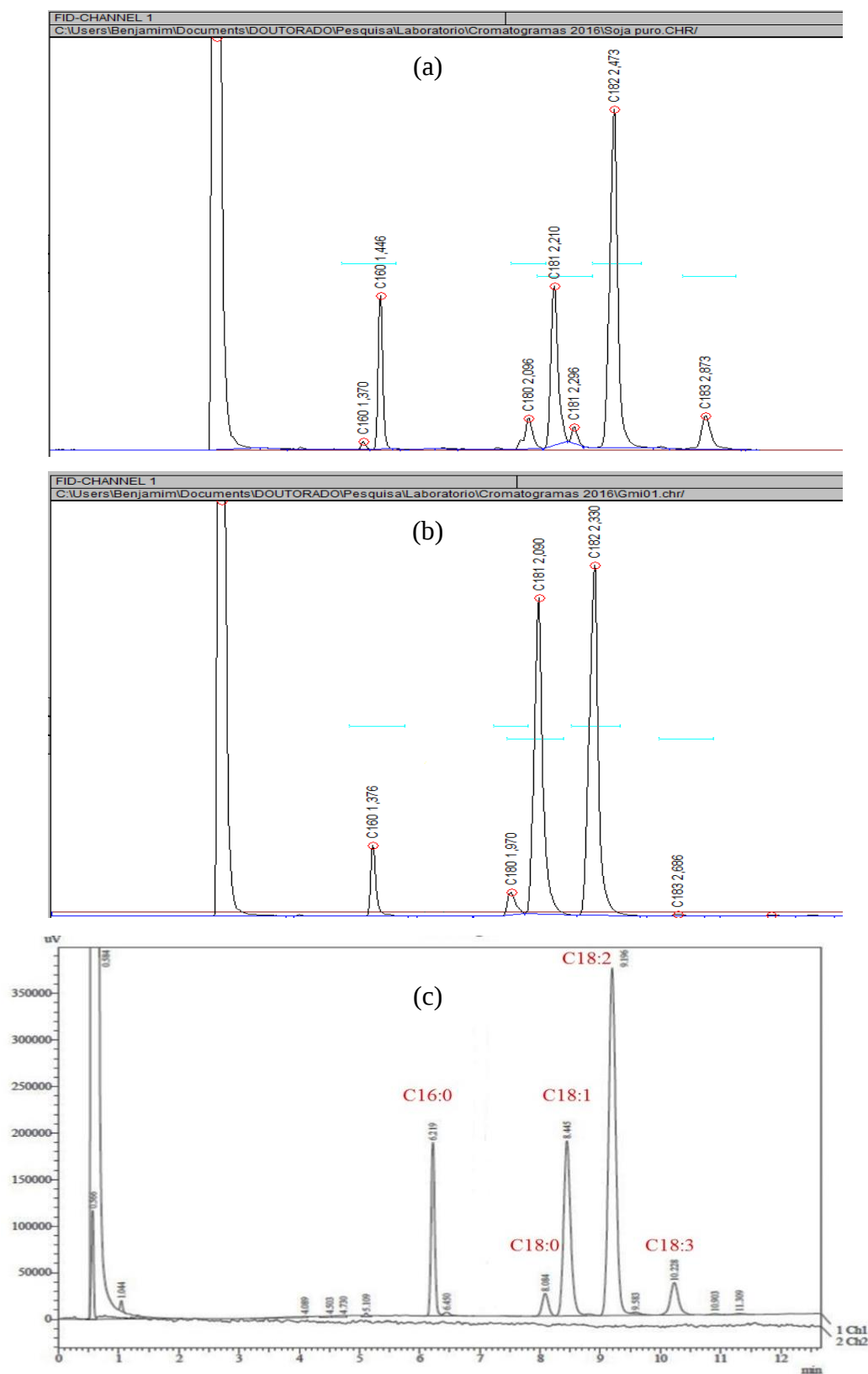
Tabela 8 - Composição dos principais ácidos graxos nos óleos utilizados

Ácido Graxo	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Óleo soja A (%)	11,12 $\pm$ 0,17	3,05 $\pm$ 0,14	27,39 $\pm$ 0,06	52,10 $\pm$ 0,12	6,11 $\pm$ 0,13
Óleo soja B (%)	13,96 $\pm$ 0,04	3,47 $\pm$ 0,03	25,40 $\pm$ 0,05	51,43 $\pm$ 0,04	5,72 $\pm$ 0,16
Óleo girassol(%)	6,00 $\pm$ 0,04	2,42 $\pm$ 0,03	40,92 $\pm$ 0,17	49,61 $\pm$ 0,16	0,95 $\pm$ 0,07

Fonte: O Autor.

Óleo de soja A foi adquirido no Brasil, óleo de soja B foi adquirido em Portugal.

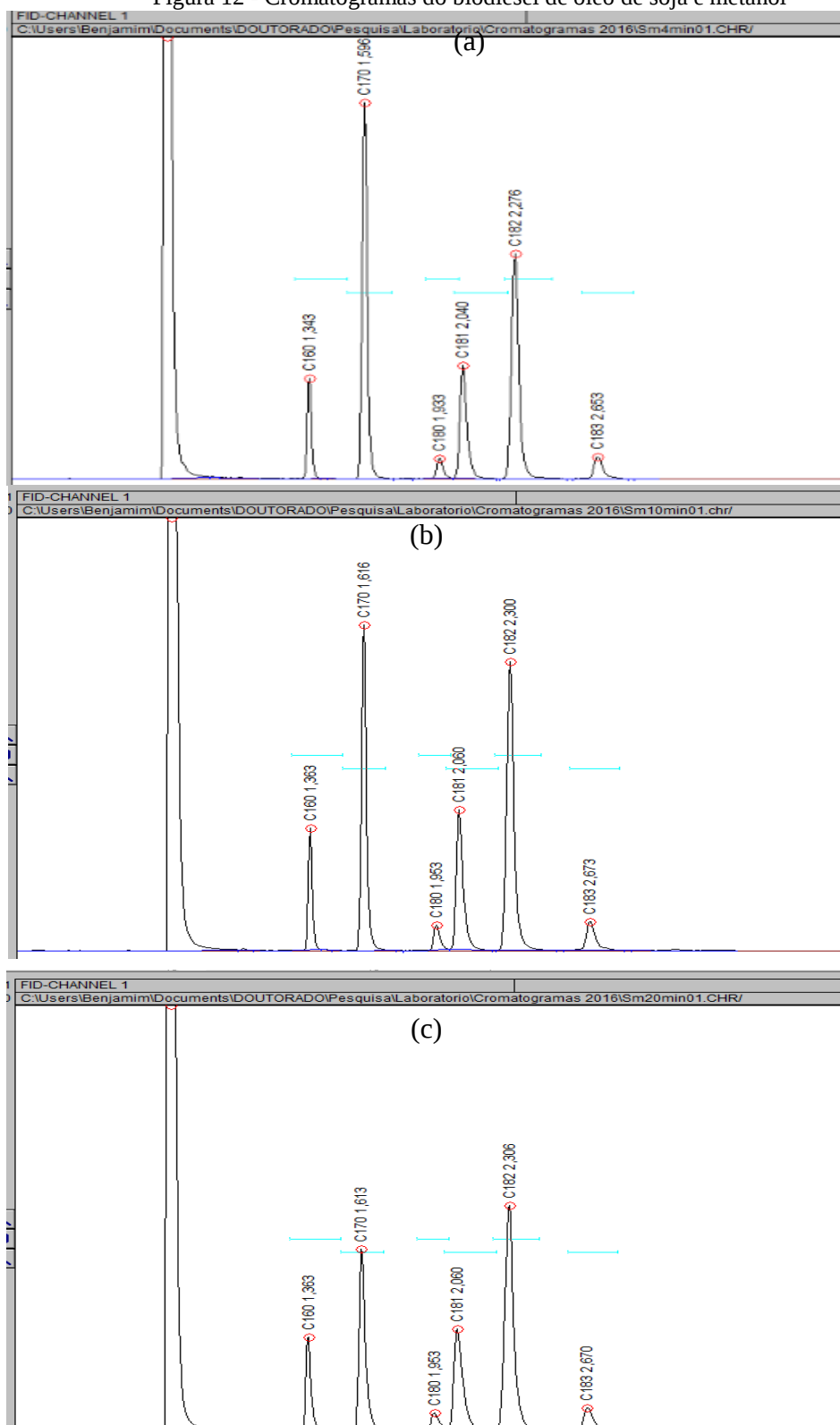
Figura 11 - Cromatogramas dos óleos utilizados



Fonte: O Autor (2017).

(a) óleo de soja adquirido no Brasil; (b) óleo de girassol adquirido no Brasil; (c) óleo de soja adquirido em Portugal. C16:0 – éster do ácido palmítico; C18:0 – éster do ácido esteárico; C18:1 éster do ácido oleico; C18:2 – éster do ácido linoleico; C18:3 – éster do ácido linolênico.

Figura 12 - Cromatogramas do biodiesel de óleo de soja e metanol



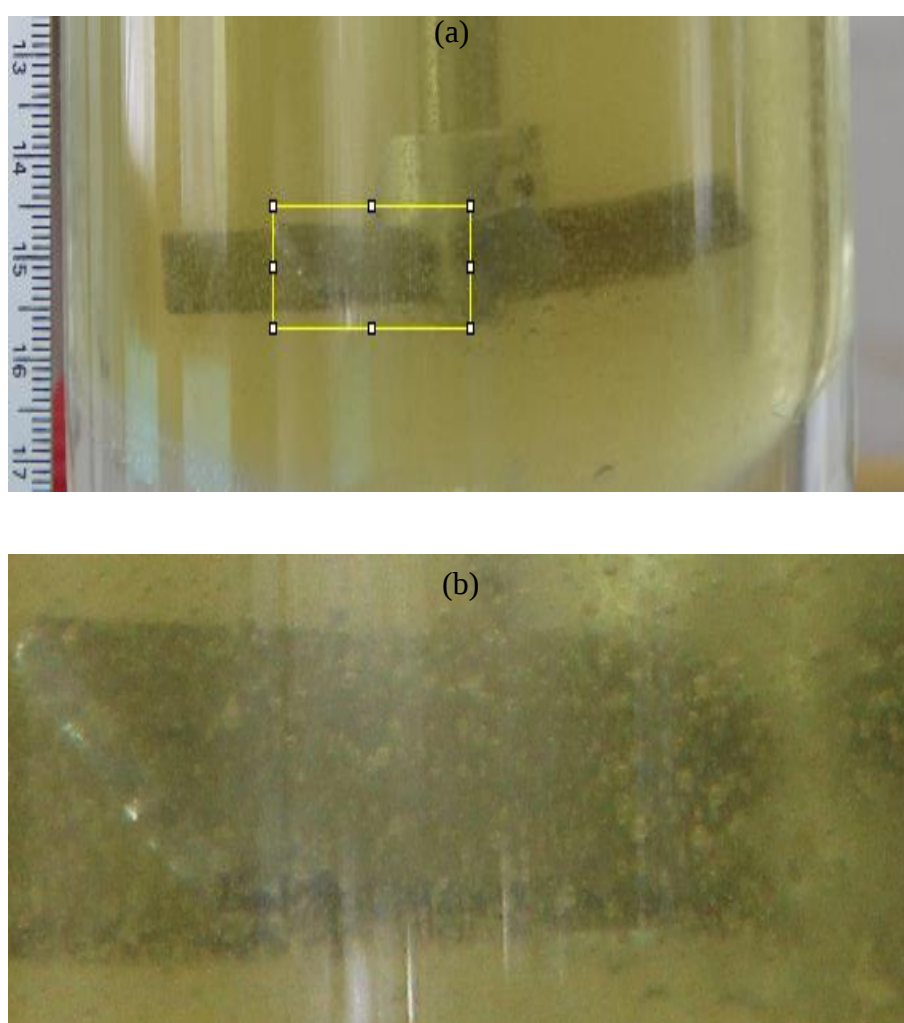
Fonte: O Autor (2017).

(a) 4 minutos; (b) 10 minutos; (c) 20 minutos. Condições de operação: N=600 rpm; T=60 °C; catalisador = 0,5 % m/m. C16:0 – éster do ácido palmítico; C18:0 – éster do ácido esteárico; C18:1 éster do ácido oleico; C18:2 – éster do ácido linoleico; C18:3 – éster do ácido linolênico; C17:0 – heptadecanoato de metila (padrão interno).

5.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA INTERFACIAL ESPECÍFICA

As Figuras 13 e 14 mostram fotografias que foram utilizadas para obtenção da área interfacial específica dos contatos entre o óleo e o álcool. Esta opção de medida substitui as condições reativas em que só foi possível obter imagens nítidas das gotas no início do processo. Nestas condições não reativas, observou-se que com o tempo de agitação havia uma pequena diminuição dos valores obtidos.

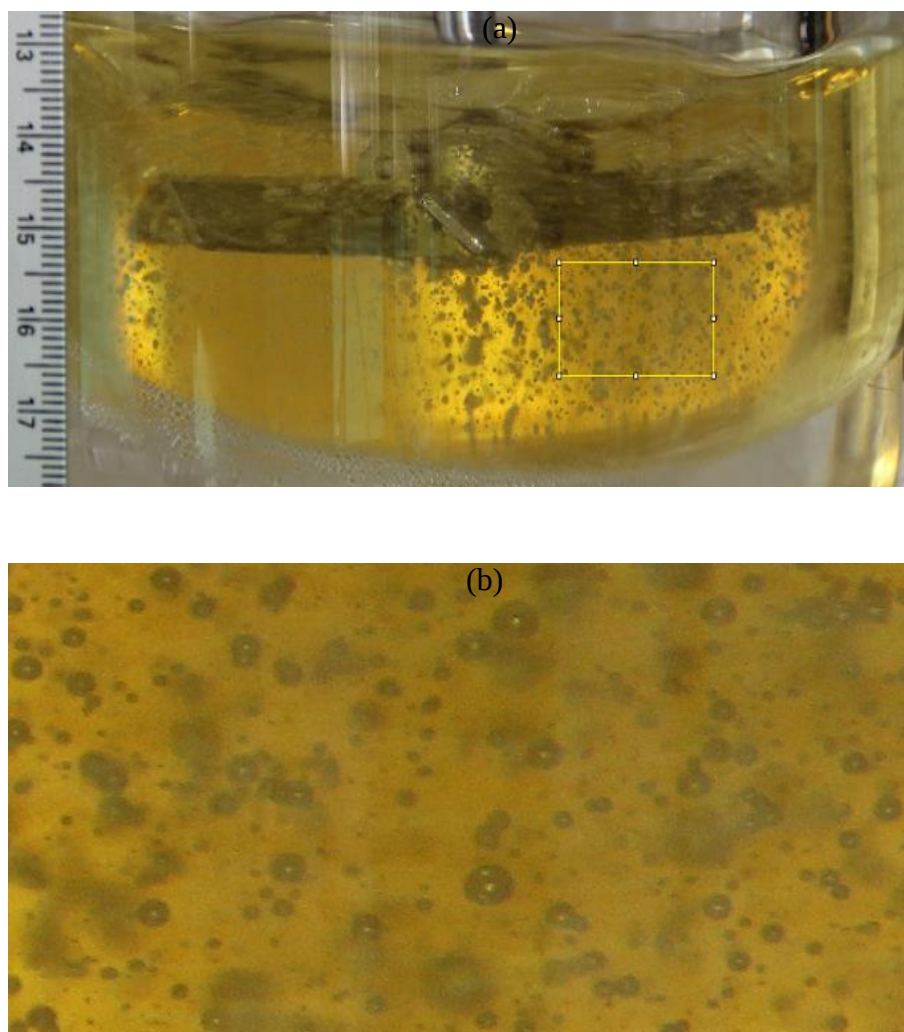
Figura 13 - Imagens das gotas de álcool (etanol) dispersas na fase óleo de soja



Fonte: O Autor (2017)

(a) foto principal; (b) corte da área de análise. Condições de operação: N=200 rpm; T=25 °C.

Figura 14 - Imagens das gotas de álcool (metanol) dispersas na fase óleo de soja



Fonte: O Autor (2017).

(a) foto principal; (b) corte da área de análise. Condições de operação: $N=200$ rpm; $T=60$ °C.

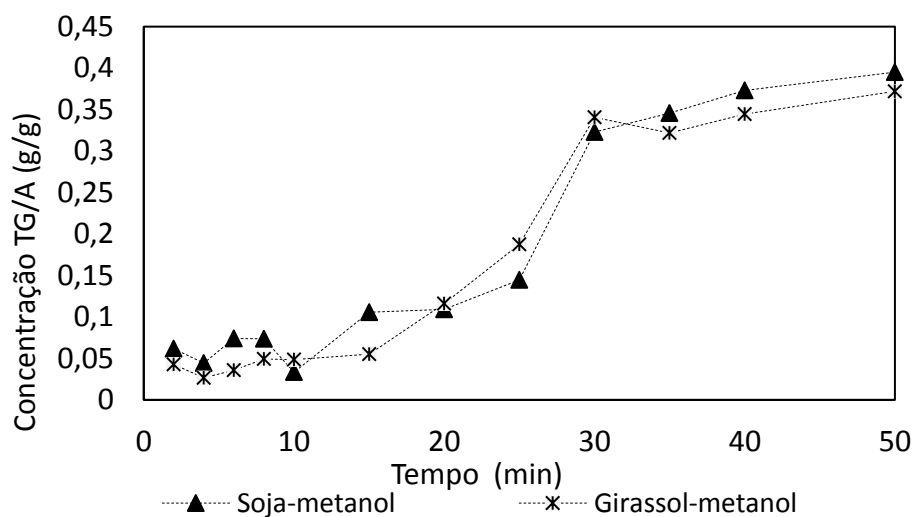
Os valores obtidos da área interfacial ($a = 6\phi/d_{32}$), em que ϕ é a fração de volume da fase dispersa álcool, variaram entre $0,39 - 1,96 \text{ mm}^{-1}$, com os sistemas envolvendo o metanol apresentando os maiores valores. Estes estão na mesma ordem de grandezas dos valores obtidos por Likozar e Levec (2014a; 2014b) e Stamenkovic *et al.* (2007). Os sistemas como metanol apresentaram os maiores valores.

As resoluções dos modelos foram feitas no *software* gPROMS (*General Process Modelling System*, versão 4.2.0) utilizando um de seus *solvers* integrados, o DASOLV. Os parâmetros foram obtidos usando a ferramenta “*Parameter Estimation*” e o ajuste aos dados experimentais pelo método da máxima verossimilhança, assumindo modelo de variância constante e valor de tolerância da estimativa de 10^{-5} .

5.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS NÃO REATIVOS

As Figuras 15 e 16 mostram as evoluções dinâmicas das concentrações (g/g) de triglicerídeos total nas fases metanol e etanol.

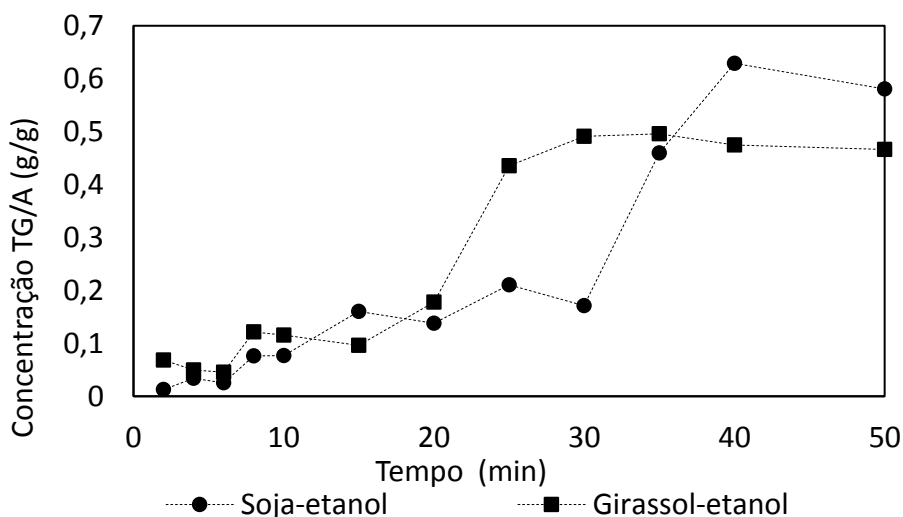
Figura 15 - Evolução dinâmica das concentrações dos triglicerídeos na fase metanol



Fonte: O Autor (2016)

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

Figura 16 - Evolução dinâmica das concentrações dos triglicerídeos na fase etanol



Fonte: O Autor (2016)

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

Nos sistemas nos quais se utilizou etanol como solvente, observou-se maiores níveis de transferência, cerca de 25 % a 50% a mais, após 50 minutos de contato. É possível que isto se deva, sobretudo, ao caráter menos polar deste álcool em relação ao metanol.

As curvas apresentaram aparência sigmoidais, indicando três regimes cinéticos: a) discreto aumento da concentração de triglicerídeos na fase álcool, inicialmente; b) aumento acentuado dos níveis de triglicerídeos transferidos, e por último, c) estabilização das curvas, indicando que o sistema chegou ao equilíbrio de partição.

Essas variações temporais, que normalmente são ignoradas em estudos cinéticos quantitativos da transesterificação para obtenção de biodiesel, podem ser associadas, principalmente, às variações de densidade e viscosidade do solvente ou fase álcool (álcool) devido a presença dos triglicerídeos transferidos.

Nos sistemas utilizando etanol, os resultados indicaram que a transferência de massa dos triglicerídeos ocorre mais rapidamente com o óleo de girassol. No entanto, são observados maiores níveis de concentração destes componentes no álcool, no equilíbrio de partição a 50 minutos, quando se usa o óleo de soja.

No óleo de girassol, os ácidos insaturados são mais de 90% da composição total, sabe-se que as insaturações aumentam o efeito indutivo da carboxila (MCMURRY, 2005). Isso pode favorecer a evolução mais rápida da transferência de massa observada. No entanto, os ácidos insaturados têm cadeias mais longas, o que pode contribuir para impedimentos estéricos no próprio meio envolvendo menor solubilidade no álcool.

Com o metanol, os resultados indicaram que esses efeitos são bastante acentuados, ocorrendo a transferência de massa em ambos sistemas, soja-metanol e girassol-metanol, aproximadamente independente da natureza do óleo.

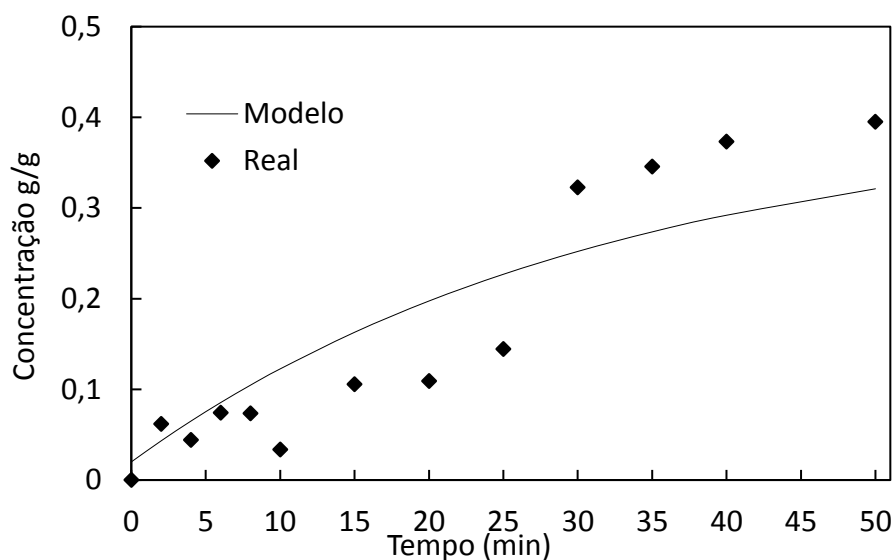
5.3.1 Simulação da transferência de massa dos triglicerídeos considerando coeficientes de transferência de massa constantes

Diferentes proposições de modelos cinéticos para a transesterificação de óleos vegetais admitiram que o coeficiente de transferência de massa volumétrico do triglicerídeo ($a_{OL/A}k_{TG/A}$) no álcool se mantém constante durante toda evolução do processo.

Seguindo essa abordagem, valores de coeficiente de transferência de massa ($k_{TG/A}$) foram estimados, via ajuste da Equação 20 a dados experimentais.

As Figuras 17–20 mostram as evoluções dinâmicas das concentrações dos triglicerídeos na fase álcool obtidas experimentalmente e aquelas modeladas a partir do ajuste aos dados experimentais dos sistemas estudados.

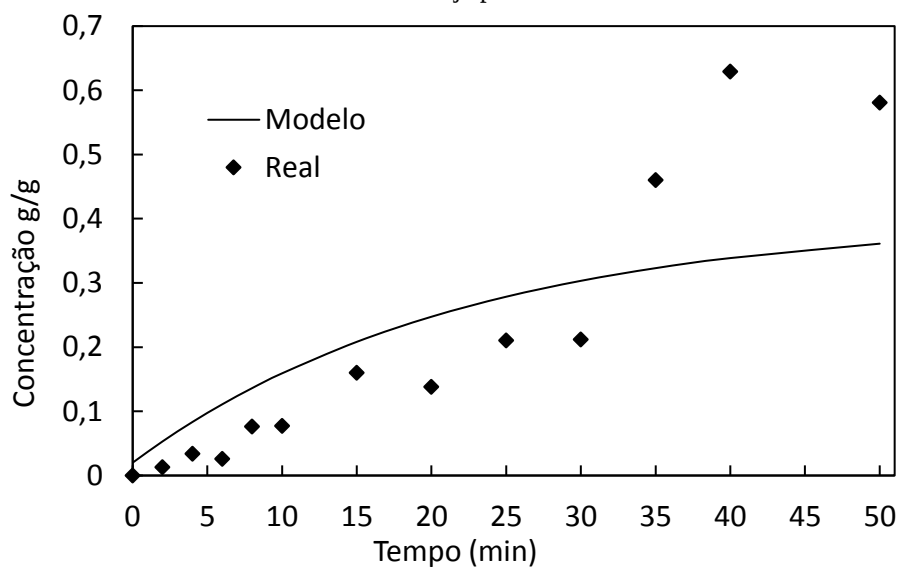
Figura 17 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

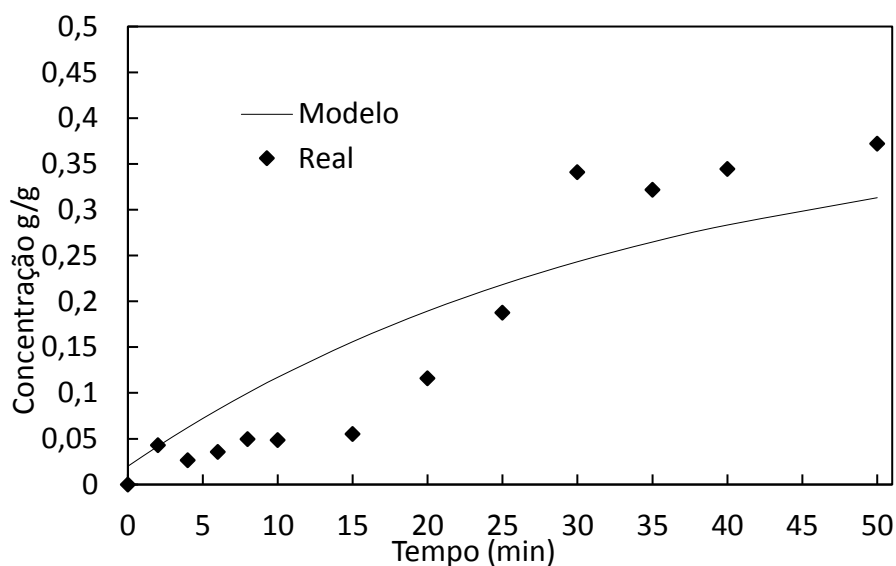
Figura 18 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

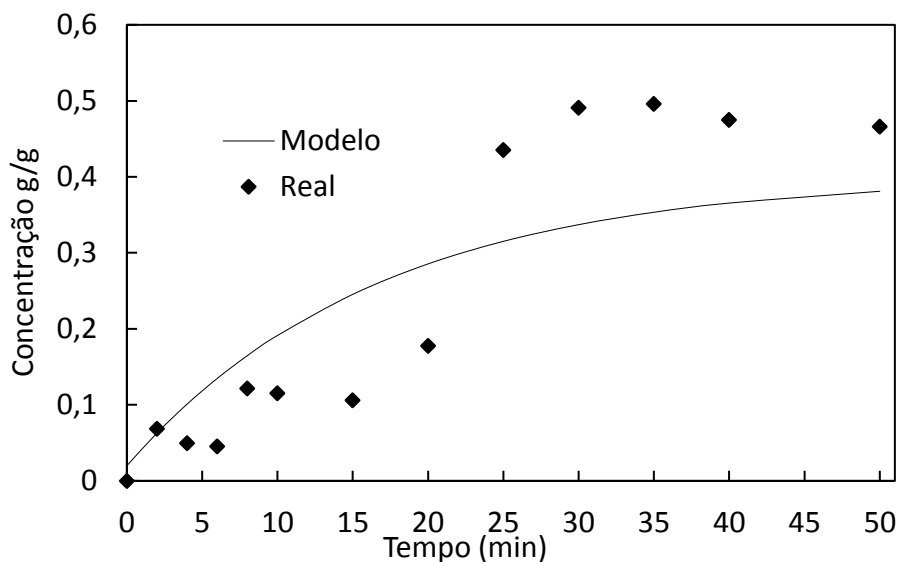
Figura 19 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

Figura 20 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas dos triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

Os valores dos coeficientes de transferência de massa, $k_{TG/A}$, obtidos pelo ajuste, bem como os valores dos coeficientes de transferência de massa volumétricos ($K_{TG/A} = a_{OL/A}k_{TG/A}$) estão listados na Tabela 9 juntos com os valores dos coeficientes de distribuição entre fases, α_{TG} , e a área interfacial específica para o sistema obtidas experimentalmente.

Embora as curvas para concentração obtidas por simulação indiquem a direção de evolução dinâmica das concentrações e os valores dos coeficientes de transferência de massa obtidos concordem com a literatura (LIKOZAR e LEVEC, 2014a; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2014; YUSUFF *et al.*, 2014) nota-se discrepâncias entre as curvas preditas pelo modelo e os pontos observados experimentalmente.

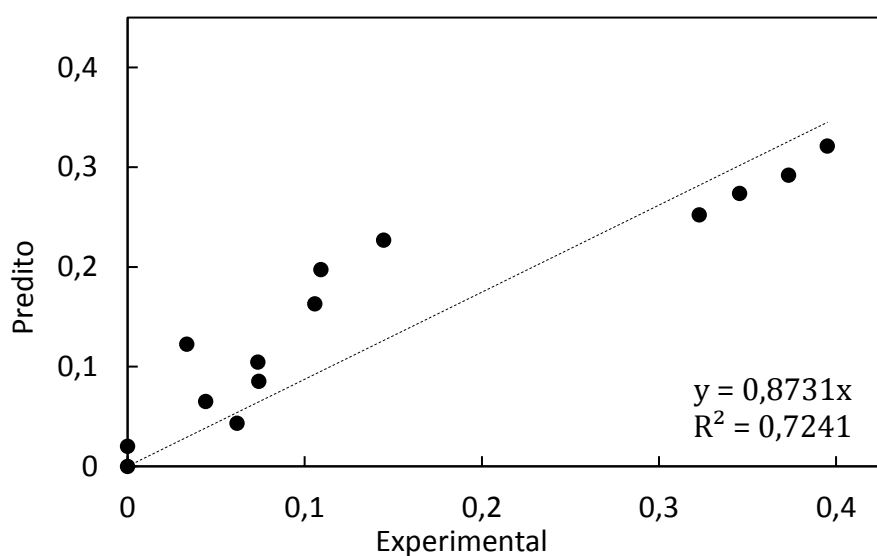
Tabela 9 - Coeficientes de transferência, coeficientes de distribuição entre fases e áreas específicas líquido-líquido

	$k_{TG/A}$ $\times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$	$a_{OL/A}$ mm^{-1}	$K_{TG/A}$ $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	α_{TG} -
soja metanol	3,60	1,32	4,75	2,64
girassol metanol	3,39	1,19	4,03	2,88
soja etanol	5,22	0,57	0,30	1,37
girassol etanol	6,87	0,81	0,56	2,18

Fonte: O Autor (2017)

Nas Figura 21 a 24 se ver através dos gráficos de paridades que a resolução do modelo não resulto em bom ajuste. Os coeficientes de determinação, R^2 , apresentaram valores baixos, assim como o coeficiente angular da reta: y_{modelo} versus $y_{\text{experimental}}$.

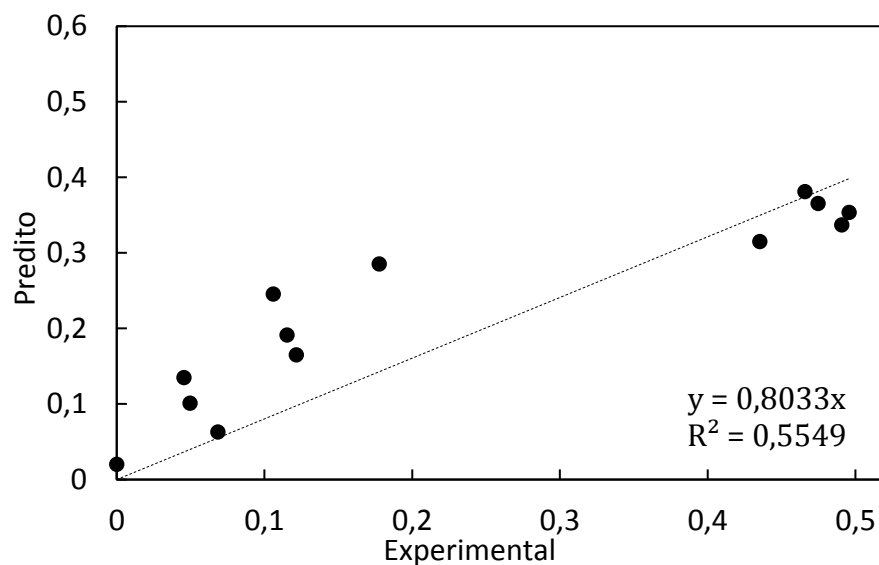
Figura 21 - Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

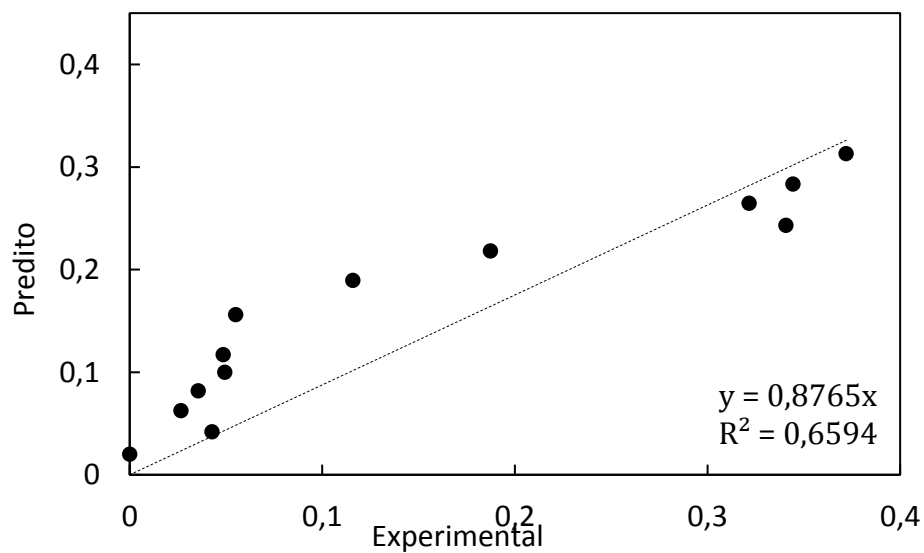
Figura 22 - Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

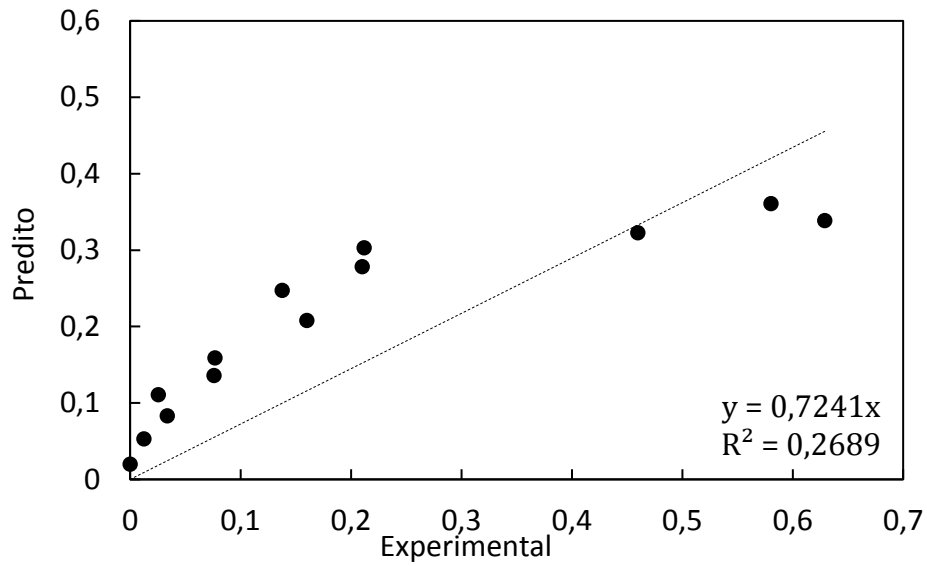
Figura 23 - Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

Figura 24 - Gráfico de paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm - Coeficiente de transferência de massa constante.

5.3.2 Simulação da transferência de massa dos triglicerídeos considerando coeficientes de transferência de massa variáveis

A abordagem mais realista adotada considera que o coeficiente de transferência de massa varia juntamente com as composições de fases ao longo do tempo (COULSON e SKINNER, 1952).

Nesta direção, o coeficiente de transferência de massa, $k_{TG/A}$, pode ser aproximado, segundo o conceito da teoria dos filmes (Equação 77).

$$k_{TG/A} = \frac{D_{TG/A}}{\delta} \quad (77)$$

Sendo δ (m) um valor denominado espessura do filme, enquanto coeficiente de difusão, $D_{TG/A}$, pode ser tomado como uma média ponderada entre os termos em diluição infinita, conforme a Equação 78, posta como uma adaptação da equação de Darken (1948).

$$D_{TG/A} = \theta (D_{A/TG}^0 \cdot C_{TG/A} + D_{TG/A}^0 \cdot C_{A/TG}) \quad 78$$

O parâmetro θ , adimensional, é uma medida do desvio de idealidade da solução de triglicerídeo em álcool. Os valores das difusividades individuais em diluições infinitas (D_{AB}^0) são obtidas segundo Wilke-Chang (1955; Equação 79):

$$D_{AB}^0 = 7,4 \times 10^{-8} T [\psi_B M_B]^{\frac{1}{2}} (\mu_B^{-1} V_A^{-6}) \quad 79$$

Em que μ_B , é a viscosidade da fase solvente; ψ_B , um parâmetro de associação para o solvente; M_B , a massa molar do solvente, e V_A , o volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição.

Substituindo as Equações 77, 78 e 79, na Equação 20 e admitindo-se que não ocorre transferência de massa do álcool para o óleo, obtém-se a Equação 80 que compõe o novo modelo matemático que descreve o perfil das evoluções da concentração dos componentes ao longo do processo:

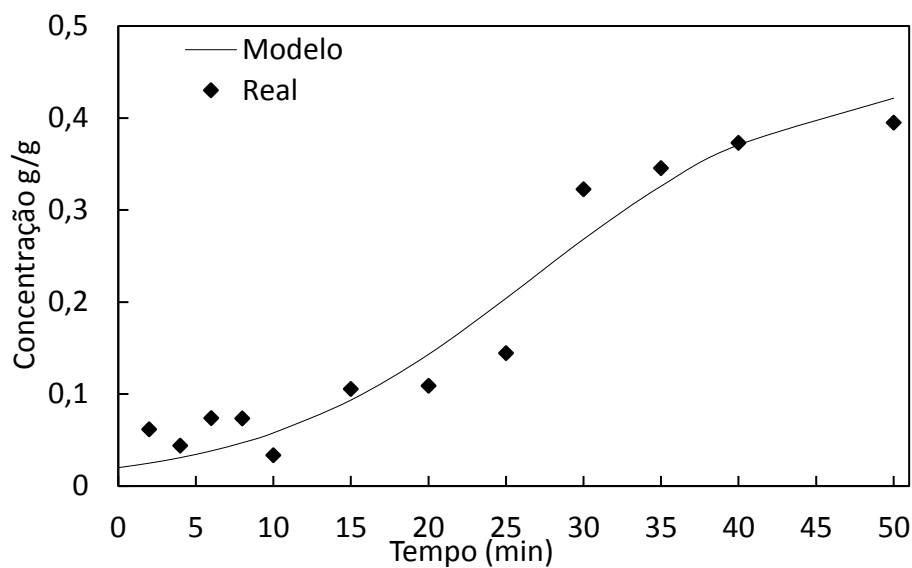
$$\frac{dC_{TG/A}}{dt} = \lambda \cdot a_{OL/A} \cdot D_{A/TG}^0 \cdot C_{TG/A} \cdot \left(\frac{C_{TG/OL}}{\alpha} - C_{TG/A} \right) \quad 80$$

Expressando-se $\lambda = \theta/\delta$, um parâmetro geral de desvio de idealidade. As condições iniciais do processo indicam que em $t = 0$, $C_{TG/A}(0) = 0$.

O modelo é ajustado com base nos balanços de massa experimentais, que fornecem as concentrações dos citados componentes em amostras tomadas em diferentes tempos de operação.

As Figuras 25-28 mostram as evoluções dinâmicas das concentrações dos triglicerídeos na fase álcool obtidas experimentalmente e aquelas modeladas assumindo coeficientes de transferência de massa variáveis com a composição da fase por ajuste aos dados dos sistemas estudados. As Figuras 29-32 dispõem as paridades modelado versus experimental dos sistemas simulados.

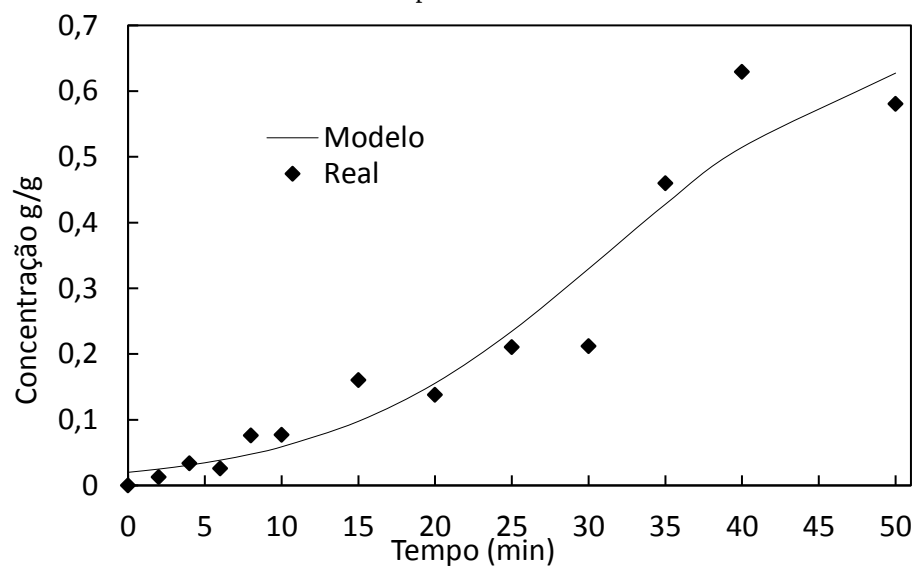
Figura 25 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de soja para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Coefficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

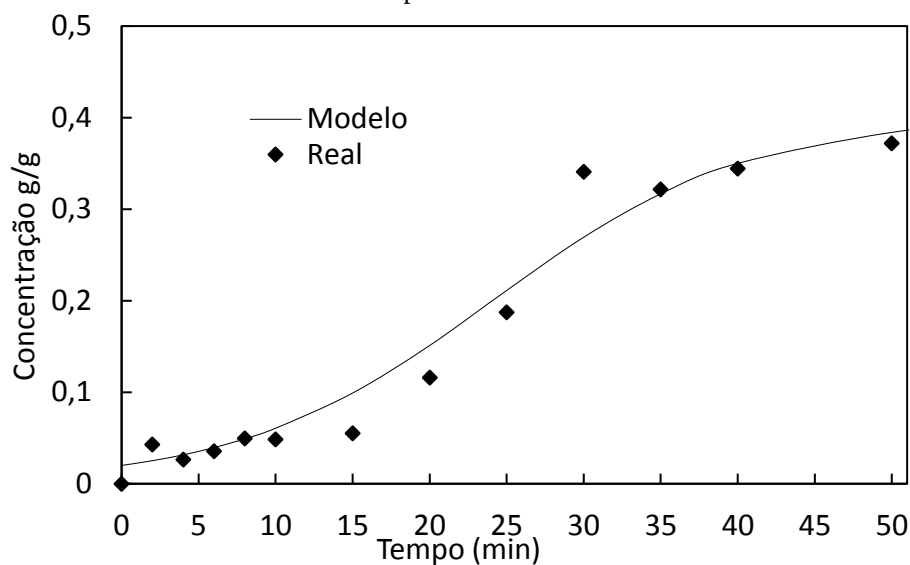
Figura 26 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de soja para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Coefficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

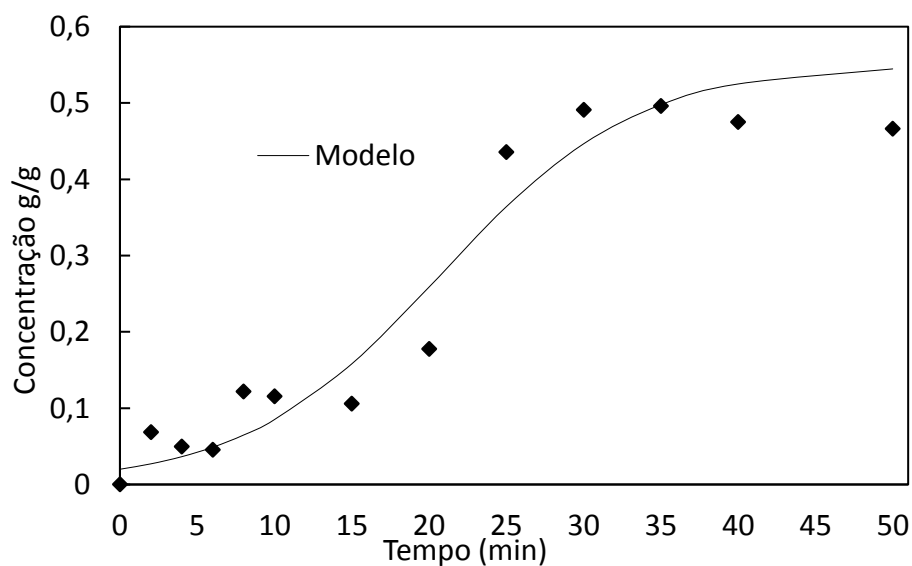
Figura 27 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de girassol para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Coefficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

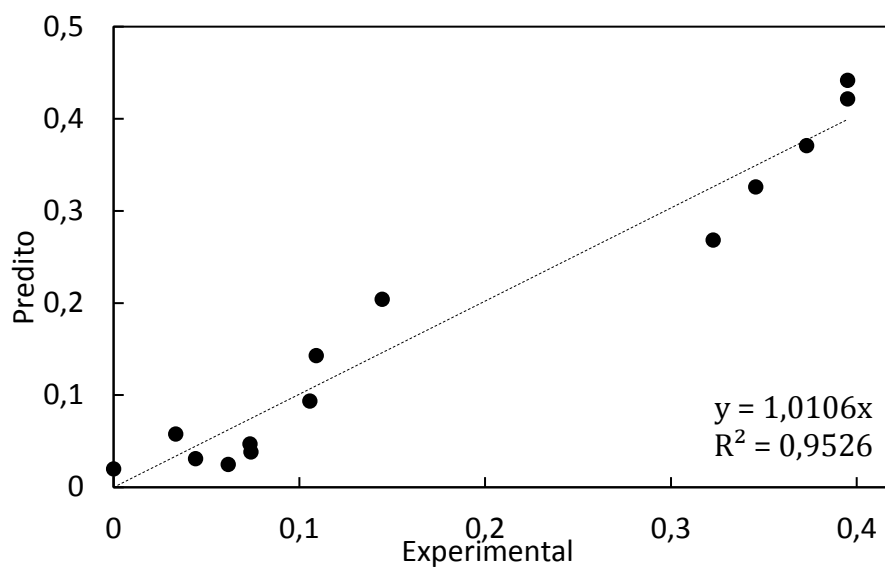
Figura 28 - Evolução dinâmica das concentrações experimentais e modeladas do triglicerídeo do óleo de girassol para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Coefficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

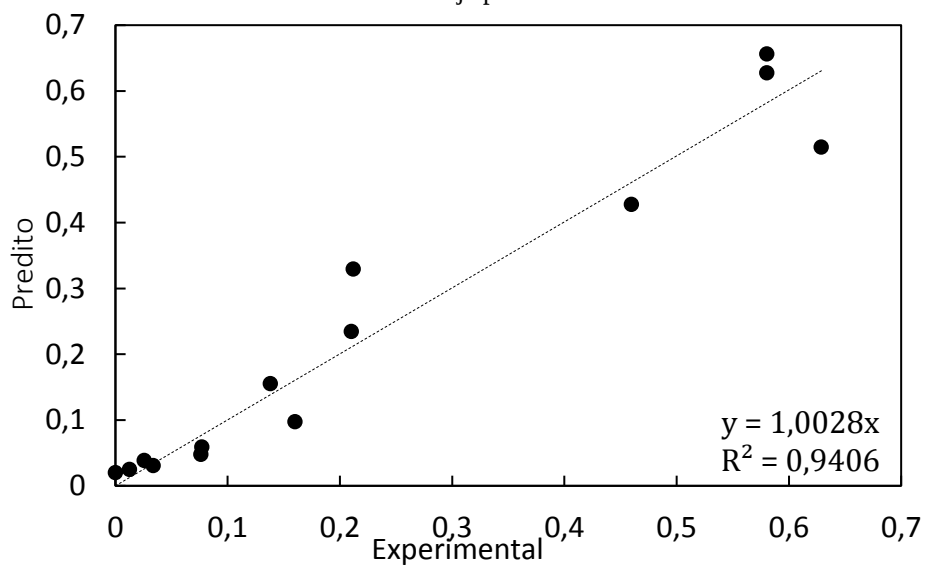
Figura 29 - Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Coeficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

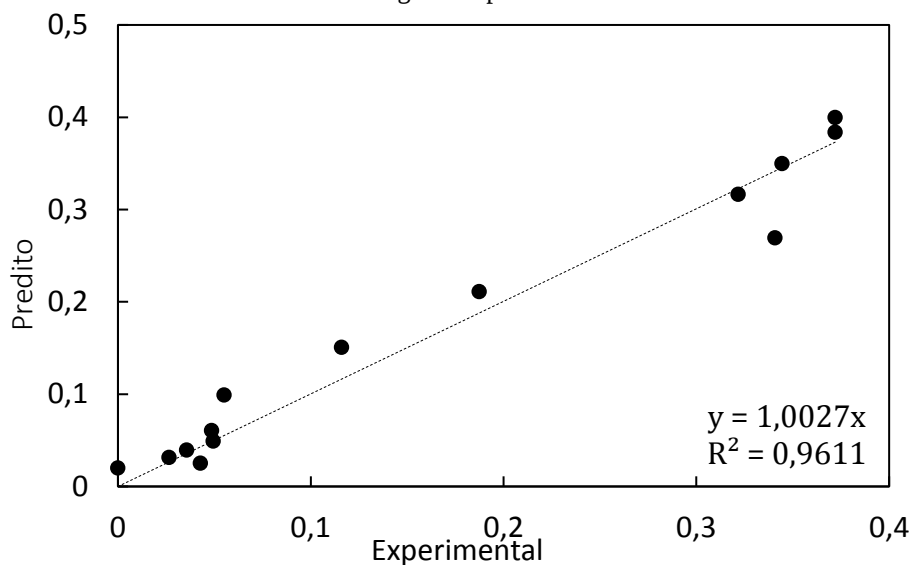
Figura 30 - Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de soja para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Coeficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

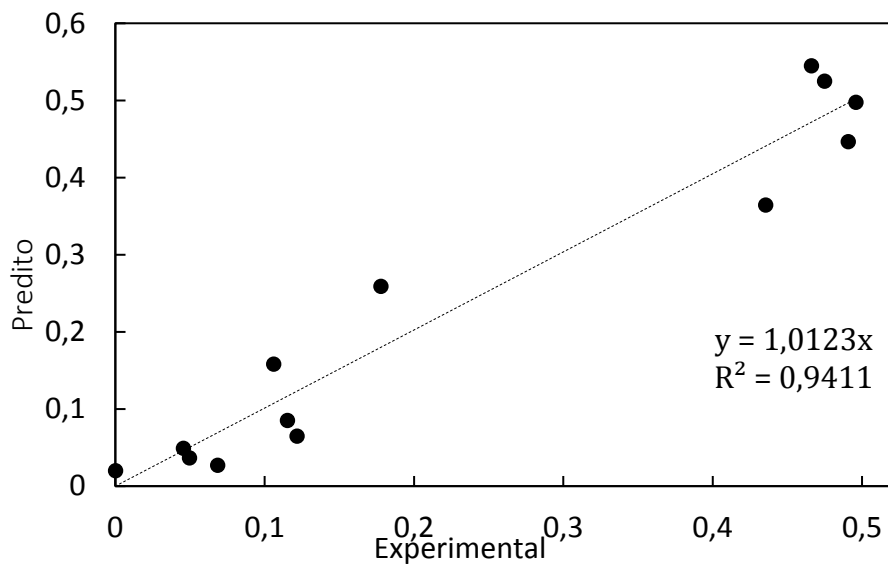
Figura 31 - Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase metanol



Fonte: O Autor (2017).

Coefficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

Figura 32 - Paridade para os valores concentrações experimentais e modeladas de triglicerídeos provenientes do óleo de girassol para a fase etanol



Fonte: O Autor (2017).

Coefficiente de transferência de massa variável. Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

A Tabela 10 dispõe os valores das propriedades que foram usados nos cálculos da resolução do modelo: V_{Alcol} obtidos de Poling *et al.* (2004); μ_B de Canciam (2010), enquanto os valores de $M_{\acute{o}leo}$, α_{TG} e $a_{OL/A}$ foram determinados experimentalmente.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros usados nas simulações

	V_{Alcol} $cm^3.mol^{-1}$	$M_{\acute{o}leo}$ $g.mol^{-1}$	μ_B cP	α_{TG} -	$a_{OL/A}$ mm^{-1}
soja metanol	42,5	871,8	16,7	2,64	1,32
girassol metanol	42,5	877,6	16,4	2,88	1,19
soja etanol	62,5	871,8	16,7	1,37	0,57
girassol etanol	62,5	877,6	16,4	2,18	0,81

Fonte: O Autor (2017)

Na Tabela 11 encontram-se os valores dos parâmetros λ e $D_{TG/A}^0$ obtidos a partir do ajuste do modelo a dados experimentais e pela equação de Wilke-Chang, Equação 3.7, respectivamente.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros obtidos pelas simulações

	soja metanol	girassol metanol	soja etanol	girassol etanol
$D_{ATG}^0 (10^{-10} m^2. s^{-1})$	6,52	6,67	4,65	5,35
$\lambda (10^8 m^{-1})$	2,09	2,56	6,13	5,62

Fonte: O Autor (2017)

Nas Figuras 25 a 28, observou-se bom ajuste entre as curvas modeladas e os valores observados experimentalmente. Os gráficos de paridade, mostrados nas Figuras 29 a 32, indicaram que o modelo consegue estimar de forma eficiente a evolução das concentrações de triglicerídeos na fase álcool.

O parâmetro λ foi tomado como θ/δ , onde θ é uma correção da não idealidade da solução álcool-triglicerídeo. Ele incorpora o desvio: concentração-atividade, e espera-se que não apresente valores muito diferentes de 1,0. Dessa forma, as dimensões de λ são devidas, majoritariamente, à pequena magnitude da espessura do filme, δ , considerada constante na resolução do modelo. Os resultados foram coerentes com o fato de que ao longo do tempo, os triglicerídeos transferidos alteram propriedades da fase álcool que influenciam na transferência de massa, tais como densidade, tensão superficial e viscosidade.

A alteração contínua dessas propriedades pela adição de triglicerídeos reflete diretamente na velocidade com que ocorre a transferência de massa, representado na Equação 20 pelo coeficiente de transferência de massa volumétrico, $K_{TG/A} = a_{OL/A}k_{TG/A}$, tornando-o uma função da concentração de triglicerídeos na fase álcool. A Tabela 12 dispõe os valores de

$K_{TG/A}$ em função da concentração de triglicerídeos transferidos. Os resultados mostraram que a transferência de massa foi mais rápida nos sistemas com óleo de girassol. Entre os álcoois utilizados, os sistemas evoluíram mais rapidamente usando etanol.

Tabela 12 - Coeficientes volumétricos de transferência de massa triglicerídeos-álcool. Efeito da concentração

	soja metanol	girassol metanol	soja etanol	girassol etanol
$C_{TG/A}$	$K_{TG/A}$	$K_{TG/A}$	$K_{TG/A}$	$K_{TG/A}$
$(g.g^{-1})$	$(\times 10^{-4} s^{-1})$	$(\times 10^{-4} s^{-1})$	$(\times 10^{-4} s^{-1})$	$(\times 10^{-4} s^{-1})$
0,01	2,55	3,06	1,62	2,44
0,025	6,39	7,64	4,06	6,09
0,05	12,8	15,0	8,12	12,2
0,1	25,5	30,6	16,2	24,4
0,2	51,1	61,1	32,5	48,7
0,3	76,6	91,7	48,7	73,1
0,4	102	122	65,0	97,4
0,5	128	153	81,2	122
0,6	153	183	97,4	146
0,7	179	214	114	170

Fonte: O Autor (2017)

É possível ver na Tabela 12 que os valores de $K_{TG/A}$ para pequenas concentrações ($<0,05$ g/g) são próximos daqueles mostrados na Tabela 9. No entanto, os valores de $K_{TG/A}$ aumentam significativamente para concentrações maiores. Isso é um indicativo que o modelo matemático para transferência de massa considerando $K_{TG/A}$ constante é adequado apenas quando pequenas concentrações de triglicerídeos são transferidas para a fase álcool.

É possível encontrar na literatura vários trabalhos que citam os efeitos de transferência de massa no processo de transesterificação alcalina de oleaginosas (LIKOZAR, B; LEVEC, 2014b; 2014b; PERMSUWAN *et al.*, 2011; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; ROY *et al.*, 2014; RICHARD *et al.*, 2013; SILVA, 2015; SILVA, 2018; STAMENKOVIC *et al.*, 2008; YUSUFF *et al.*, 2014). Porém esses trabalhos consideram que esses efeitos são relevantes apenas no início do processo e que o uso de agitação adequada e a formação de acilgliceróis minimizam as limitações à transferência de massa e o sistema adquire caráter pseudo-homogêneo.

Embora não se possa negar o caráter surfactante dos intermediários formados na reação de transesterificação, é preciso considerar que eles são formados e consumidos rapidamente no processo. Os resultados obtidos para os sistemas não reativos mostraram que a presença de triglicerídeos na fase álcool é suficiente para alterar as propriedades da fase extratora e aumentar a taxa de transferência de massa (Tabela 12).

Quando o processo é dito operando de forma pseudo-homogênea, isso significa que a velocidade de transferência de massa se torna maior que a velocidade de reação. Dessa forma, os triglicerídeos chegam a fase álcool com maior velocidade do que são consumidos. Assim, pode-se considerar que a presença de triglicerídeo na fase álcool junto com a formação de intermediários são os principais responsáveis pelo aumento da taxa de transferência de massa no sistema reativo. Por essa razão, o modelo desenvolvido para descrever a taxa de transferência de massa dos triglicerídeos nos sistemas não reativos também pode ser usado para descrever a transferência de massa no sistema reativo.

5.3.3 Modelagem dinâmica da separação do glicerol

Os biodieseis utilizados tiveram os valores de purezas: soja em metanol: 90,0%; girassol em metanol: 87,7,0%; soja em etanol: 93,1%; e girassol em etanol: 90,0%.

Ao final dos experimentos, análises por cromatografia líquida de alta eficiência não detectaram glicerina residual nos biodieseis, indicando que a separação de fases foi completa. Assim, o coeficiente de distribuição da Equação 23 é aproximadamente nulo, $\alpha \approx 0$, (processo de separação).

Também não foi possível obter imagens das gotas de glicerol disperso no biodiesel. Assim, a equação do modelo torna-se:

$$\frac{dC_{G/B}}{dt} = k'(C_{G/B}) \quad (81)$$

Comparável à equação do modelo, em que $C_{G/B-II} = \alpha_G C_{G/gli} \approx 0$ e $a_{B/W} k_{G/B}(C_{G/B}) = -\frac{dC_{G/B}}{dt}$.

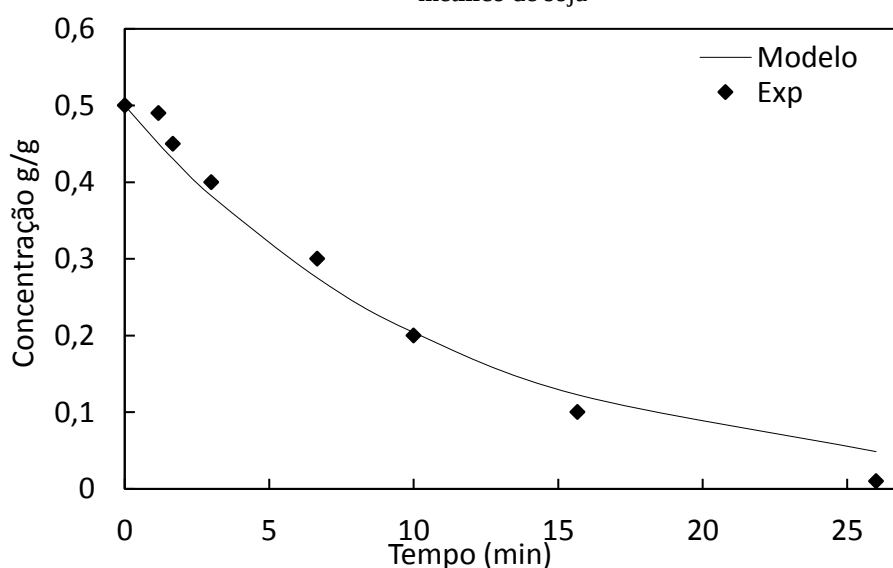
O parâmetro k' , que é uma constante dinâmica do processo de separação, relacionada ao coeficiente de transferência de massa do glicerol do biodiesel para a glicerina e denota a

velocidade com que ocorre a separação, foi estimado a partir dos ajustes dos dados experimentais ao modelo proposto pela Equação 81.

As Figuras 33-36 mostram as curvas experimentais e modeladas das frações mássicas de glicerol no biodiesel em função do tempo. Os gráficos de paridade das Figuras 37-40 indicaram que o modelo expresso pela Equação 81, apesar das aproximações e limitações, estima de forma eficiente os resultados experimentais. Isso é corroborado pela análise visual dos gráficos dispostos nas Figuras 33-36.

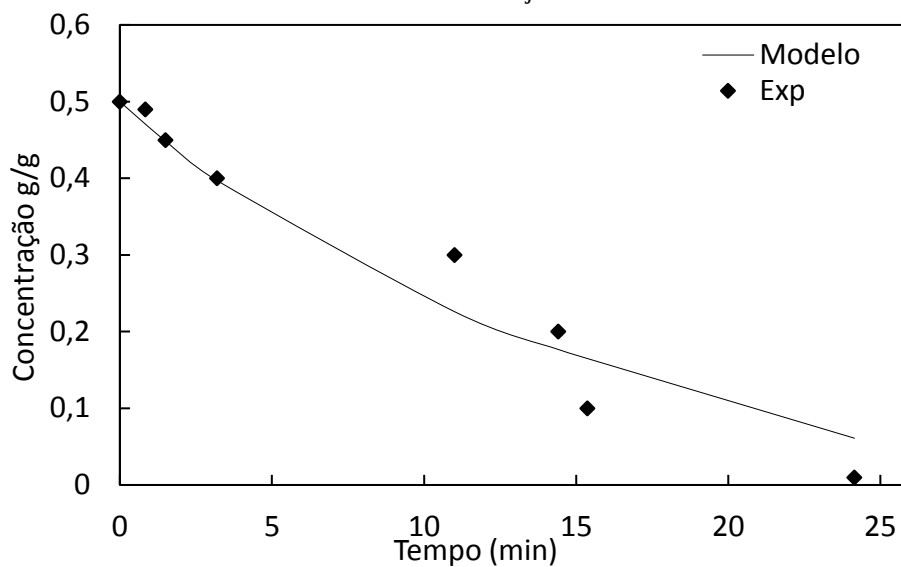
Os valores obtidos para o parâmetro, k'_G , dispostos na Tabela 13, sugerem que as separações do glicerol puro do biodiesel em cada sistema ocorreram aproximadamente da mesma maneira, visto os meios similares de onde tem origem.

Figura 33 - Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel metílico de soja



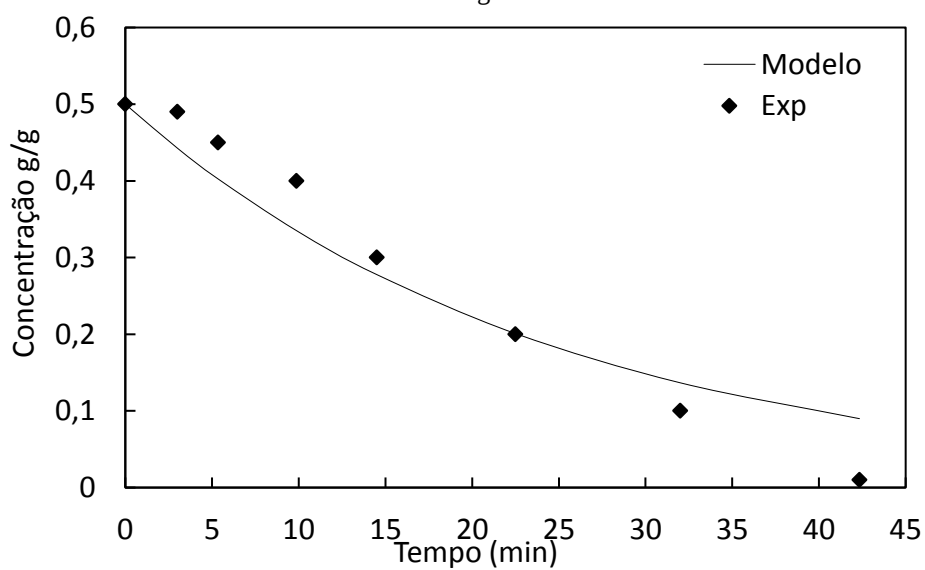
Fonte: O Autor (2017).
Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

Figura 34 - Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel etílico de soja



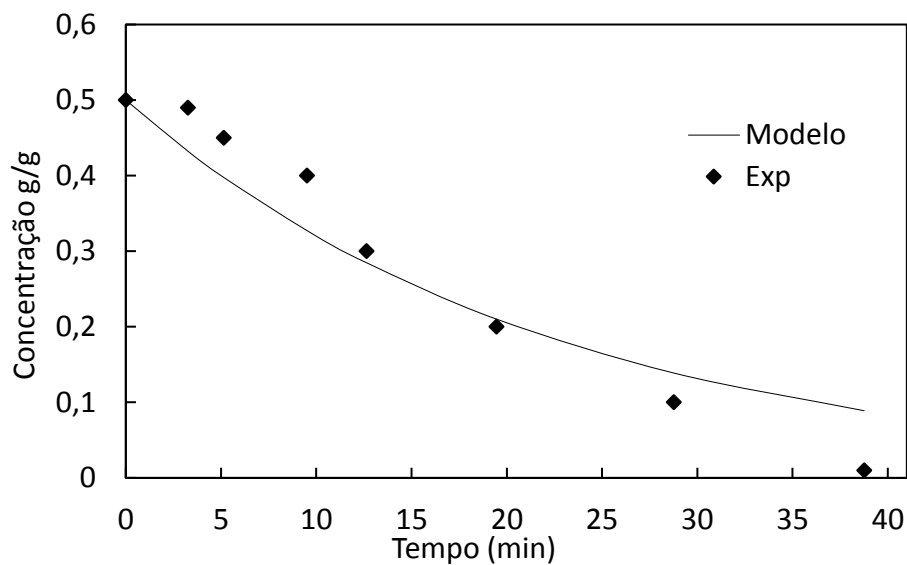
Fonte: O Autor (2017).
Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

Figura 35 - Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel metílico de girassol



Fonte: O Autor (2017).
Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

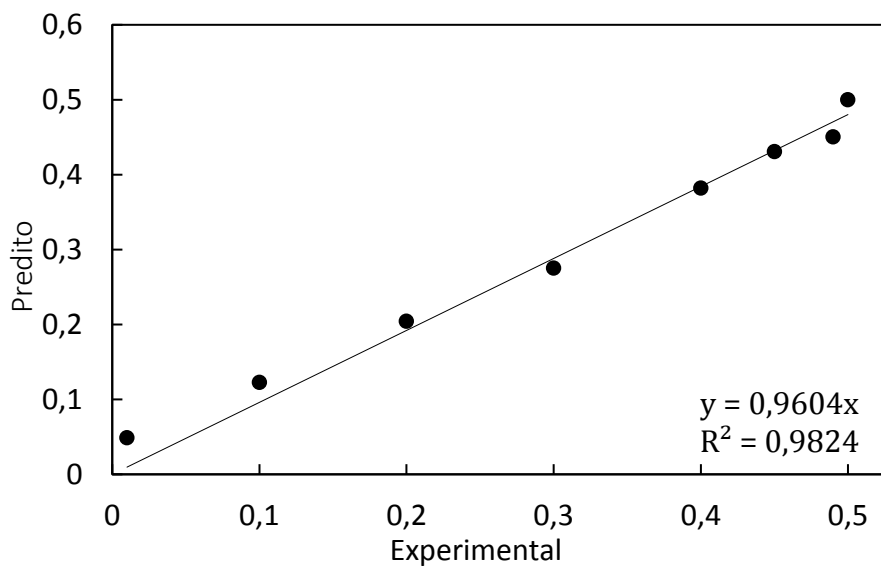
Figura 36 - Perfis temporais das concentrações experimentais e modeladas do glicerol que se separa do biodiesel etílico de girassol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

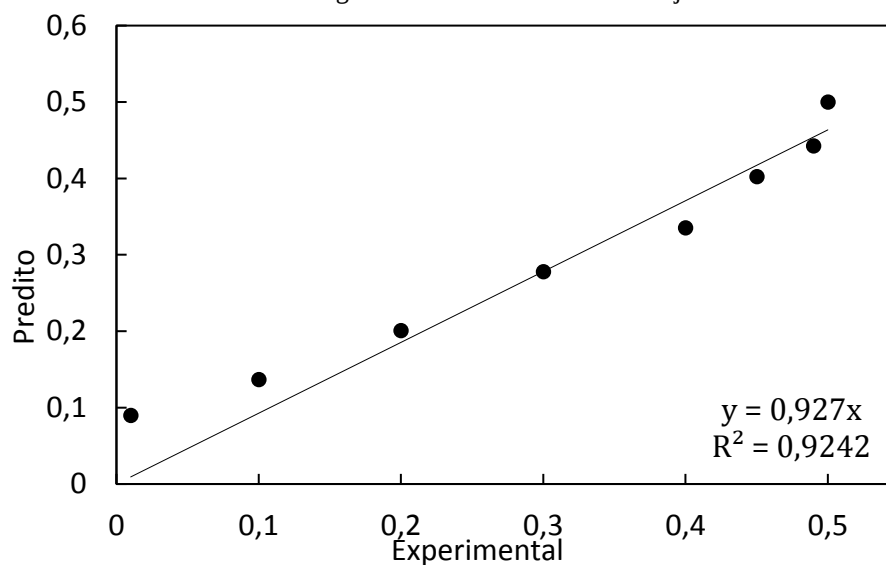
Figura 37 - Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel metílico de soja



Fonte: O Autor (2017).

Condições: Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

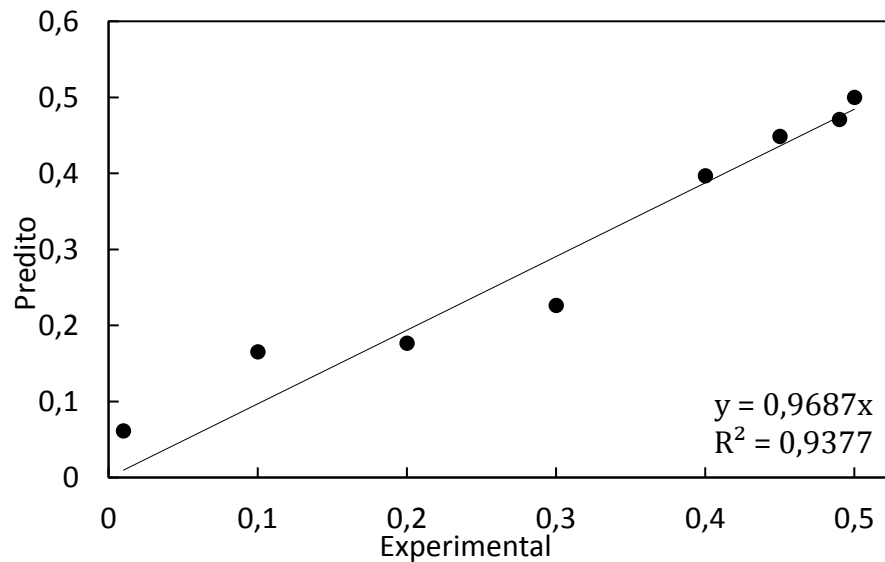
Figura 38 - Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel etílico de soja



Fonte: O Autor (2017).

Condições: Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

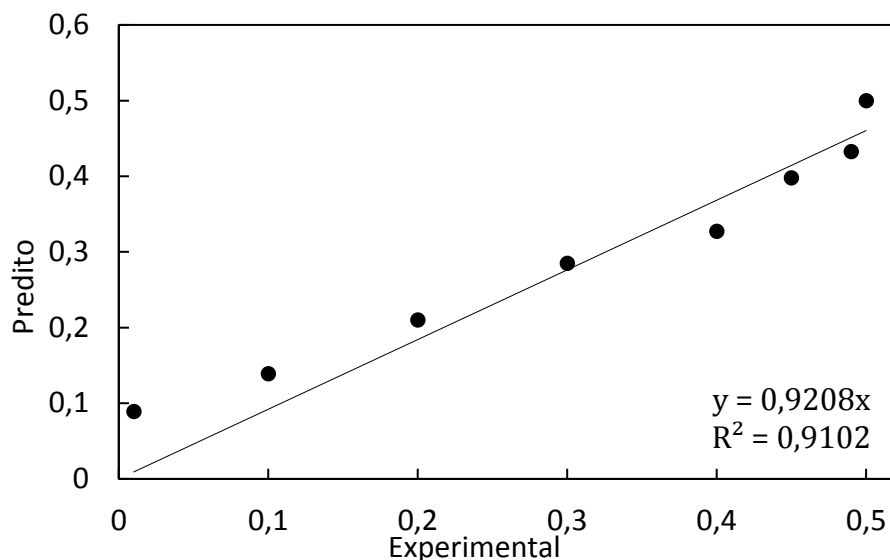
Figura 39 - Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel metílico de girassol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

Figura 40 - Gráfico de paridade para os valores de concentrações obtidos experimentalmente e modelados para o sistema glicerol e biodiesel etílico de girassol



Fonte: O Autor (2017).

Condições: Condições: óleo/álcool, RA:O = 6:1; 60 °C; 600 rpm.

Tabela 13 - Coeficientes de decantação do glicerol estimados

	soja metanol	girassol metanol	soja etanol	girassol etanol
$k' (s^{-1})$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$6,75 \times 10^{-4}$	$7,42 \times 10^{-4}$

Fonte: O Autor (2017).

Sendo o meio governado pela viscosidade do biodiesel, como biodieseis de soja e girassol costumam ter viscosidades próximas, é plausível que para o glicerol, os valores de resistências à transferência de massa ocorram próximos.

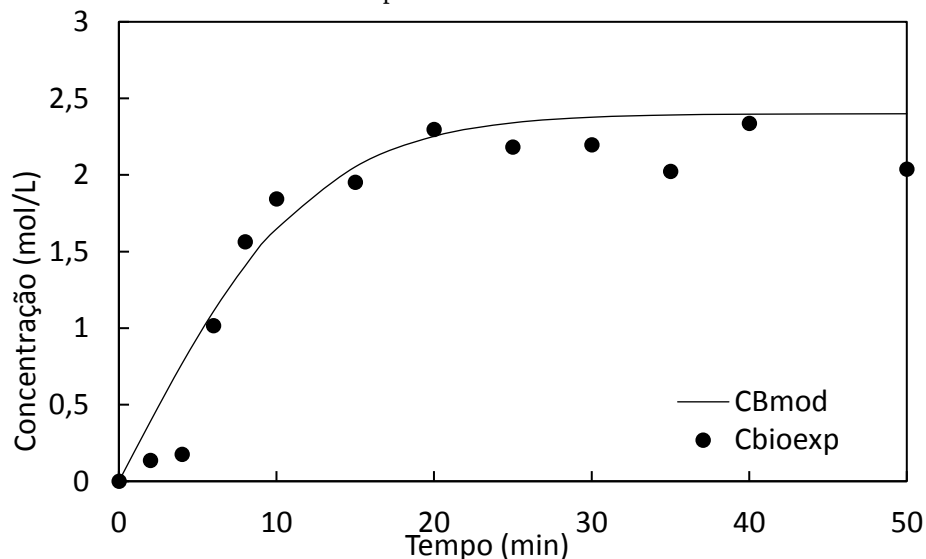
Em transesterificações etílicas ocorrem mais formação de emulsões que podem atuar como surfactantes e dificultar a separação de fases, ocorrendo muito mais lentamente que em transesterificações metílicas. Esses efeitos também foram observados nos resultados obtidos neste trabalho, porém de forma mais acentuada, pois aqui utilizou-se biodiesel e glicerina puros.

5.4 CINÉTICA PSEUDO-HOMOGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo operado sob a velocidade de agitação de 600 rpm foi assumido como pseudo-homogêneo, estando sujeito a uma avaliação segundo o modelo proposto para regime químico de funcionamento. As Figuras 41 e 42 dispõem as evoluções temporais das concentrações do biodiesel obtidas experimentalmente e modeladas pela Equação 41 para as

reações via metílica e etílica, respectivamente. Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,99, bem como os gráficos de paridades ($R^2 = 0,93 - 0,96$; Apêndice B) indicaram que a equação do modelo se ajustou bem aos valores experimentais.

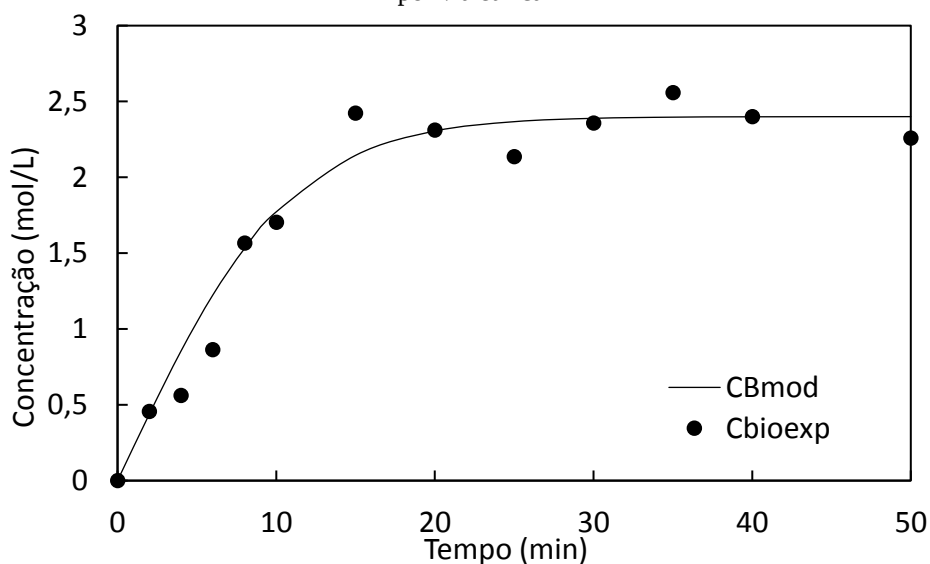
Figura 41 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas do biodiesel na transesterificação por via metílica



Fonte: O Autor (2018).

Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

Figura 42 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas do biodiesel na transesterificação por via etílica



Fonte: O Autor (2018).

Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

O parâmetro cinético, k , foi obtido a partir do ajuste da Equação 41 a valores da concentração de biodiesel obtidos experimentalmente ao longo do processo de transesterificação, usando regressão não linear, método de Levenberg–Marquardt, no *software* Matlab®. Os valores obtidos, $0,228 \text{ min}^{-1}$ (metanol) e $0,316 \text{ min}^{-1}$ (etanol), concordaram em ordem de grandeza com os obtidos por Bambase *et al.* (2007), Klofutar *et al.* (2010), Richard *et al.* (2013) e Silva *et al.* (2018).

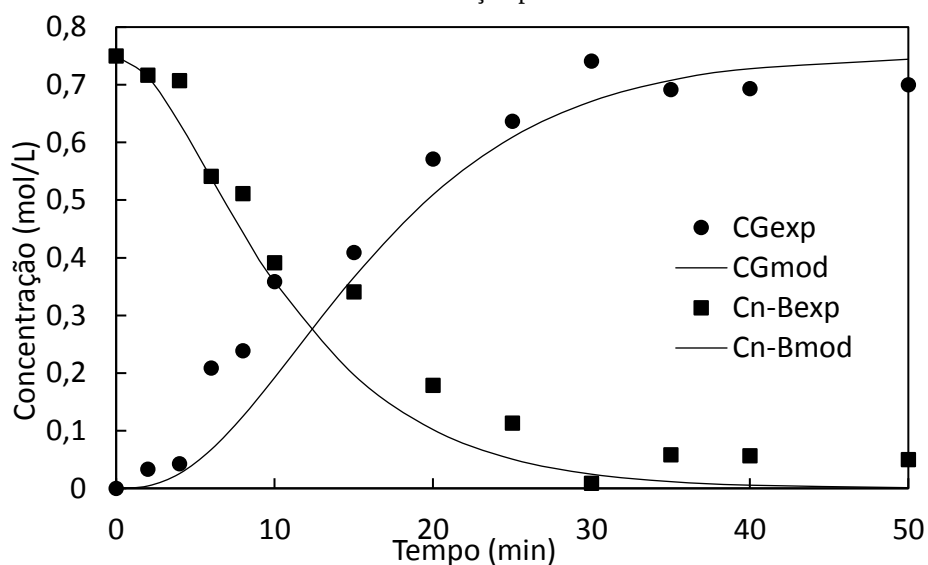
As curvas dispostas nas Figuras 41 e 42, bem como os valores obtidos para as constantes cinéticas, mostraram que o processo evoluiu mais rapidamente utilizando etanol como álcool. Isso já foi relatado em outros trabalhos (LIKOZAR, B; LEVEC, J., 2017 (a) e (b); SILVA *et al.*, 2018) e é atribuído, sobretudo, à maior miscibilidade entre etanol e os triacilgliceróis. De fato, observou-se que nas condições operadas, sem a adição do catalisador, o etanol e o óleo formam uma emulsão que leva mais tempo para separação de fase quando a agitação é cessada, enquanto com o metanol a separação se inicia quase que instantaneamente. A adição de catalisador dá início à reação, e a formação de intermediários favorece o surgimento de uma emulsão mais estável, passando o processo a operar como pseudo-homogêneo.

Não foi possível quantificar os intermediários nem os triglicerídeos durante o processo; no entanto é possível obter os valores experimentais de sua soma C_{n-B} ($C_{TG} + C_{DG} + C_{MG}$), a partir do balanço molar $C_{TG0} = C_{n-B} + C_G$, onde C_G é a concentração molar de glicerol obtida por análise de CLAE. A soma das Equações 36-38 fornece a Equação 82 que descreve a evolução temporal de C_{n-B} ao longo do processo. Seus valores experimentais e modelados, bem como os de glicerol estão dispostos nas Figuras 43 e 44.

$$C_{n-B} = C_{TG0} \cdot e^{-kt} \left(\frac{k^2 t^2}{2} + kt + 1 \right) \quad (82)$$

Os valores dos coeficientes de determinação R foram todos superiores a 0,98 indicando que as equações descreveram adequadamente a variação dos dados experimentais. Dessa forma, pode-se dispor, com razoável grau de confiança, as evoluções temporais das concentrações de tri, di e monoacilgliceróis ao longo do tempo a partir das Equações 36-38 (Figuras 45 e 46).

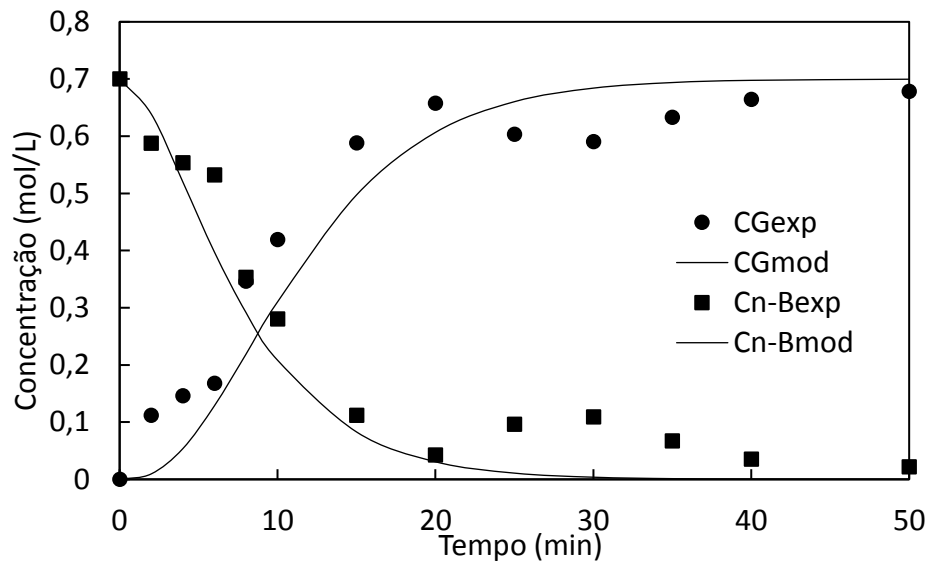
Figura 43 - Evolução temporal das concentrações de glicerol e glicerídeos (C_{n-B}) experimentais e modeladas na transesterificação por via metílica



Fonte: O Autor (2018).

Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

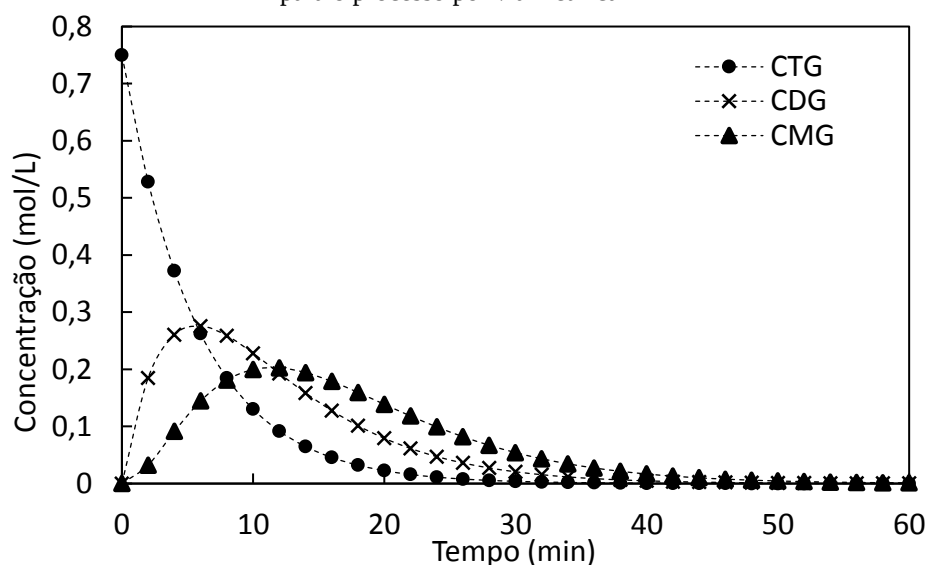
Figura 44 - Evolução temporal das concentrações de glicerol e glicerídeos (C_{n-B}) experimentais e modeladas na transesterificação por via etílica



Fonte: O Autor (2018).

Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

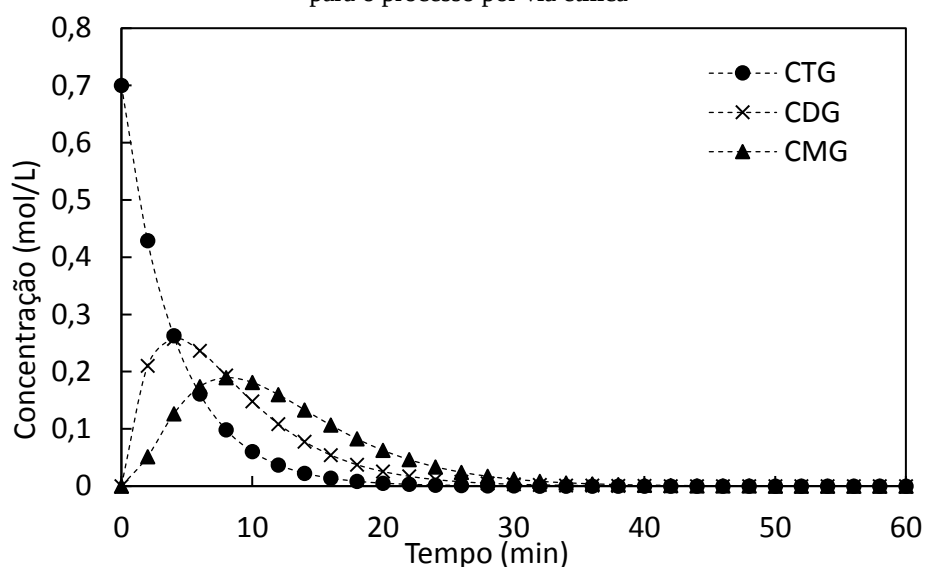
Figura 45 - Evolução temporal das concentrações de tri, di e monoacilgliceróis modeladas pelas Equações 36-38 para o processo por via metílica



Fonte: O Autor (2018).

Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

Figura 46 - Evolução temporal das concentrações de tri, di e monoacilgliceróis modeladas pelas Equações 36-38 para o processo por via etílica



Fonte: O Autor (2018).

Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

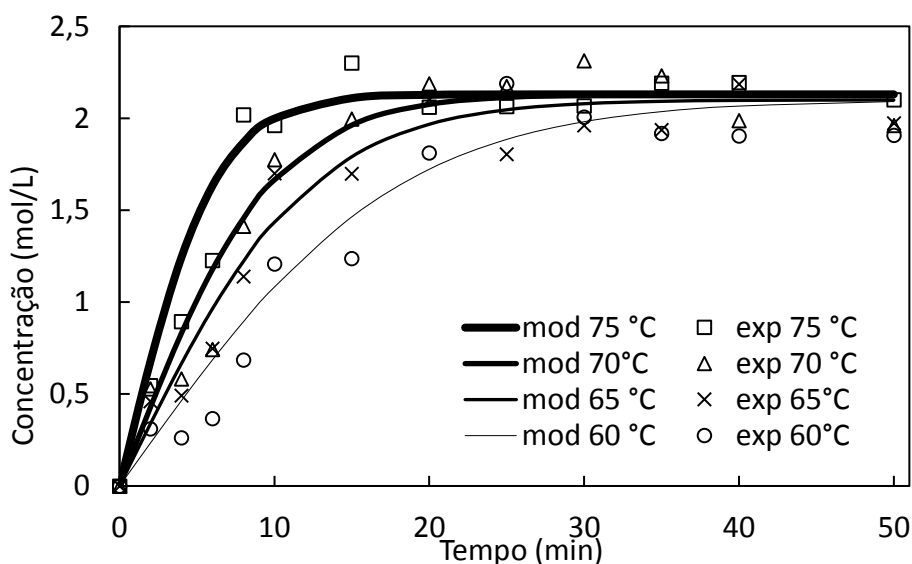
As curvas dispostas nas Figuras 45 e 46 para os tri, di e monoacilgliceróis têm formas coerentes com as reportadas na literatura (KNOTHE *et al.*, 2006) com algumas discrepâncias, sobretudo no perfil da variação da concentração de triacilglicerol que parece evoluir um pouco mais rápido neste trabalho.

No entanto, dois pontos devem ser ressaltados: 1) conforme relataram Knothe, Krahl e Gerpen (2010), os detalhes da variação de intermediários durante o processo de transesterificação variam de reação para reação, dependendo das condições; 2) o objetivo primordial da cinética é a predição das concentrações de produtos. Dessa forma, como os resultados obtidos para variação da concentração de biodiesel e glicerol mostraram que os modelos aqui formulados são efetivamente adequados, isto compensa possíveis desvios na predição do modelo para as concentrações dos intermediários.

5.5 CINÉTICA DE PRODUÇÃO DOS ÉSTERES SOB O EFEITO DA TEMPERATURA

As Figuras 47 e 48 dispõem as evoluções temporais experimentais e modeladas do biodiesel para a metanólise e etanólise nas diferentes temperaturas. Pode-se ver que o modelo ajustou bem aos dados experimentais. Isso é corroborado pelos valores dos coeficientes de determinação, R, que foram todos acima de 0,98 (gráficos de paridades Apêndice C).

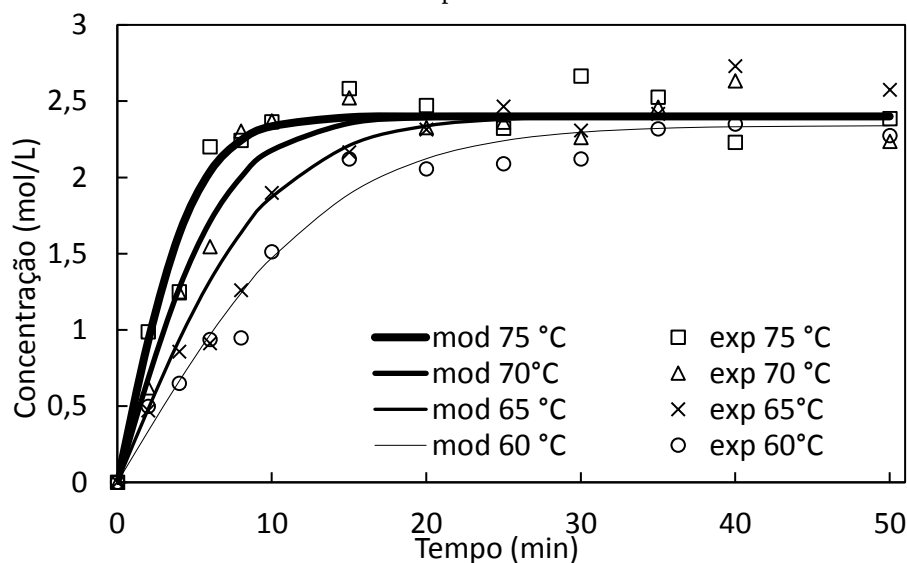
Figura 47 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel produzido por via metílica em temperaturas variadas.



Fonte: O Autor (2018).

Condições: N=600 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

Figura 48 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel produzido por via etílica em temperaturas variadas.



Fonte: O Autor (2018).

Condições: N=600 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

Está observado que as reações químicas evoluem mais rapidamente na etanólise, refletindo nos valores obtidos para as constantes de velocidade via ajustes dos modelos aos dados experimentais (Tabela 14).

Tabela 14 - Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k , do biodiesel nos processos de metanólise e etanólise em temperaturas variadas

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$k - \text{metanol} (L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,228	0,251	0,429	0,545
$k - \text{etanol} (L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,326	0,398	0,476	0,614

Fonte: O Autor (2018).

Os valores expostos na Tabela 14 foram da ordem de magnitude daqueles encontrados por Silva (2013) e Silva *et al.* (2018). Também concordaram com aqueles encontrados por Bambase *et al.* (2007), Klofutar *et al.* (2010), Richard *et al.* (2013) e Vicente *et al.* (2006) para as reações diretas.

Embora o metanol seja mais reativo, o etanol, por ser menos polar, é mais miscível nos triglicerídeos o que favorece a velocidade de reação, já que efeitos de solubilização também influenciam na cinética do processo. Na reação com etanol forma mais rapidamente uma emulsão, mais estável em comparação com o metanol, que auxilia na solubilização dos

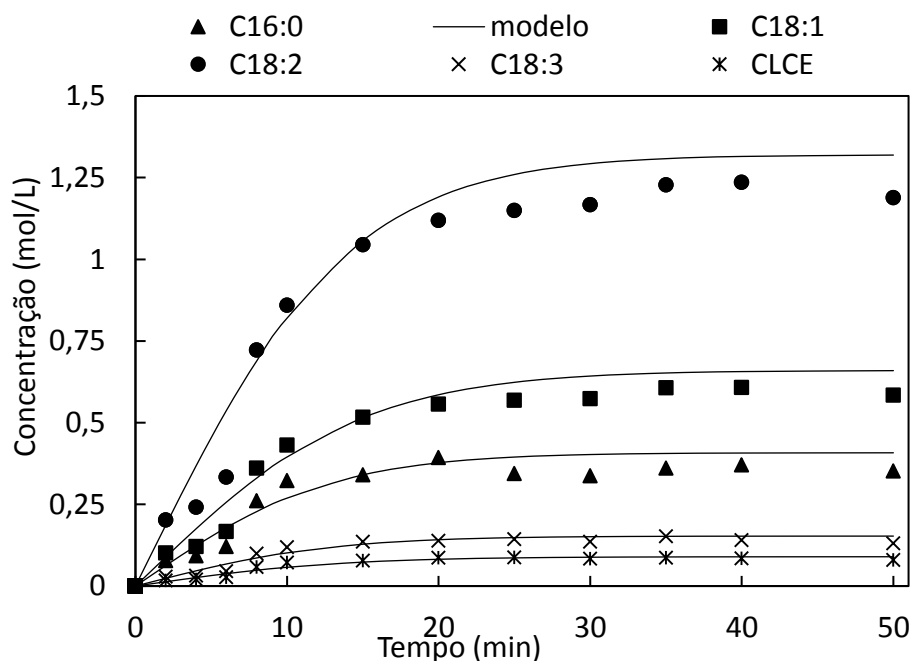
glicerídeos no álcool. Essa maior estabilidade da emulsão também pode trazer problemas ao final do processo por dificultar a separação de fases biodiesel e glicerol (CHAVES, 2008).

5.5.1 Cinética dos ésteres graxos individuais

A disponibilidade dos resultados das operações de transesterificação em termos dos ésteres individuais, obtidos com boa precisão por cromatografia gasosa suscitaram a possibilidade de representar via modelo matemático as evoluções dos ésteres produtos das metanólise e etanólise.

As Figuras 49 e 50 mostram a variação temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres metílicos e etílicos correspondentes aos ácidos graxos individuais que constituíram o óleo utilizado para o processo na temperatura de 60°C. Os gráficos de paridade, bem como os correspondentes às evoluções temporais das concentrações em outras temperaturas podem ser consultadas no Apêndice C. Observa-se nela que valeu, sobretudo, o efeito da concentração. Os ésteres formados em maiores quantidades foram aqueles que correspondiam a ácidos graxos em maior concentração na matéria-prima.

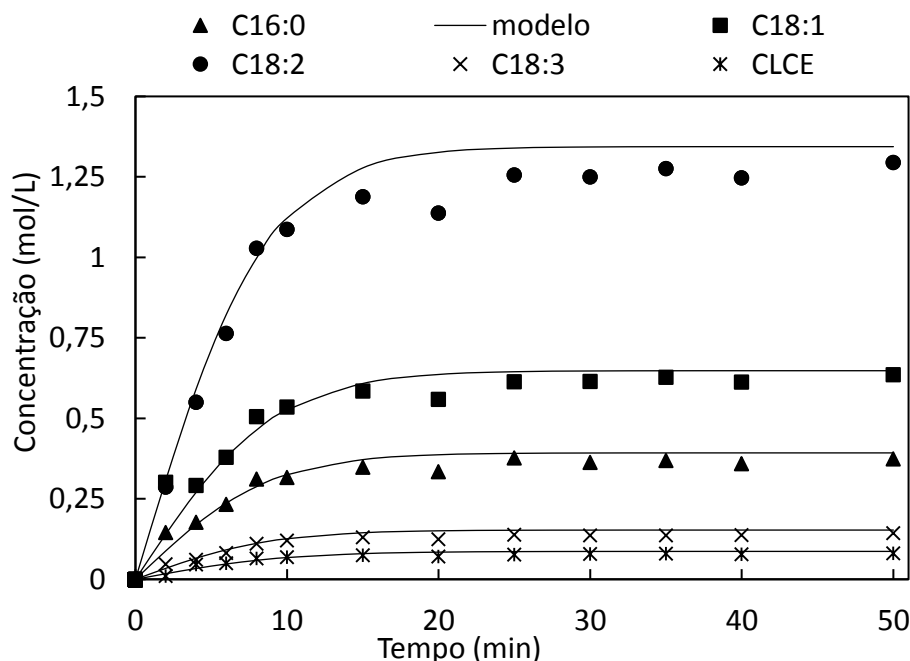
Figura 49 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres individuais metílicos



Fonte: O Autor (2018).

Condições: N=600 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

Figura 50 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres individuais etílicos



Fonte: O Autor (2018).

Condições: N=600 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

A composição química das matérias-primas afeta as propriedades do biodiesel e estas interferências estão relacionadas com as características dos ácidos graxos que compõem a matéria-prima e consequentemente o biodiesel obtido a partir desta. As Tabelas 15 e 16 mostram os valores obtidos para as constantes de reação dos ésteres graxos individuais metílicos e etílicos, respectivamente, a partir do ajuste das Equações 56-60 aos dados experimentais.

Tabela 15 - Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k_i , dos ésteres graxos individuais no processo de metanólise em temperaturas variadas

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$k_{16:0}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,231	0,242	0,328	0,478
$k_{18:1}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,202	0,247	0,388	0,472
$k_{18:2}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,222	0,263	0,415	0,538
$k_{18:3}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,233	0,283	0,434	0,528
k_{LCE} ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,221	0,250	0,327	0,474

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 16 - Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k_i , dos ésteres graxos individuais no processo de etanólise em temperaturas variadas

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$k_{16:0}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,340	0,368	0,456	0,593
$k_{18:1}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,327	0,359	0,463	0,619
$k_{18:2}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,347	0,386	0,497	0,623
$k_{18:3}$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,337	0,401	0,486	0,624
k_{LCE} ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,302	0,345	0,437	0,602

Fonte: O Autor (2018).

Na temperatura de 60 °C, observou-se que os valores obtidos para as constantes de velocidade para os ésteres graxos individuais são aproximadamente iguais, tanto na metanólise quanto na etanólise. No entanto, os valores para a seletividade cinética dispostos na Tabela 17 mostraram que os ésteres metílicos C18:1 são os menos favorecidos no processo operado a essa temperatura. A partir de 65 °C, os ésteres C18:2 e C18:3 metílicos e etílicos se desenvolvem mais rapidamente e são mais favorecidos. Isso pode ser devido ao fato de que o aumento do número de insaturações aumentam a reatividade da molécula. Por outro lado, sabe-se que o aumento do número de carbonos diminui a reatividade. Talvez seja por essa razão que os valores para as constantes de reações obtidos para os ésteres C16:0 e C18:1 sejam bastante próximos, pois enquanto um tem cadeia carbônica menor, mas não possui insaturação; o outro apresenta uma insaturação, porém possui cadeia mais longa, que além de diminuir a reatividade, também aumenta o caráter apolar e diminui a solubilidade do éster no álcool.

Os ésteres metílicos LCE são compostos em grande maioria pelo oleato de metila, que apresenta em sua estrutura dezoito átomos de carbono e nenhuma insaturação (C18:0), e por alguns traços de palmitoleato de metila (C16:1), miristato de metila (C14:0) e laurato de metila (C12:0). Esperava-se, pela natureza do C18:0 e por este ser o componente majoritário na mistura LCE, que esse grupo de ésteres apresentassem uma evolução mais lenta que os demais. Todavia, como pode ser observado na Tabela 15 e 17, eles evoluem aproximadamente da mesma forma que os ésteres C16:0 e C18:1. Dentre os ésteres com 18 carbonos, o LCE e o C18:1 são os que têm menor velocidade de reação e menor predileção cinética, isso está de acordo com o tamanho da cadeia e o número de saturações têm influência significativa na reação. É interessante também observar que, embora a reação ocorra com maior velocidade na etanólise, os valores obtidos para as seletividades cinéticas, Equação 84, em ambos processos indicam que as interações entre os ácidos graxos e os álcoois ocorrem com evoluções similares.

$$S_i = \frac{k_i}{k_1+k_2+k_3+k_4} \times 100\% \quad 84$$

Pôde se observar que os valores obtidos experimentalmente para as constantes cinéticas dos ésteres graxos individuais (k_i) se relacionam com os valores obtidos para o biodiesel de acordo com a Equação 85 abaixo. Os valores das constantes cinéticas para os biodieseis calculados pela Equação 85 estão dispostos na Tabela 19 e foram muito próximos dos obtidos experimentalmente.

$$k = \sum_i (k_i \times x_i) \quad 85$$

Sendo x_i a concentração do éster individual i no óleo e k_i é o valor da respectiva constante cinética.

Tabela 17 - Seletividade dos ésteres graxos individuais no processo de metanólise em temperaturas variadas

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$Sel_{16:0}$ (%)	21,01	18,83	17,32	19,20
$Sel_{18:1}$ (%)	18,37	19,21	20,51	18,94
$Sel_{18:2}$ (%)	19,32	20,47	21,94	21,61
$Sel_{18:3}$ (%)	21,19	22,02	22,94	21,21
Sel_{LCE} (%)	20,10	19,47	17,28	19,04

Fonte: O Autor (2018).

Os resultados mostraram que a seletividade cinética é aproximadamente igual para todos outros ésteres no biodiesel metílico e etílico (Tabela 17 e 18). Isso significa que, dispondo de um método viável, a incrementação da composição de determinado ácido graxo na matéria-prima a fim de se controlar as propriedades do biodiesel não causaria grandes impactos na cinética do processo.

Tabela 18 - Seletividade dos ésteres graxos individuais no processo de etanólise em temperaturas variadas

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$Sel_{16:0}$ (%)	20,69	19,80	19,49	19,00
$Sel_{18:1}$ (%)	19,90	19,31	19,79	19,83
$Sel_{18:2}$ (%)	21,13	20,76	21,24	19,96
$Sel_{18:3}$ (%)	19,90	21,57	20,77	19,36
Sel_{LCE} (%)	18,38	18,56	18,70	21,85

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 19 - Valores calculados para as constantes cinéticas de reação, k, pela Equação 85

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$k - metanol (L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$	0,214	0,257	0,395	0,511
$k - etanol (L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$	0,339	0,377	0,481	0,617

Fonte: O Autor (2018).

Os resultados em termos da temperatura permitiram aplicar a Equação de Arrhenius (Equação 12), indicando valores para a energia de ativação, E_a , e o fator pré-exponencial, k_0 , para os biodieseis e os ésteres graxos individuais metílicos e etílicos (Apêndice D). Os valores obtidos estão expostos nas Tabelas 20, 21 e 22.

Tabela 20 - Energia de ativação, E_a , e fator pré-exponencial, k_0 , processos de metanólise e etanólise

	$E_a (kJ \cdot mol^{-1})$	$k_0 (L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
<i>Metanólise</i>	61,66	$4,85 \times 10^8$	0,979
<i>Etanólise</i>	39,99	$4,42 \times 10^5$	0,993

Fonte: O Autor (2018).

Observa-se que os valores obtidos para a energia de ativação são maiores nos processos de metanólise, quase o dobro, do que aqueles dos processos de etanólise. O processo alcalino catalítico é mais exigente em termos energético, o que indicaria a necessidade de se operar a temperaturas mais elevadas ou usar um teor maior do catalisador (NaOH) para se conseguir a mesma velocidade de processamento quando da operação de etanólise.

Os valores obtidos para os biodieseis estiveram de acordo com os encontrados por Doeel, Konar e Boocock (2008) e Garnica (2009). Também forma da mesma ordem de magnitude que os encontrados em outros trabalhos que consideraram a cinética do processo em três etapas reversíveis ou irreversíveis (BASHIRI e POURBEIRAM, 2016; BAMBASE *et al.*,

2007; DARNOKO e CHERYAN, 2000; FREEDMAN, BUTTERFIELD e PRYDE, 1986; NARVAEZ. RINCÓN e SÁNCHEZ, 2007; e STAMENKOVIC *et al.*, 2008).

Observando-se os dados das Tabelas 20, 21 e 22, observam-se valores das energias de ativação dos biodieseis aproximadamente iguais aquelas dos ésteres etílicos e metílicos C18:2. Isso deve ocorrer devido a maior concentração desses ésteres. Em ambos processos, observa-se valores menores para os ésteres palmitato, indicando que esses podem reagir mais rapidamente.

Embora, inicialmente, cada ácido graxo esteja ligado aleatoriamente ao glicerol na molécula de triglicerídeo, espera-se que isso não influencie significativamente na reação devido ao excesso do álcool utilizado. De fato, os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza que outros obtidos para esterificação, caso do ácido láurico (MURAD, 2017).

Tabela 21 - Energia de ativação, E_a , e fator pré-exponencial, k_0 , processos de metanólise

Éster graxo	E_a (kJ . mol ⁻¹)	k_0 (L . mol ⁻¹ . min ⁻¹)	R ²
16:0	47,67	$8,89 \times 10^6$	0,907
18:1	57,65	$2,18 \times 10^8$	0,972
18:2	62,46	$1,32 \times 10^9$	0,980
18:3	55,49	$1,20 \times 10^8$	0,974
LCE	49,10	$8,89 \times 10^6$	0,950

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 22 - Energia de ativação, E_a , e fator pré-exponencial, k_0 , processos de etanólise

Éster graxo	E_a (kJ . mol ⁻¹)	k_0 (L . mol ⁻¹ . min ⁻¹)	R ²
16:0	36,16	$1,63 \times 10^5$	0,947
18:1	41,17	$1,20 \times 10^6$	0,952
18:2	38,56	$4,42 \times 10^5$	0,972
18:3	39,18	$4,42 \times 10^5$	0,999
LCE	51,47	$2,42 \times 10^7$	0,929

Fonte: O Autor (2018).

O etanol, por ser menos polar, se mistura melhor com os triglicerídeos. Isso é refletido tanto nas velocidades maiores em mesmas condições de operação, bem como nos níveis de rendimento mais elevados obtidos, conforme pode ser visto nas Tabelas 23 e 24. Em ambos

processos, observa-se que os ésteres etílicos e metílicos C16:0 apresentaram maiores rendimento reacional, enquanto os ésteres metílicos LCE tiveram o menor desempenho.

Tabela 23 - Rendimento dos ésteres graxos individuais na metanólise sob efeito da temperatura

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$R_{16:0}$ (%)	91,2	89,09	93,69	90,72
$R_{18:1}$ (%)	78,8	83,18	81,72	83,44
$R_{18:2}$ (%)	82,1	85,02	88,47	87,96
$R_{18:3}$ (%)	75,3	79,91	88,82	84,92
R_{LCE} (%)	68,0	74,20	72,56	87,83

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 24 - Rendimento dos ésteres graxos individuais no processo de etanólise sob efeito da temperatura

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
$R_{16:0}$ (%)	89,15	94,60	93,17	95,23
$R_{18:1}$ (%)	87,76	94,97	91,75	89,74
$R_{18:2}$ (%)	92,63	93,71	93,89	94,75
$R_{18:3}$ (%)	87,93	92,97	90,69	86,47
R_{LCE} (%)	78,97	85,55	82,52	86,61

Fonte: O Autor (2018).

Como já comentado na introdução, matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados, como é o caso do óleo de soja, que contém como ácidos graxos majoritários o ácido linoléico e linolênico, produzem biodiesel com maior suscetibilidade à oxidação. De fato, biodiesel com maior quantidade de oleato e linoleato é mais susceptível a oxidação que o biodiesel contendo maior quantidade de palmitato, éster saturado. Os ésteres C16:0 também fornecem ao biodiesel maior número de cetano e maior calor de combustão. O maior problema desses ésteres é que são sólidos na temperatura ambiente e aumentam o ponto de fusão do biodiesel, bem como sua viscosidade.

5.6 CINÉTICA HETEROGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Observadas condições de operação em que existem possibilidades de misturas deficientes entre as fases presentes durante o processamento da transesterificação, foram feitas

interpretações do comportamento cinético dos sistemas óleo-álcool-biodiesel-glicerol assumindo-os como heterogêneos do tipo líquido-líquido. Os resultados das citadas operações são apresentados nas Figuras 51-56, em termos das curvas experimentais e modeladas dos teores de ésteres ao longo do tempo em condições de temperatura e velocidade de agitação variáveis. Observou-se que os processamentos com etanol evoluíram mais rapidamente e alcançaram maiores níveis de concentração de biodiesel no equilíbrio. Isso é devido, possivelmente, ao seu caráter menos polar, e assim sendo mais solúvel nos óleos vegetais, consequentemente, atingiu maiores valores de massa transferidos de uma fase à outra. Como a transferência dos triglicerídeos é um fator que influencia diretamente sobre a conversão do processo, pois atua fornecendo um dos reagentes (MELO 2007), isso favoreceu a maior evolução da etanólise.

A transesterificação é fortemente dependente da temperatura, sendo favorecida com o aumento dessa. Isto é observado nas Figuras 51-56, onde os sistemas com mesma velocidade de agitação apresentam diferentes valores de concentração de biodiesel para diferentes temperaturas.

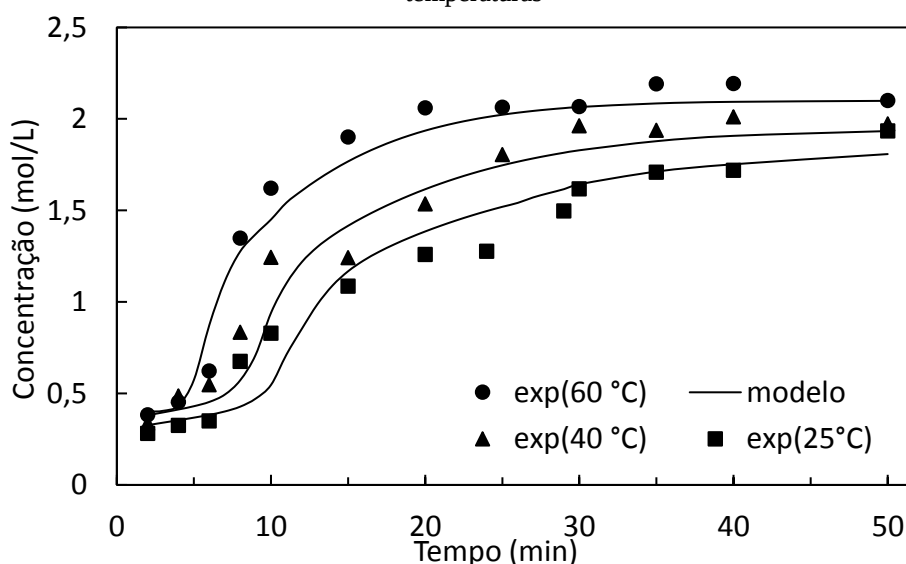
As aparências das curvas são sigmoidais. Na literatura (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; STAVARACHE *et al.*, 2005; STAMENKOVIC *et al.* 2007; LIKOZAR e LEVEC, 2014a) isso é explicado considerando que o sistema se desenvolve em três etapas: (1) região inicial controlada pela transferência de massa entre álcool e óleo, seguida de (2) regime cinético químico e, por fim, regido pela (3) separação entre os produtos biodiesel e glicerol. Os autores relataram que no início do processo, etapa controlada pela transferência de massa, valores maiores de temperatura afetam as propriedades físicas das fases, e levam a maiores valores de estado de agitação das moléculas de reagentes, aumentando a incidência de colisões entre si e modificando, favoravelmente, propriedades das fases óleo e álcool, como solubilidade, tensão superficial e viscosidade. Também mencionaram que com o prosseguimento da reação, ocorre a formação de intermediários e sabões, cujas propriedades surfactantes, devido ao fato de possuírem grupos com caráter polar e apolar em suas estruturas, minimizam as limitações de transferência de massa. Nessa região, esses autores consideram que o processo ocorre com caráter pseudo-homogêneo.

No sentido de elucidar o caráter pseudo-homogêneo/heterogêneo do processo, em alguns experimentos realizados, a agitação foi cessada nos tempos de 5, 10 e 20 minutos e três amostras, em triplicata, da mistura reacional em repouso foram retiradas, em intervalos de tempo de 5 minutos, as quais foram preparadas e analisadas por CG. Os resultados (Apêndice

E) mostraram que cessando a agitação, não há prosseguimento da reação. Isso evidencia que, embora a formação de intermediários minimize as limitações à transferência de massa no processo, o aspecto eliminação das resistências entre as fases é afetado pela falta de agitação, indicando o caráter essencialmente heterogêneo do sistema.

Decorrente do obtido experimentalmente, foi possível identificar o comportamento operacional dos processos e formular modelos matemáticos cinéticos detalhados, incluindo os efeitos de transferência de massa e de distribuição entre fases, consistentes com as presenças de duas fases reagentes e duas fases produtos, a fim de servir à descrição do processo (Figuras 51-56). A resolução dos modelos, dados pelas Equação 73, 75 e 76, via ajuste dos dados modelados aos dados experimentais permitiu a obtenção de valores para os parâmetros cinéticos, de transferência de massa e de partição dispostos nas Tabelas 25 e 30. No modelo elaborado o coeficiente volumétrico de transferência de massa K_{TG} está em função de: $K_{TG} = a_{OL/A} \cdot \lambda \cdot D_{A/TG}^0 \cdot C_{TG/A}$. Os gráficos de paridades (Apêndice F) juntamente com os coeficientes de determinação (todos acima de 0,95) indicaram que os dados experimentais se ajustam adequadamente ao modelo.

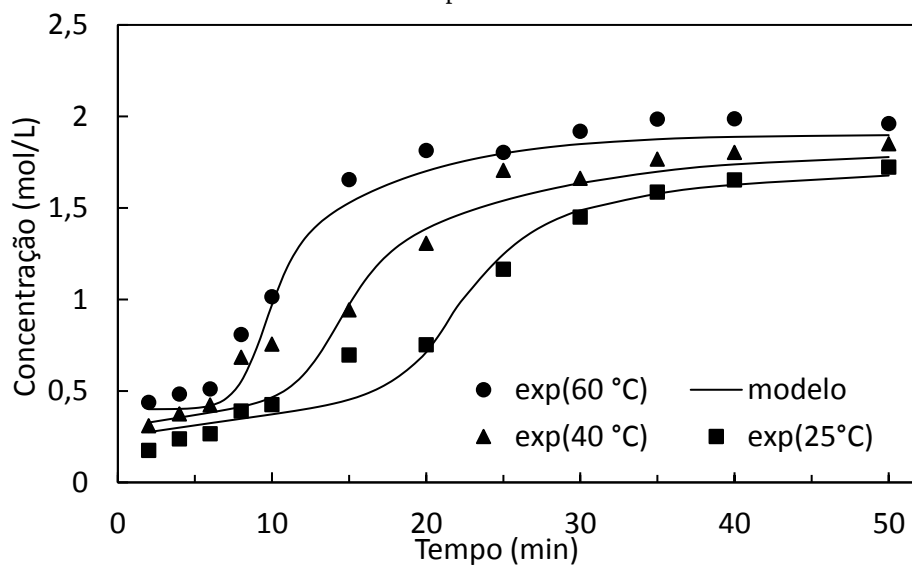
Figura 51 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos sob variadas temperaturas



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

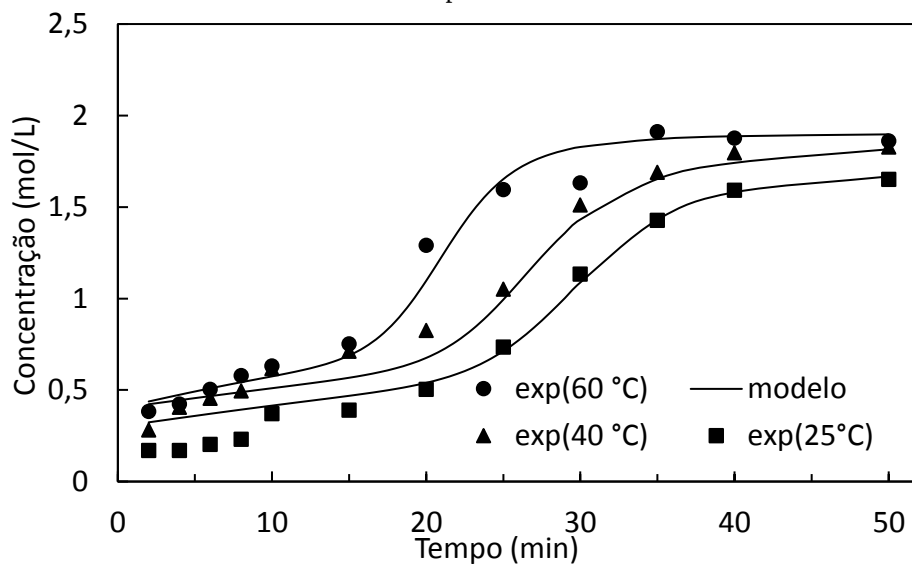
Figura 52 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos sob variadas temperaturas



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

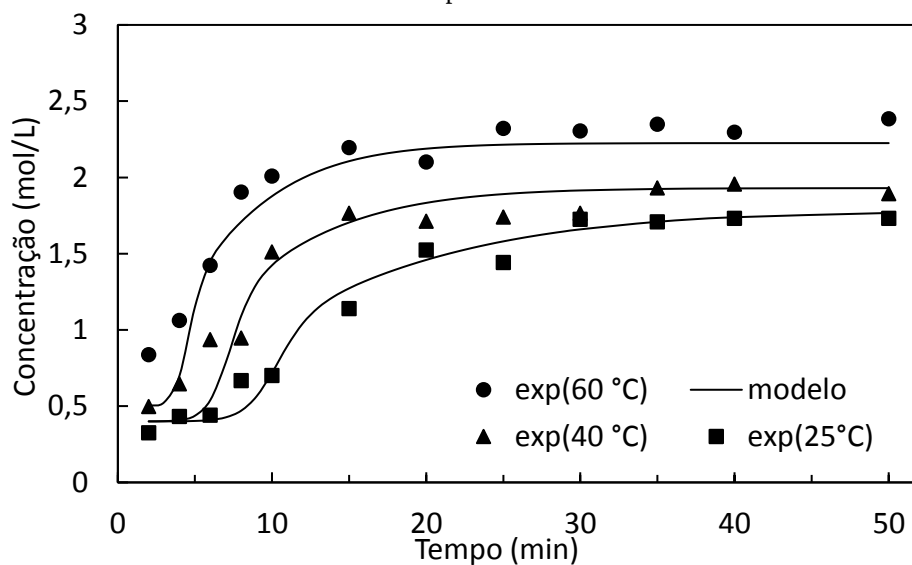
Figura 53 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos sob variadas temperaturas



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

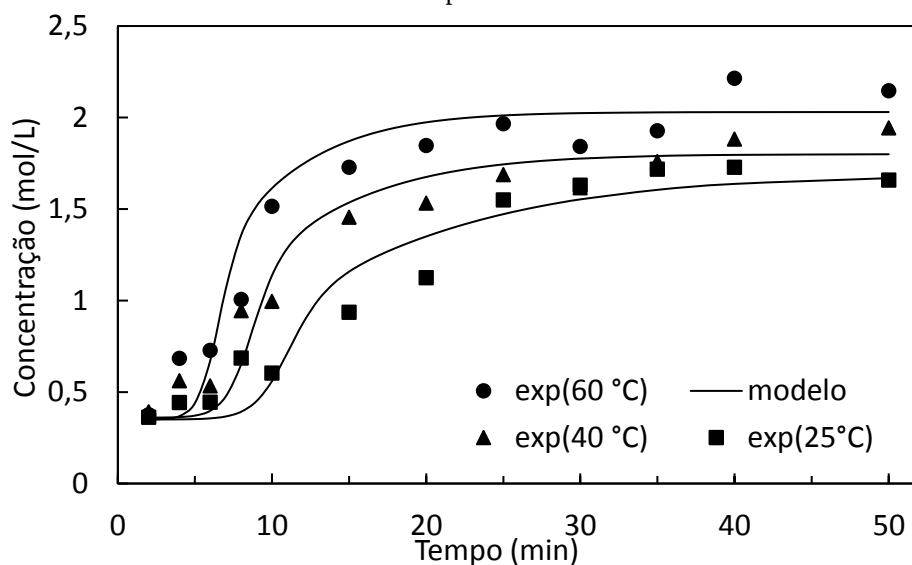
Figura 54 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos sob variadas temperaturas



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

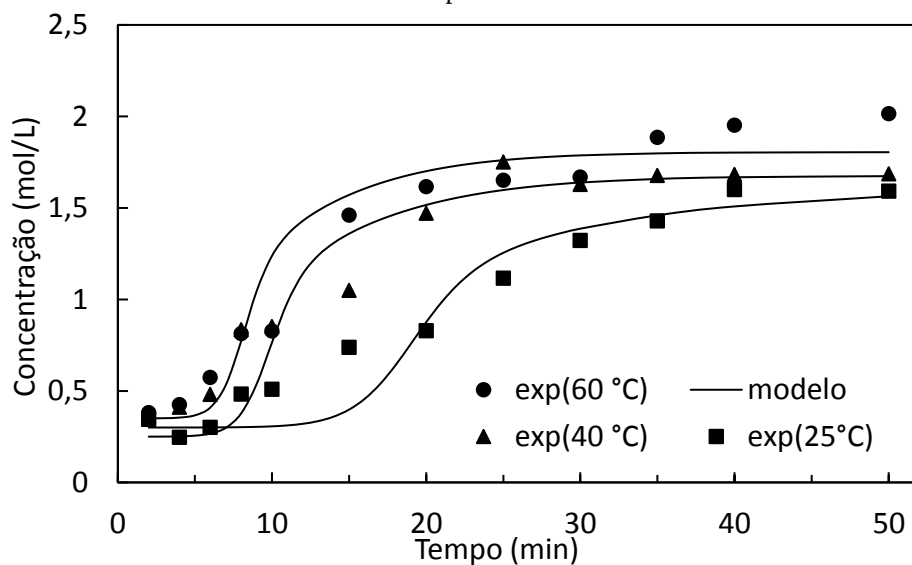
Figura 55 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos sob variadas temperaturas



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

Figura 56 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos sob variadas temperaturas



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

Tabela 25 - Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de metanólise em função da velocidade de agitação

	600 rpm	400 rpm	200 rpm
k (L.mol ⁻¹ . min ⁻¹)	0,196	0,196	0,196
$a_{OL/A}$ (mm ⁻¹)	1,96	1,52	1,35
Λ (m ⁻¹)	$3,56 \times 10^9$	$2,77 \times 10^9$	$9,41 \times 10^8$
$D_{A/TG}^0$ (m ² /s)	$8,39 \times 10^{-10}$	$8,39 \times 10^{-10}$	$8,39 \times 10^{-10}$
α_{TG}	0,665	0,734	0,914
α_G	$6,84 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-2}$
K_G (s ⁻¹)	$9,41 \times 10^{-4}$	$5,70 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-4}$

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 26 - Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de metanólise em função da velocidade de agitação

	600 rpm	400 rpm	200 rpm
k (L.mol ⁻¹ . min ⁻¹)	0,134	0,134	0,134
$a_{OL/A}$ (mm ⁻¹)	0,856	0,682	0,534
Λ (m ⁻¹)	$3,63 \times 10^9$	$2,91 \times 10^9$	$1,79 \times 10^9$
$D_{A/TG}^0$ (m ² /s)	$6,04 \times 10^{-10}$	$6,04 \times 10^{-10}$	$6,04 \times 10^{-10}$
α_{TG}	0,881	0,914	0,934
α_G	$2,90 \times 10^{-2}$	$2,75 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-2}$
K_G (s ⁻¹)	$5,10 \times 10^{-4}$	$3,82 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 27 - Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de metanólise em função da velocidade de agitação

	600 rpm	400 rpm	200 rpm
k (L.mol ⁻¹ . min ⁻¹)	0,125	0,125	0,125
$a_{OL/A}$ (mm ⁻¹)	0,321	0,276	0,255
Λ (m ⁻¹)	$1,80 \times 10^{10}$	$1,10 \times 10^{10}$	$8,86 \times 10^9$
$D_{A/TG}^0$ (m ² /s)	$1,42 \times 10^{-10}$	$1,42 \times 10^{-10}$	$1,42 \times 10^{-10}$
α_{TG}	0,975	0,988	0,989
α_G	$2,60 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$2,05 \times 10^{-2}$
K_G (s ⁻¹)	$4,67 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-4}$

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 28 - Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de etanólise em função da velocidade de agitação

	600 rpm	400 rpm	200 rpm
k (L.mol ⁻¹ . min ⁻¹)	0,279	0,279	0,279
$a_{OL/A}$ (mm ⁻¹)	0,838	0,716	0,637
Λ (m ⁻¹)	$7,33 \times 10^{10}$	$4,27 \times 10^{10}$	$3,06 \times 10^9$
$D_{A/TG}^0$ (m ² /s)	$6,00 \times 10^{-10}$	$6,00 \times 10^{-10}$	$6,00 \times 10^{-10}$
α_{TG}	0,709	0,729	0,841
α_G	$4,29 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-2}$
K_G (s ⁻¹)	$1,20 \times 10^{-3}$	$8,32 \times 10^{-4}$	$6,67 \times 10^{-4}$

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 29 - Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de etanólise em função da velocidade de agitação

	600 rpm	400 rpm	200 rpm
k (L.mol ⁻¹ . min ⁻¹)	0,223	0,223	0,223
$a_{OL/A}$ (mm ⁻¹)	0,613	0,568	0,419
Λ (m ⁻¹)	4,29×10 ⁹	4,49×10 ⁹	5,38×10 ⁹
$D_{A/TG}^0$ (m ² /s)	4,31×10 ⁻¹⁰	4,31×10 ⁻¹⁰	4,31×10 ⁻¹⁰
α_{TG}	0,800	0,850	0,859
α_G	4,17×10 ⁻²	4,13×10 ⁻²	4,04×10 ⁻²
K_G (s ⁻¹)	7,52×10 ⁻³	6,27×10 ⁻⁴	5,54×10 ⁻⁴

Fonte: O Autor (2018).

Tabela 30 - Valores obtidos para k , $a_{OL/A}$, Λ , $D_{A/TG}^0$, α_{TG} , α_G e K_G aos dados experimentais para o processo de etanólise em função da velocidade de agitação

	600 rpm	400 rpm	200 rpm
k (L.mol ⁻¹ . min ⁻¹)	0,135	0,135	0,135
$a_{OL/A}$ (mm ⁻¹)	0,511	0,412	0,370
Λ (m ⁻¹)	1,80×10 ¹⁰	2,09×10 ¹⁰	1,34×10 ¹⁰
$D_{A/TG}^0$ (m ² /s)	1,01×10 ⁻¹⁰	1,01×10 ⁻¹⁰	1,01×10 ⁻¹⁰
α_{TG}	0,886	0,917	0,934
α_G	4,23×10 ⁻²	3,68×10 ⁻²	3,64×10 ⁻²
K_G (s ⁻¹)	5,31×10 ⁻⁴	3,82×10 ⁻⁴	2,85×10 ⁻⁴

Fonte: O Autor (2018).

As análises dos dados expostos nas Tabelas 25-30 indicaram que os efeitos da temperatura e da velocidade de agitação agem conjuntamente influenciando a transferência de massa e a distribuição entre fases.

A área interfacial óleo – álcool e o coeficiente de transferência de massa (expresso por $\Lambda \cdot D_{A/TG}^0$) parecem sofrer mais influência da temperatura que da velocidade de agitação. Isso indica que a taxa de transferência de massa depende da temperatura, mesmo que sejam usadas velocidades de agitação intensas. Embora não seja possível calcular diretamente o coeficiente volumétrico de transferência de massa, uma vez que este é definido em função da concentração de triglicerídeo no álcool, que é dinâmica, foi possível estimar suas ordens de grandeza: 10⁻⁴ – 10⁻³ s⁻¹. Esses valores foram da mesma magnitude daqueles obtidos nas condições de transferência de massa sem reação, o que é coerente com a teoria, pois sendo um parâmetro

físico, seus valores são, normalmente, independentes de reação. Da mesma forma, os valores obtidos via resolução do modelo matemático para o coeficiente de partição entre fases foram próximos daqueles obtidos experimentalmente nas condições não reativas.

Os valores obtidos para a constante cinética de reação sofreram influência da velocidade de agitação, embora em pequena ordem. Numa mesma temperatura, quando foram usadas velocidades de agitação menores que 600 rpm, os valores obtidos foram menores que os previstos pela Equação de Arrhenius usando dados de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos na seção anterior (5.5).

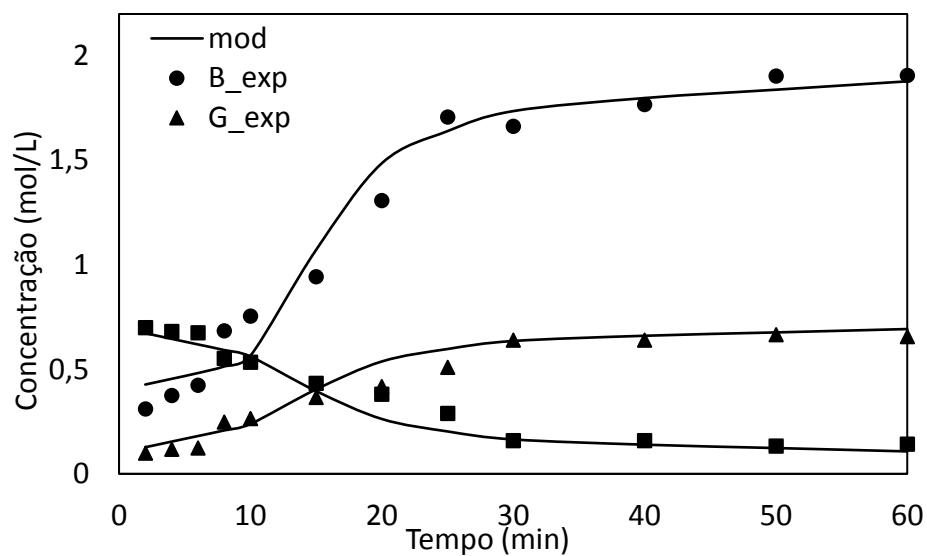
Pela análise dos valores obtidos para o coeficiente de partição dos triglicerídeos, conclui-se que estes distribuíram-se entre as fases óleo e álcool (alcóxido), com predominância de seus conteúdos para a fase álcool no equilíbrio. Comparativamente, segundo os valores estimados, observa-se que a repartição dos triglicerídeos entre a fase óleo e a fase álcool foi mais favorável em metanol do que em etanol.

Para o glicerol, a repartição entre as fases álcool (alcóxido)/biodiesel e aquosa (glicerina) ocorreu com conteúdo mais elevado para aquosa. A repartição do glicerol entre a fase biodiesel e a fase aquosa ocorreu de forma comparável, a partir do metanol e do etanol.

Devido demandar mais do que o dobro de tempo de processo, a separação do glicerol é um dos fatores de maior relevância na produção industrial do biodiesel. Estudos posteriores podem ser desenvolvidos a fim de buscar meios mais rápidos de separação. Uma possibilidade é a adição de glicerina P.A. à mistura biodiesel/glicerol. Como as moléculas de glicerol têm maior afinidades entre si que com as moléculas de ésteres, a glicerina adicional arrastaria o glicerol da mistura e facilitaria a separação por aumentar a força motriz de separação.

Embora tenha se observado bom ajuste entre os dados modelados e experimentais (todos os coeficientes de determinação R^2 tiveram valores maiores que 0,90), como pode ser visto nas Figuras 57 e 58, o modelo não foi sensível à mudança de área interfacial durante o processo. Avaliações feitas com captura de imagem digital mostraram que para o etanol as áreas interfaciais são menores começando com valores em torno de $0,5 \text{ mm}^{-1}$, após 2 minutos de agitação, até valores de $1,5 \text{ mm}^{-1}$ após 30 minutos. Dessa forma, utilizou-se no modelo um valor médio.

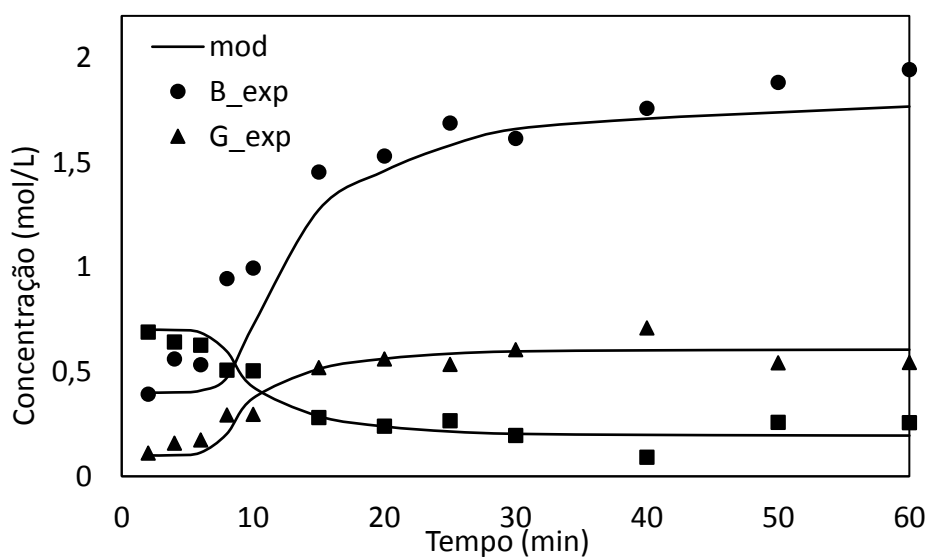
Figura 57 - Evolução temporal das concentrações de ésteres metílicos (biodiesel), glicerol e triglicerídeo



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

Figura 58 - Evolução temporal das concentrações de ésteres etílicos (biodiesel), glicerol e triglicerídeo



Fonte: O Autor (2018).

Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na linha de pesquisa dos objetivos de elucidação da cinética heterogênea do processo de transesterificação de óleo de soja, por rota metílica e etílica, experimentos foram realizados em batelada com de quantificar parâmetros cinéticos, de transferência de massa e de partição entre as fases envolvidas no processo. As conclusões deste trabalho e as perspectivas para trabalhos complementares futuros são apresentadas a seguir.

6.1 CONCLUSÕES

No contexto da avaliação do processo de produção de biodiesel por alcoólises metílica e etílicas alcalinas de óleos vegetais, foram feitas análises da composição da matéria prima utilizada, do conteúdo dos ácidos graxos livres, do teor de ésteres dos biodieseis produzidos, da concentração de glicerol e da área interfacial específica entre o álcool e óleo.

O teor de ácido graxo livre, AGL%, esteve abaixo de 1% em todos os óleos utilizados. As massas molares médias obtidas para os óleos utilizados foram de 877,6 g/mol para o óleo de girassol; 871,8 g/mol para o óleo de soja obtido no Brasil e 871,9 g/mol para o obtido em Portugal. As massas molares de seus biodieseis foram 293,9 g/mol, 292,1 g/mol e 292,0 g/mol, respectivamente.

Observado o comportamento do contato óleo-álcool sob agitação através de análises da área interfacial específica, observou-se uma diminuição de seus valores obtidos com o tempo de agitação. Os valores obtidos variaram entre $1,94 - 0,39 \text{ mm}^{-1}$, para os sistemas com metanol e etanol, nas ordens de seus valores respectivos.

O processo de transesterificação foi tratado no presente desenvolvimento como heterogêneo, após demonstração dos efeitos simplificados usados na prática industrial admitindo-o como um processo pseudo-homogêneo. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram abordagem mais realista, considerando transferência de massa de triglicerídeos para a fase álcool e de glicerol a partir da fase biodiesel.

De modo a consolidar a avaliação do processo, posto como heterogêneo líquido-líquido foram considerados os efeitos devido a mudança de composição ocorrida durante a evolução da operação. Assim, o referido efeito incidiu sobre a taxa de reação e sobre os fluxos de transferência de massa, este considerando que os coeficientes de transferência de massa variáveis ao longo do processo.

Os resultados de formação e separação da glicerina obtidos neste trabalho servem a uma indicação da influência da composição do meio sobre a separação dos produtos na produção de biodiesel por transesterificação alcalina.

Operou-se a transesterificação alcalina do óleo de soja com metanol e etanol sob temperaturas de 25 a 75 °C, posicionando o processo inicialmente como pseudo-homogêneo, cujos o comportamento experimental foi representado por um modelo matemático que forneceu os valores das constantes de reação, os quais variaram entre 0,228 – 0,545 L. mol⁻¹ . min⁻¹, para o biodiesel metílico, e 0,326 – 0,614 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o biodiesel etílico.

Uma análise mais detalhada da operação do processo pseudo-homogêneo, com base em análise cromatográficas precisas, forneceu para os éteres metílicos individuais os seguintes valores das constantes cinéticas: 0,231 – 0,478 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o C16:0; 0,202 – 0,472 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o C18:1; 0,222 – 0,538 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o C18:2; 0,233 – 0,528 para o C18:3; e 0,221 – 0,474 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o LCE. Para os ésteres etílicos resultaram, 0,340 – 0,593 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o C16:0; 0,327 – 0,619 L. mol⁻¹ . min⁻¹ para o C18:1; 0,347 – 0,623 para o C18:2; 0,337 – 0,624 para o C18:3; e 0,302 – 0,602 para os LCE.

Considerando o efeito da temperatura, os valores de energia de ativação para os biodieseis foram de 61,66 kJ . mol⁻¹ para o biodiesel metílico e 39,99 kJ . mol⁻¹ para o etílico. Para os ésteres graxos metílicos, esses valores variaram de 47,7 – 62,46 kJ . mol⁻¹. Na etanolise, esses valores estiveram entre 36,16 – 51,47 kJ . mol⁻¹.

Valores de rendimento reacional também foram calculados para os ésteres graxos individuais em cada processo. Observou-se que em todos os processos, os ésteres C16:0 apresentaram maiores rendimentos reacionais, estando sempre acima de 90%. Por outro lado, os menores valores obtidos foram para os LCE, que oscilaram entre 68,00 - 87,83 % na metanolise; e 78,97 – 86,61 na etanolise.

Quantificadas as taxas de reação intrínsecas do processo em regime pseudo-homogêneo a transesterificação alcalina de óleo de soja desenvolvida com caráter heterogêneo líquido-líquido considerou 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. Para tal concepção foi elaborado um modelo matemático cujas soluções das equações foram confrontadas aos resultados experimentais e permitiu estimar valores para parâmetros cinéticos, de transferência de massa e de partição dos

processos. Os valores estimados para as constantes de velocidade variaram entre 0,211- 0,112 $L/mol.min$ para a metanólise e 0,316-0,116 $L/mol.min$ para etanólise.

Consolidou-se a abordagem realista que admite variação da composição de cada fase durante a evolução do processo. Desta abordagem, os coeficientes de transferência de massa volumétricos dos triglicerídeos entre as fases óleo e álcool foram considerados variáveis com a concentração, e na ordem de $10^{-4} s^{-1}$ para o metanol e $10^{-3} s^{-1}$ para o etanol. Da mesma forma, o coeficiente de partição dos triglicerídeos apresentaram valores entre 0,989 - 0,665 para o metanol e 0,709 – 0,859 para o etanol. Os coeficientes de massa e de partição do glicerol entre as fases álcool:biodiesel/glicerina aquosa, os valores variaram entre:

$$\alpha_G = 6,84 \times 10^{-2} - 2,73 \times 10^{-2} - \text{metanol}; K_G = 9,41 \times 10^{-4} - 1,82 \times 10^{-4} - \text{metanol};$$

$$\alpha_G = 4,29 \times 10^{-2} - 3,64 \times 10^{-2} - \text{etanol}; K_G = 1,20 \times 10^{-3} - 2,85 \times 10^{-4} - \text{etanol}.$$

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementação do trabalho, muitos estudos ainda se fazem necessários. Dentre eles, para fins de continuação e consolidação das presentes abordagens, destacam-se:

- Estudo da influência da razão óleo:álcool na cinética operacional do processo;
- Estudo da lei de distribuição dos triglicerídeos entre as fases e óleo e álcool;
- Estudo da influência da composição de óleo em ácidos graxos na cinética operacional do processo.

REFERÊNCIAS

- ADEWALE, P.; DUMONT, M.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574–588, May 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.039>. Acesso em: 3 nov. 2015.
- AHN, E.; MITTELBAACH, M.; MARR, R. A. Low waste process for the production of biodiesel. **Separation Science and Technology**, v. 30, p. 2021–2233, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496399508010391>. Acesso em: 3 nov. 2015.
- ALBUQUERQUE, Allan de Almeida. **Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/15478>. Acesso em: 15 ago. 2015.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCIA, M.; SANLIB, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2146–2154, Nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.019>. Acesso em: 30 ago. 2015.
- AL-SAKKARIA, E. G.; EL-SHELTAWYA, S. T.; ATTIAB, N. K.; MOSTAFA, S. R. Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 146–157, June 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.008>. Acesso em: 30 ago. 2017.
- ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445–452, Nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.014>. Acesso em: 30 ago. 2015.
- ARAÚJO, Frederico Augusto Dantas. **Processo MDL de produção de biodiesel por via química ácida com sulfato de sódio desidratante**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Tecnologia de Pernambuco, Recife, 2011.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ A. A. Biodiesel separation and purification: a review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, Feb. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>. Acesso em: 30 ago. 2015.
- ATAPOUR, M.; KARIMINIA, H.; MOSLEHABADI, P. M. Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 2, p. 179–185, Mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.12.005>. Acesso em: 30 ago. 2015.
- 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**, v. 45, n. 15, p. 5411–5417, June 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie060152o>. Acesso em: 30 ago. 2015.

_____. Acid-catalyzed transesterification of canola oil to biodiesel under single- and two-phase reaction conditions. **Energy & Fuels**, v.21, n. 4, p. 2450-2459, June 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0701440>. Acesso em: 30 ago. 2015.

AUED-PIMENTEL, S.; ZENEBON, O. Lipídios totais e ácidos graxos na informação nutricional do rótulo dos alimentos embalados: aspectos sobre legislação e quantificação. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 68, n. 2, p. 167-181, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0701440>. Acesso em: 30 ago. 2015.

AZAD, A. K.; RASUL, M. G.; BHATT, C. Combustion and emission analysis of Jojoba biodiesel to assess its suitability as an alternative to diesel fuel. **Energy Procedia**, v. 156, p. 159-165, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.121>. Acesso em: 30 jan. 2019.

BAMBASE, M. E; NAKAMURA, N.; TANAKA, J.; MATSUMURA, M. Kinetics of hydroxide catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, n. 2, p. 273–280, Mar. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.1666>. Acesso em: 30 jan. 2015.

BARBEDO, Sérgio Rodrigues. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas FAME/FAEE-álcool-glicerol**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/15564036.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2015.

BASHIRI, H.; POURBEIRAM, N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: a kinetic Monte Carlo study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 10–15, Nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.029>. Acesso em: 30 jan. 2017.

BEHÇET, R.; OKTAY, H.; ÇAKMAK, A.; AYDIN, H. Comparison of exhaust emissions of biodiesel–diesel fuel blends produced from animal fats. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 157-165, June 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.015>. Acesso em: 30 nov. 2015.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 459–465, Nov. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.019>. Acesso em: 30 nov. 2015.

BESSA, Larissa Castello Branco Almeida. **A rota ética na produção de ésteres graxos: extração de óleo vegetal e modelagem do equilíbrio líquido-líquido**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/304896>. Acesso em: 30 ago. 2017

BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; KUMAR, R. R.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; KUMAR, R. P; PALANI, S. Biodiesel production using chemical and biological methods – a review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368–382, Oct. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.084>. Acesso em: 30 nov. 2015.

BITU, Samuel Guedes. **Biodiesel de *moringa oleifera* lam e seus ecodieseis**: análise da eficiência no processo de armazenagem. 2018. Dissertação (Mestrado Profissional em Sistemas Agroindustriais) - Programa de Pós-Graduação em Sistemas Agroindustriais, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 2018. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFCEG_dcd4235dca3c851879de25fb2c71f2b7. Acesso em 30 ago. 2018.

BOOCOCH, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Toronto, v. 75, n. 9, p. 1167-1172, 1998. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.475.58&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 30 nov. 2015.

BOTELHO, Carlos Augusto Valente de Arruda. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-14062012-163722/publico/CarlosBotelho.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2017.

CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados. **Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, Ponta Grossa, v. 16, n. 1, p. 7-10, jun. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5212/publicatio.v16i01.1604>. Acesso em: 30 nov. 2015.

CÉSAR A. S.; WERDERITS, D. E.; SARAIVA, G. L. O.; GUABIROBA, R. C. S. The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 246-253, May 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.240>. Acesso em: 30 jan. 2019.

CÉSAR, A. S.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B.; BATALLA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.108>. Acesso em: 30 jan. 2019.

COULSON, J. M.; SKINNER, S. J. The mechanism of liquid-liquid extraction across stationary and moving interfaces. **Chemical Engineering Science**, v. 1, n. 5, p. 197-211, 1952. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(52\)87001-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(52)87001-0). Acesso em: 30 jan. 2019.

D'AGOSTO, M. A.; SILVA, M. A. V.; OLIVEIRA, C. M.; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 807–817, Mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.055>. Acesso em: 30 jan. 2016.

DAISON, M.; YANCY-CABALLERO; GUIRARDELLO, R. Modeling and parameters fitting of chemical and phase equilibria in reactive systems for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 544-555, Oct. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.05.015>. Acesso em: 30 jan. 2016.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos da fennema**. 4. ed. São Paulo: ARTMED, 2010.

DANTAS, Manoel Barbosa. **Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/7175>. Acesso em 10 de ago. 2015.

DARNOKO, D., CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1263-1267, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.05.015>. Acesso em: 30 jan. 2015.

DAUD, N. M.; ABDULLAH, S. R. S.; HASAN, H. A.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487–508, Mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.10.009>. Acesso em: 30 jan. 2016.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, Jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>. Acesso em: 30 jan. 2016.

DIAS, Telma Porcina Vilas Boas. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido e cinética de reação na produção de ésteres etílicos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/255100>. Acesso em: 30 de ago. 2018.

DIASAKOU, M., LOULOU, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the noncatalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1297-1302, Oct. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00025-8). Acesso em: 30 jan. 2016.

DOELL, R.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Kinetic parameters of a homogeneous transmethylation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 3, p. 271–276, Mar. 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-007-1168-8>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ELANGO, R. K.; SATHIASIVAN, K.; MUTHUKUMARAN, C.; THANGAVELU, V.; RAJESH, M.; TAMILARASAN, K. Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1162-1168, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039>. Acesso em: 30 jan. 2019.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; REINARES, A. R. Biodiesel from used frying oil variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5491-5499, June 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie040214f>. Acesso em: 30 jan. 2015.

FERREIRA, Marcela Cravo. **Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/330550>. Acesso em: 31 ago. 2018.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; ALMEIDA, V. C.; SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205-218, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>. Acesso em: 30 jan. 2019.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, Oct. 1986. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02679606>. Acesso em: 30 jan. 2015.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, Oct. 1984. Disponível em: <https://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=19247&content=PDF>. Acesso em: 30 jan. 2015.

FREIRE, Jonas de Oliveira. **Cultivo do girassol irrigado sob diferentes lâminas de água e doses de nitrogênio**. 2016. Tese (Doutorado em Manejo do Solo e Água) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2016. Disponível em: <http://repositorio.ufersa.edu.br/handle/tede/596>. Acesso em 30 ago. 2017.

GALVÃO, A. C.; BOSCHI, R.; COELHO, K. A.; MACHADO, D. C.; ZUQUI, V.; ROBAZZA, W. S. Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas – UFSM**. v. 35, n. 2, p. 311-317, nov. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5902/2179460X12583>. Acesso em: 30 jan. 2015.

GARNICA, Julián Alfredo González. **Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais**. 2009. Dissertação Mestrado (Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267167/1/GonzalezGarnica_JulianAlfredo_M.pdf. Acesso em 30 de ago. 2017.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, July 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>. Acesso em: 30 jan. 2019.

GOPINATH, A.; SAIRAM, K.; VELRAJ, R.; KUMARESAN, G. Effects of the properties and the structural configurations of fatty acid methyl esters on the properties of biodiesel fuel: a review. **Journal Automobile Engineering**. Oct. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0954407014541103>. Acesso em: 30 jan. 2015.

GUAN, G.Q.; KUSAKABE, K.; SAKURAI, N. & MORIYAMA, K. Synthesis of biodiesel fuels at room temperature in the presence of dimethyl ether. **Chemistry Letters**, v. 36, n. 15, p. 1408-1409, Dec. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/cl.2007.1408>. Acesso em: 30 jan. 2015.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. **Revista Acadêmica Ciências Agrárias Ambiental.**, Curitiba, v. 8, n. 1, p. 103-112, 2010.

GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Measurements and empirical correlations in predicting biodiesel-diesel blends' viscosity and density. **Fuel**, V. 199, P 567–577, July 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.001>. Acesso em: 30 jan. 2018.

HAJJARIA, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLOD, M.; GHANAVATIA, H., A review on the prospects of sustainable biodiesel production: a global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p.445–464, May 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.034>. Acesso em: 30 jan. 2018.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475-477, Aug. 1973.

HASAN, A. H.; AVAMI, A. Water and emissions nexus for biodiesel in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 93, p. 354-363, Oct. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.052>. Acesso em: 30 jan. 2019.

ISLAM, M. S.; BUNDY, C. Kinetics of rapeseed oil methanolysis in presence of KOH catalyst – Studied with gas chromatography. **International Journal of Science and technology**, v. 2, n. 10, p. 762-768, Oct. 2012. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Kinetics-of-Rapeseed-Oil-Methanolysis-in-presence-Bundy/8ce5a0f78d6cf52028f675cafadc8391b9b29bca#references>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, Mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.001>. Acesso em: 30 jan. 2016.

JAKSLAND, C.A., GANI, R., LIEN, K.M. Separation process design and synthesis based on thermodynamic insights. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 3, p. 511-530, Feb. 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00216-E](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00216-E). Acesso em: 30 jan. 2016.

JESUS, S. S.; FERREIRA, G. F.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Biodiesel purification by column chromatography and liquid-liquid extraction using green solvents. **Fuel**, v. 235, p. 1123-1130, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.107>. Acesso em: 30 jan. 2019.

KEEERA, S. T.; SABAGH, S. M. E.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 979-984, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>. Acesso em: 30 jan. 2019.

KIVEVELE, T. T.; MBARAWA, M. M.; BERECKZY, A.; ZÖLDY, M. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel produced from moringa oleifera oil. **Energy Fuels**, v. 25, p. 5416–5421, Oct. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef200855b>. Acesso em: 30 jan. 2016.

KLOFUTAR, B.; GOLOB, J.; LIKOZAR, B.; KLOFUTAR, C.; ŽAGAR, E.; POLJANŠEK, T. 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**, v. 101, n. 10, p. 3333–3344, May 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.007>. Acesso em: 30 jan. 2016.

KNOTHE, G. “Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1358–1364, Fev. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef700639e>. Acesso em: 30 jan. 2016.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G**, v. 47, Tomo XII, n. 2, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.001>. Acesso em: 30 jan. 2016.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. Illinois: AOCS Press, 2005.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, Jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>. Acesso em: 30 jan. 2018.

KOBERG, M.; BU-MUCH, R.; GEDANKEN, A. Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1073–1078, Jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.055>. Acesso em: 30 jan. 2016.

KOMERS, K.; SKOPAL, F.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 728–737, Nov. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200211\)104:11<728::AID-EJLT728>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200211)104:11<728::AID-EJLT728>3.0.CO;2-J). Acesso em: 30 jan. 2016.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p.328-350, Fev. 017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>. Acesso em: 30 jan. 2018.

KUSDIANA, D., SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 693-698. Apr. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X). Acesso em: 30 jan. 2016.

LATCHUBUGATA, C. S.; KONDAPANENI, R. V.; PATLURI, K. K.; VIRENDRA, U.; VENDANTAM, S. Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 135, p. 129-139, July 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.022>. Acesso em: 30 jan. 2019.

LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

LEUNG, D. Y.C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, Apr. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>. Acesso em: 30 jan. 2016.

LIKOZAR, B; LEVEC, J. (a) Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: experimental and modeling based on fatty acid composition. **Fuel Processing Technology**. v. 122, p.30–41, June 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.017>. Acesso em: 30 jan. 2016.

_____. (b) Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. **Applied Energy**, v.123, n. 15, p. 108–120, June 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.046>. Acesso em: 30 jan. 2016.

LÔBO, I., P.; FERREIRA, S., L., C.; CRUZ, R., S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>. Acesso em: 30 jan. 2016.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of American Society of Agricultural Engineers**, v. 41, n. 5, p. 1261–1264, 1998. Disponível em: <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1011&context=iapcpubs>. Acesso em: 30 jan. 2016.

MARELLA, T. K.; DATTA, A.; PATIL, M. D.; DIXIT, S.; TIWARI, A. Biodiesel production through algal cultivation in urban wastewater using algal floway. **Bioresource Technology**, V. 280, p. 222-228, May 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.031>. Acesso em: 30 jan. 2019.

MARTINS, C.; ANDRADE JR, P. P. Produção de biodiesel no Brasil: estratégia de sustentabilidade social, econômica e ambiental. **Sustainable Business International Journal**, n. 40, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.22409/sbijournal2014.i40.a10224>. Acesso em: 30 jan. 2016.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 139-147, Oct. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.033>. Acesso em: 30 jan. 2017.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 6. ed. São Paulo: Thomson, 2005. v.1.

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 10, n. 3, p. 248 – 268, June 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>. Acesso em: 30 jan. 2016.

MELO, James Correia de. **Otimização da produção de Biodiesel**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

MENDONÇA, I. M.; PAES, O. A. R. L.; MAIA, P. J. S.; SOUZA, M. P.; ALMEIDA, R. A.; SILVA, C. C.; DUVOISIN, S. FREITAS, F. A. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): parameters optimization study. **Renewable Energy**, v. 130, p. 103-110, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.059>. Acesso em: 30 jan. 2019.

MOAZENI, F.; CHEN, Y.; ZHANG, G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 216, p. 117-128, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.181>. Acesso em: 15 fev. 2018.

MOHAMAD, M.; NGADI, N.; WONG, S. L.; JUSOH, M.; YAHYA, N. Y. Prediction of biodiesel yield during transesterification process using response surface methodology. **Fuel**, v. 190, p. 104–112, Fev. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.123>. Acesso em: 17 ago. 2018.

MORAIS, V. S.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; FABRI Jr, R.; SENA, D. R. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 587–592, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000400018>. Acesso em: 23 out. 2016.

MORENO-PÉREZ, O. M.; MARCOSSI, G. P. C.; ORTIZ-MIRANDA, D. Taking stock of the evolution of the biodiesel industry in Brazil: business concentration and structural traits. **Energy Policy**, v. 110, p. 525–533, Nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.09.001>. Acesso em: 23 out. 2018.

MOSER, R. B. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4301–4306, Oct. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef800588x>. Acesso em: 23 out. 2016.

MOSER, R. B.; WILLIAMS, A.; HAAS, M. J.; MCCORMICK, R. L. Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra-low sulfur diesel fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 19, p. 1122–1128, Sept. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.004>. Acesso em: 23 out. 2016.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 21–31, Mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>. Acesso em: 30 jan. 2018.

NARVAEZ, P. C.; RINCÓN, S. M.; SÁNCHEZ, F. J. Kinetics of palm oil methanolysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 971–977, Oct. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y>. Acesso em: 23 out. 2016.

NEJAT, P.; JOMEHZADEHA, F.; TAHERIB, M. M.; GOHARIC, M.; MAJID, A. M. Z. A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 843–862, Mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.066>. Acesso em: 23 out. 2016.

NOOR, C. W. M.; NOOR, M. M.; MAMAT, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 127–142, Oct. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>. Acesso em: 30 jan. 2019.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soyabean oil. **Journal of the American Oil Chemist Society**, v. 74, n. 11, p. 795–804, Nov. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>. Acesso em: 23 out. 2016.

NYE, M. J. AND P. H. SOUTHWELL. 1983. Esters from rapeseed oil as diesel fuel. In: PROC. FROM THE VEGETABLE OIL AS A DIESEL FUEL SEMINAR, 3, ARM-NC-28,

1983, pp. 78-83. Peoria, Ill.: **Agricultural Reviews and Manuals**, Agric. Research Service, U.S. Dept. of Agriculture Northern Agricultural Energy Center.

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B.; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V.; SOUSA, O. A.; PEREIRA, C. M. P.; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000500021>. Acesso em: 19 nov. 2016.

OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, Aug. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>. Acesso em: 19 nov. 2018.

OLIVEIRA, M. B.; LLOVELL, F.; CRUZ, M.; VEGA, L. F.; COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria description of biodiesels with water and alcohols for the optimal design of the production and purification process. **Fuel**, v. 129, p. 116-128, Aug. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.054>. Acesso em: 30 jan. 2016.

PARK, J.Y.; KIM, D.K.; WANG, Z.M. & LEE, J.S. Fast biodiesel production with one phase reaction. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 154, p. 246-252, May 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8421-y>. Acesso em: 19 nov. 2016.

PERES, S.; NOGUEIRA, T.; RODRIGUES, K.; ALMEIDA, C. H. T. The determination of the biodiesels heating values using gas chromatography. In: AOCs ANNUAL MEETING & EXPO, 100., 2009, Orlando, Florida. **100th AOCs Annual Meeting & Expo Abstracts**. URNANA - ILLINOIS: AOCs PRESS, 2009. v. 1. p. 10-11.

PÉREZ-CISNEROSA, E. S.; MENA-ESPINOA, X.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, V.; SALES-CRUZ, M.; VIVEROS-GARCÍA, T.; LOBO-OEHMICHENA, R. An integrated reactive distillation process for biodiesel production. **Computers & Chemical Engineering**, vol. 91, p. 233-246, Aug. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.01.008>. Acesso em: 19 nov. 2017.

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, p. 35-42. Aug. 2011. Disponível em: [10.3968/j.est.1923847920110201.672](https://doi.org/10.3968/j.est.1923847920110201.672). Acesso em: 30 jan. 2016.

PILLAI, N. S.; KANNAN, S. P.; VETTIVEL, S. C.; SURESH, S. Optimization of transesterification of biodiesel using green catalyst derived from albizia lebbek pods by mixture design. **Renewable Energy**, v. 104, p. 185-196, Apr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.035>. Acesso em: 19 nov. 2018.

PINHEIRO, R. S.; BESSA, A. M. M.; QUEIROZ, B. A.; DUARTE, A. M. S. F.; SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Optimization of the methylic biodiesel purification process by intermediate of liquid-liquid equilibrium data for ternary systems containing methanol + water + (soybean, corn or brown shell of coconut) biodiesel. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 30-36, Jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.018>. Acesso em: 19 nov. 2016.

PISARELLO, M., L.; MAQUIRRIAINB, M.; OLALLAB, P., S.; ROSSIB, V.; QUERINIA, C., A. Biodiesel production by transesterification in two steps: kinetic effect or shift in the equilibrium conversion? **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 244-251, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028>. Acesso em: 19 maio 2019.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. New York: McGRAW-HIL, 2004.

POLJANŠEK, I; LIKOZAR, B. **Influence of mass transfer and kinetics on biodiesel production process, mass transfer in multiphase systems and its applications**, InTech, 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/mass-transfer-in-multiphasesystems-and-its-applications/influence-of-mass-transfer-and-kinetics-on-biodiesel-production-process>. Acesso em: 19 nov. 2016.

RAJKUMARA, S.; THANGARAJA, J. Effect of biodiesel, biodiesel binary blends, hydrogenated biodiesel and injection parameters on NO_x and soot emissions in a turbocharged diesel engine. **Fuel**, v. 240, p.101-118, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.141>. Acesso em: 30 jan. 2019.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; JARAMILLO-JACOB, A. R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 102-111, Jan. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070>. Acesso em: 30 jan. 2016.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, n. 1, v. 9, p. 317-319, jan./fev. 2017. Disponível em: 10.21577/1984-6835.20170020. Acesso em: 30 jan. 2018.

RASPE, D. T.; GARCIA, V. A. S.; SEIXAS, F. A. V.; SILVA, C. Determinação de ácidos graxos livres em óleos vegetais por FT-NIR e calibração multivariada. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 13, n. 1, p. 113-123, jan./jun. 2011. Disponível em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/RECEN/article/view/1346/1500>. Acesso em: 30 jan. 2016.

RIBEIRO E. C. B.; MOREIRA, A. C.; FERREIRA, L. M. D. F.; CÉSAR, A. C. Biodiesel and social inclusion: an analysis of institutional pressures between biodiesel plants and family farmers in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 726-734, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.085>. Acesso em: 30 jan. 2019.

RICHARD, R.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. Modeling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with etanol in microreactors. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 258–269, Jan. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.014>. Acesso em: 30 jan. 2016.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experiência para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ROY, P. K.; DATTAS, S.; NANDI, S.; BASIR, F. A. Effect of mass transfer kinetics for maximum production of biodiesel from *Jatropha Curcas* oil: a mathematical approach. **Fuel**, v. 134, p. 39-44, Oct. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.021>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SAMAD, A. T. P.; PUTRI, N. D.; PERDANI, M. S.; UTAMI, T. S.; ARBIANTI, R.; HERMANSYAH, H. Design of portable biodiesel plant from waste cooking oil. **Energy Procedia**, v. 153, p. 263 – 268, Oct. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.10.062>. Acesso em: 30 jan. 2019.

SATYAVATHI, A. B.; ANIYA, V. K.; MUKTHAM, R. K. Modeling and simulation of batch kinetics of non-edible karanja oil for biodiesel production: a mass transfer study. **Fuel**, v. 161, p.137-145, Dec. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.042>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SCHULER, Alexandre Ricardo Pereira. **Processo de transesterificação metílica alcalina de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

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**, v. 112, n. 3, p. 310-320, Mar. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900135>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SERQUEIRA, D. S.; FERNANDES, D. M.; CUNHA, R. R.; SQUISSATO, A. L.; SANTOS, D. Q.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, v. 118, p. 16-20, Fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.028>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 8, n. 12, p. 2355-2373, Sept. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.014>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SILVA, Benjamim Henrique de Lima e. **Avaliação de efeitos de transferência de massa associados à cinética do processo transesterificação de oleaginosas em biodiesel**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SILVA, S. P.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. P.; SCHULER, A. R. P.; ABREU, C. A. M. Kinetics of the biphasic liquid–liquid transesterification of vegetable oils into biodiesel. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 123, n. 2, p. 529–542, Apr. 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-017-1322-8>. Acesso em: 30 jan. 2019.

SILVA, Suzana Pedroza. **Planejamento operacional e cinética do processo heterogêneo de transesterificação de oleaginosas em biodiesel**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SILVEIRA Jr., E. G.; PEREZ, V. H.; REYERO, I.; SERRANO-LOTINA, A.; JUSTO, O. R. Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K_2CO_3 supported on extruded $\gamma-Al_2O_3$. **Fuel**, v. 241, p. 311-318, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.074>. Acesso em: 30 maio 2019.

SORIANO, N. U.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous LEWIS acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, v.88, n. 3, p. 560-565, Mar. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.013>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SOUZA, V. H. A.; SANTOS, L. T.; CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J. Um panorama do biodiesel no Brasil e no mundo: esforços para a ampliação do setor e desafios. **Revista Augustus**. Rio de Janeiro, v. 21, n. 41, p. 117-130, jan./jun. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15202/19811896.2016v21n41p117>. Acesso em: 30 jan. 2017.

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. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 14, p. 2688-2699, Oct. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>. Acesso em: 30 jan. 2016.

_____. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1131–1140, Mar. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.028>. Acesso em: 30 jan. 2016.

STAVARACHE, C., VINATORU, M. NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Fatty acids esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 5, p. 365, Apr. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.04.001>. Acesso em: 30 jan. 2016.

SUEGES, Nicolás Siktár. **Estudo da adição de produtos vegetais no biodiesel de canola e de girassol visando à estabilidade térmica e oxidativa**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-14092016-174647/publico/EQD14003_O.pdf . Acesso em: 30 ago. 2015.

SZULCZYKA, K. R.; KHAN, M. A. R. The potential and environmental ramifications of palm biodiesel: evidence from Malaysia. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 260-272, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.241>. Acesso em: 30 jan. 2019.

THOAI, D. N.; TONGURAI, C.; PRASERTSIT, K.; KUMAR, A. Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 18, p. 10-23, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101023>. Acesso em: 30 jan. 2019.

TRAN, D.; CHANG, J.; LEE, D. Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. **Applied Energy**, v. 185, p. 376–409, Jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.006>. Acesso em: 30 jan. 2018.

VALENTE, O. S.; PASA, V. M. D.; BELCHIOR, C. R. P.; SODRÉ, R. S. Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. **Fuel**, v. 90, n. 4, p.1700–1702, Apr. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.045>. Acesso em: 30 jan. 2016.

VEILLETTE, M.; GIROIR-FENDLER, A; FAUCHEUX, N.; HEITZ, M. Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: from model acid oil to microalgae lipids. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 101-109, Jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.061>. Acesso em: 30 jan. 2017.

VERDUZCO, L. F. R.; RODRÍGUEZ, J. E. R.; JACOB, A. R. J. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 102–111, feb. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070>. Acesso em: 30 jan. 2016.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 5447-5454, Mar. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.028>. Acesso em: 30 jan. 2016.

VIEIRA, J. S. C; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S; LIMA, A, L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, Vol. 41, n. 1, p. 10-16, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>. Acesso em: 30 jan. 2019.

WENZEL, B.; TAIT, M.; MÓDENES, A.; KROUMOV, A. Modelling chemical kinetics of soybean oil transesterification process for biodiesel production: an analysis of molar ratio between alcohol and soybean oil temperature changes on the process conversion rate. **Bioautomation**, v. 5, p. 13-22, Dec. 2006.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE J**, v. 1, p. 264-270, June 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>. Acesso em: 30 jan. 2016.

XIAO, H.; ZOU, H.; LIU, S., L. C. An investigation of the friction and wear behavior of soybean biodiesel. **Tribology International**. v. 131, p. 377-385, Mar. 2018, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.10.037>. Acesso em: 30 jan. 2019.

YE, J.; TU, S.; SHA, Y. Investigation to biodiesel production by the two-step homogeneous base-catalyzed transesterification. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7368-7374, Oct. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.148>. Acesso em: 30 jan. 2016.

YIN, X.; MA, H.; YOU, Q.; WANG, Z.; CHANG, J. Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil. **Applied Energy**, v. 91, n. 1, p. 320–325, Mar. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.09.016>. Acesso em: 30 jan. 2016.

YUAN, H.; YANG, B.; YANG, J. Predicting properties of biodiesel fuels using mixture topological index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 4, p. 375-382,

Apr. 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-009-1354-y>. Acesso em: 30 jan. 2016.

YUAN, W.; HANSEN, A.C.; ZHANG, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1120-1126, June 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.011>. Acesso em: 30 jan. 2016.

YUSUFF, A.S.; EKWONU, M.C.; AJALA, I. I., A. A. ADEYI; AWOFOLAJU, T. T. Modelling and simulation of transesterification reaction in a batch reactor. **Journal of bioprocessing and chemical engineering**. 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.15297/JBCE.V1I1.02>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ZHANG, Y.; STANCIULESCU, M & IKURA, M. Rapid transesterification of soyabean oil with phase transfer catalysts. **Applied catalysis A - General**, v. 366, n. 1, p. 176-183, Sept. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.001>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ZHAO, X.; QIB, F.; YUANC, C.; DUA, W.; LIUA, D. Lipase-catalyzed process for biodiesel production: enzyme immobilization, process simulation and optimization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 182–197, Apr. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.021>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ZHOU, W.; BOOCOCK, D. G. B. Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 12, p. 1041-1045, Dec. 2006. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-006-5160-5>. Acesso em: 30 jan. 2016.

APÊNDICE A - GLICEROL FORMADO

Nas análises cromatográficas por cromatografia líquida de alta performance (CLAE), usou-se o método de padronização externa. Para isso, precisou-se calibrar o equipamento através de uso de soluções com concentrações conhecidas (Tabela A1). Os dados da área em função de concentração de glicerol foram plotados (Figura A1) e, a partir de regressão linear, obteve-se uma equação que permitiu a determinar a concentração de glicerol.

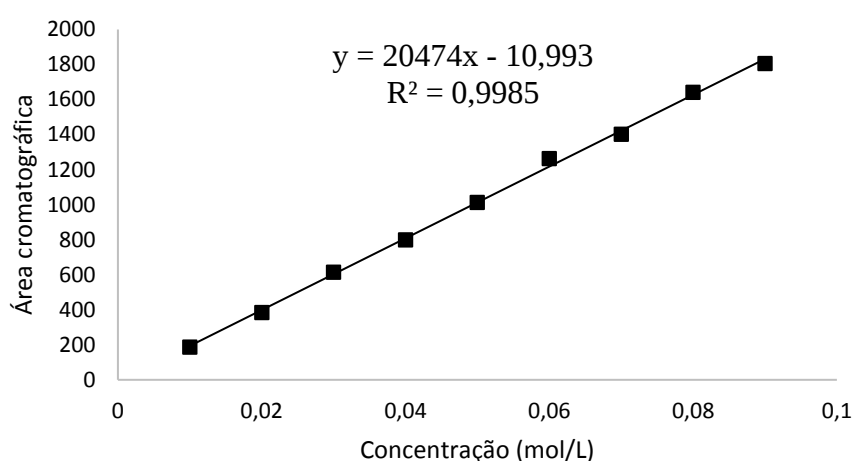


Figura A1 Curva analítica do CLAE para análise de glicerol

Tabela A1 Dados utilizados na padronização externa para obtenção das concentrações de glicerol por cromatografia líquida de alta performance.

Solução	Concentração (mol/L)	Área cromatográfica
1	0,01	187,8402
2	0,02	385,0349
3	0,03	614,2297
4	0,04	800,4244
5	0,05	1012,619
6	0,06	1263,814
7	0,07	1402,009
8	0,08	1642,203
9	0,09	1806,398

APÊNDICE B – GRÁFICOS DE PARIDADE DA CINÉTICA PSEUDO-HOMOGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

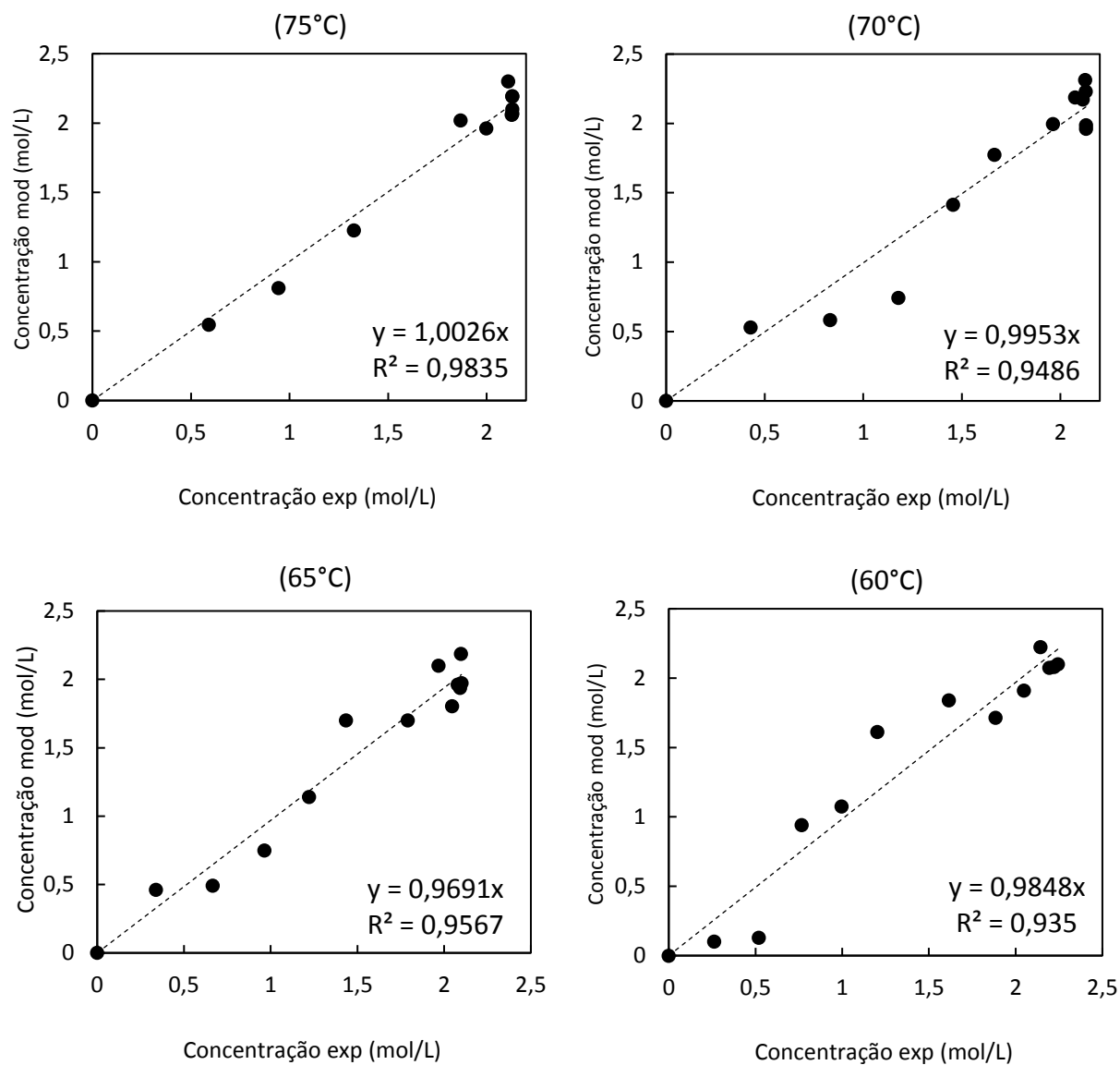


Figura B1 Gráficos de paridade das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel na transesterificação por via metílica. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m.

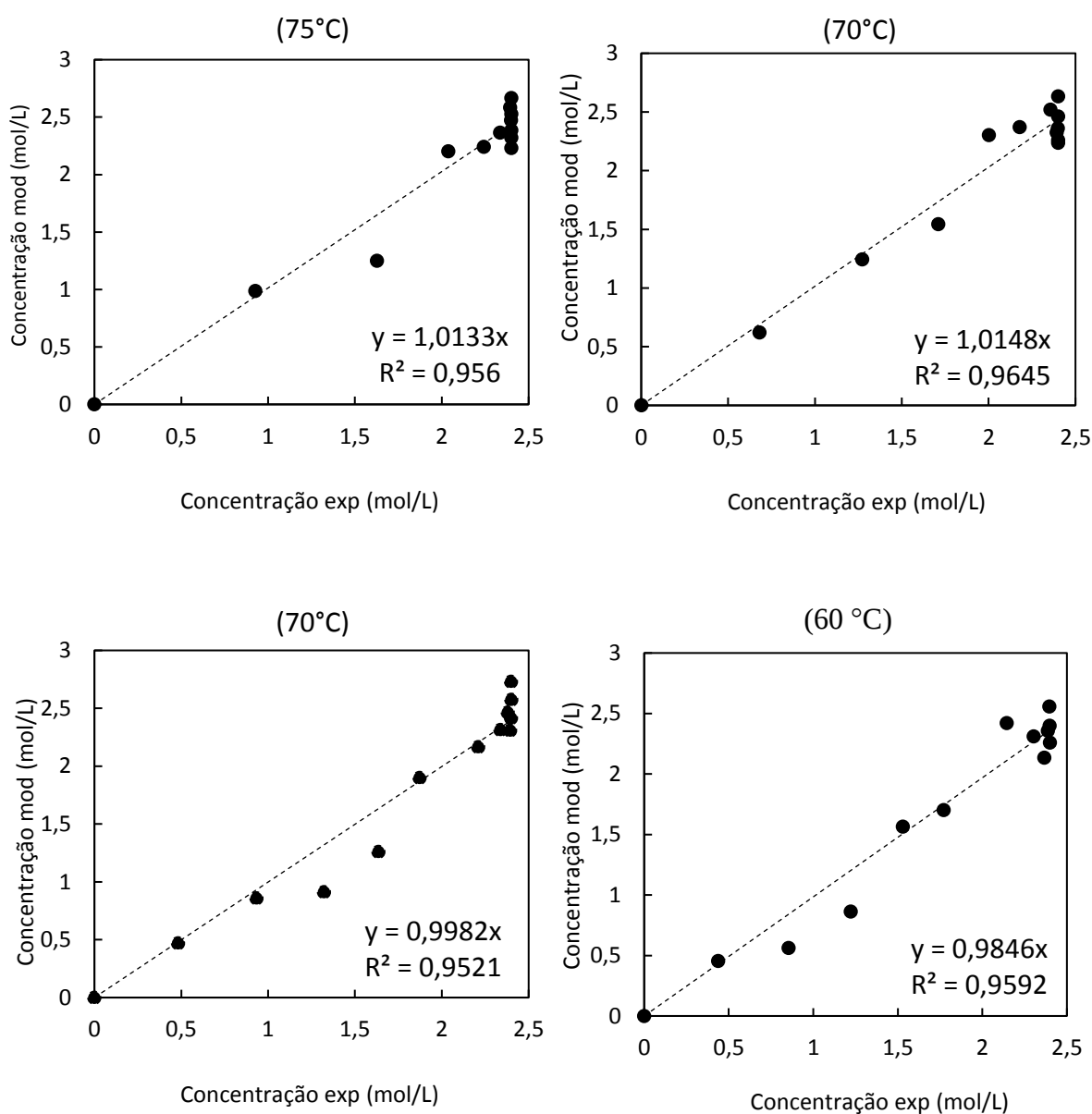


Figura B2 Gráficos de paridade das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel na transesterificação por via etílica. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

APÊNDICE C - GRÁFICOS DA CINÉTICA DOS ÉSTERES GRAXOS INDIVIDUAIS

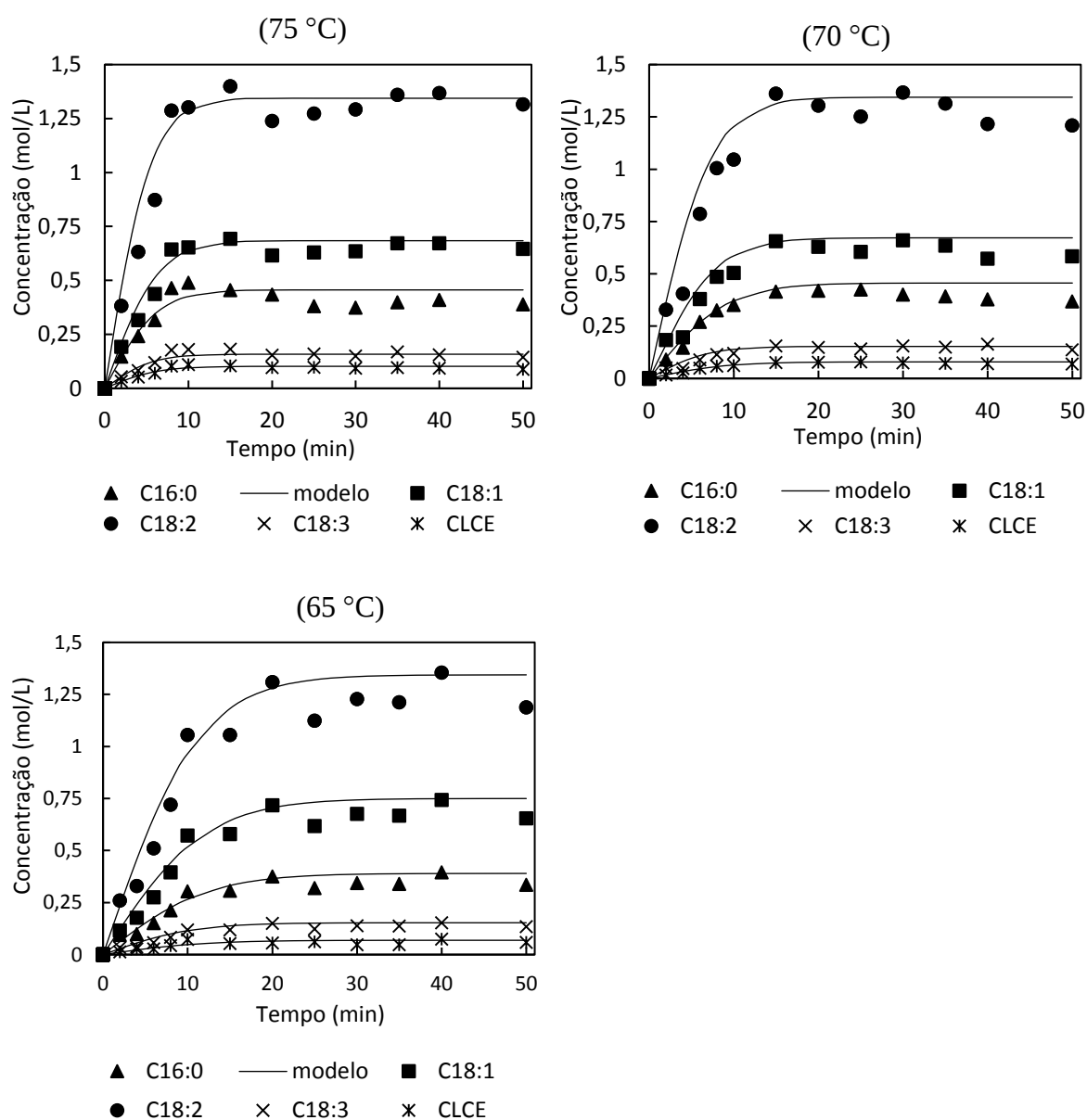


Figura C1 Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres individuais metílicos. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m.

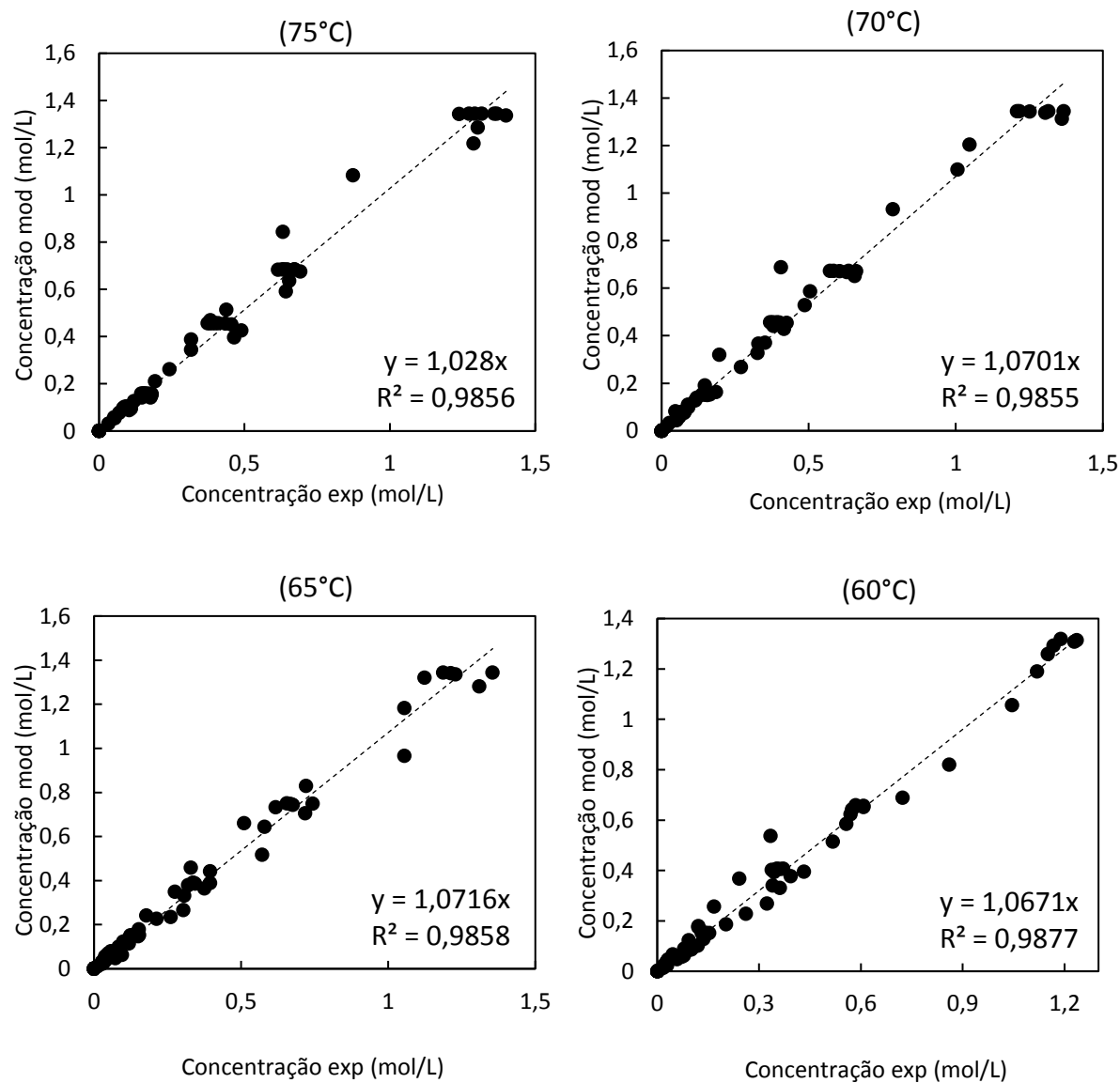


Figura C2 Gráficos de paridade das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres graxos individuais na transesterificação por via metílica. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

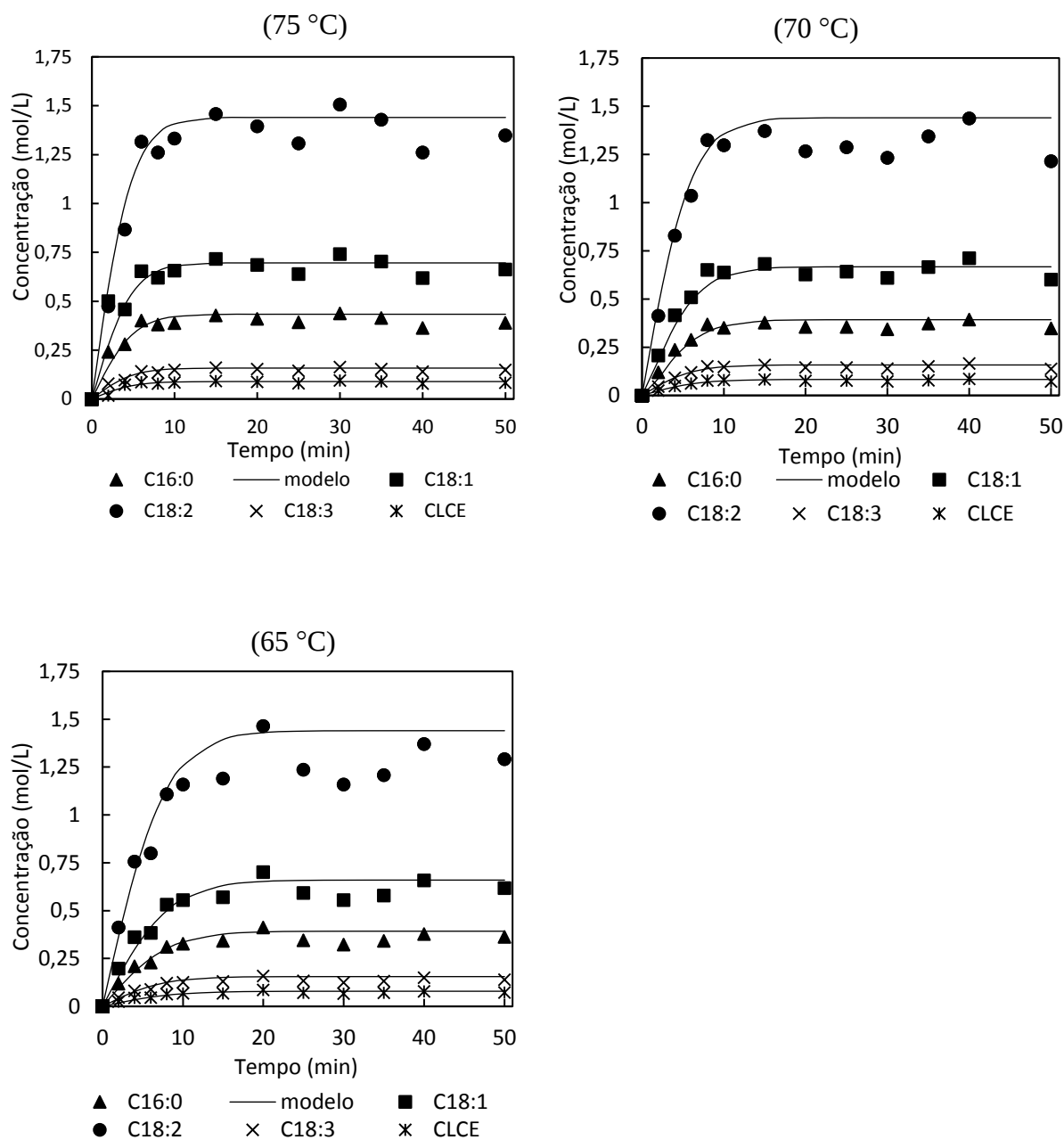


Figura C3 Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres individuais etílicos. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m.

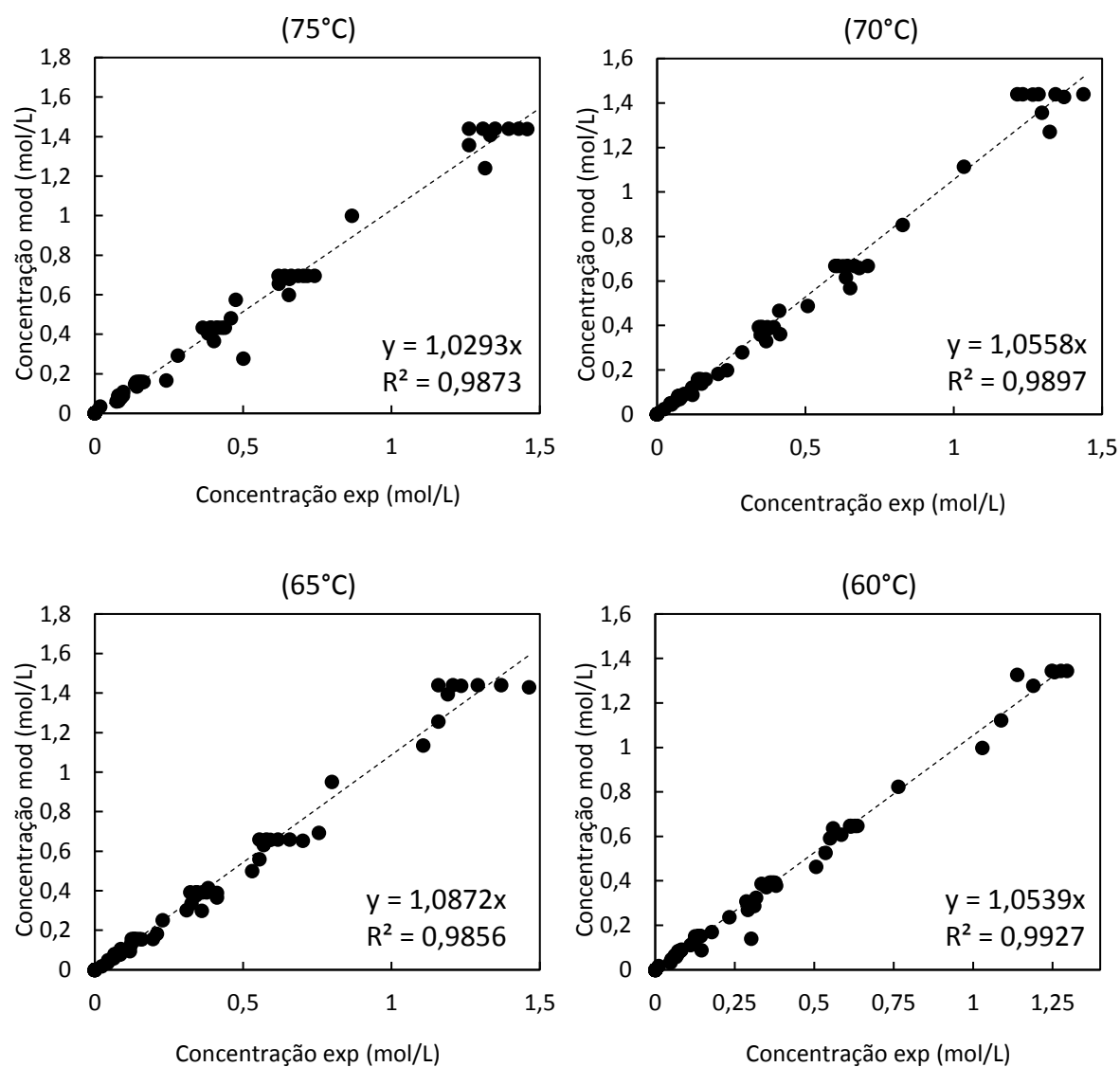


Figura C4 Gráficos de paridade das concentrações experimentais e modeladas dos ésteres graxos individuais na transesterificação por via etílica. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C; NaOH: 0,5% m/m.

APÊNDICE D – GRÁFICOS DO LOGARITMO NATURAL DAS CONSTANTES DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA

D1 – PROCESSO METÁLICO

As equações obtidas por regressão linear têm formato $y = b_1x + b_0$. Esses termos se correspondem com a Equação de Arrhenius da seguinte forma: $y = \ln k$; $x = \frac{1}{T}$; $b_1 =$

$$\frac{E_a}{RT}; b_0 = \ln k_0.$$

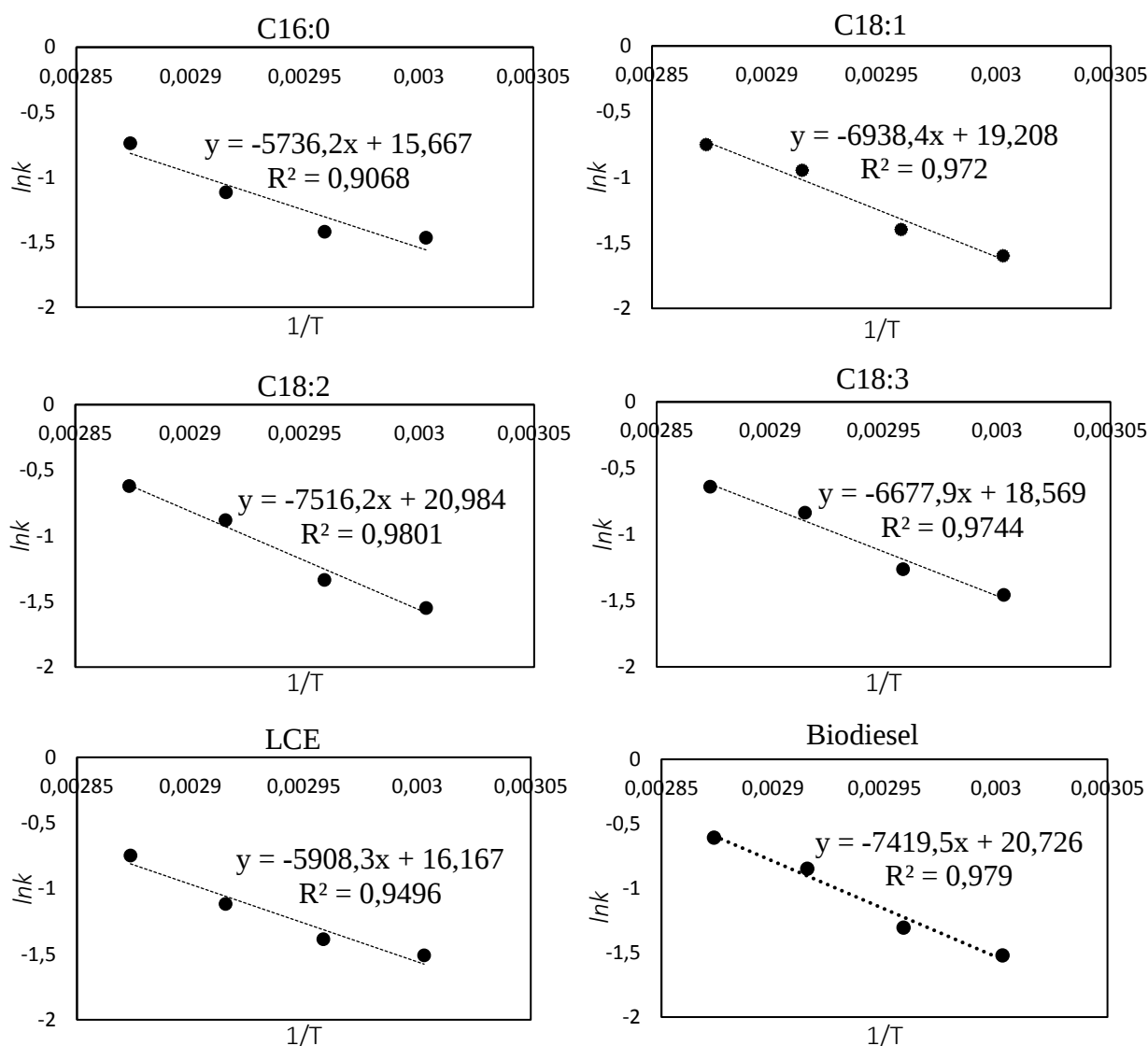


Figura D1 Gráficos do logaritmo natural das constantes de reação do processo metílico em função do inverso da temperatura (K).

D2 – PROCESSO ETÍLICO

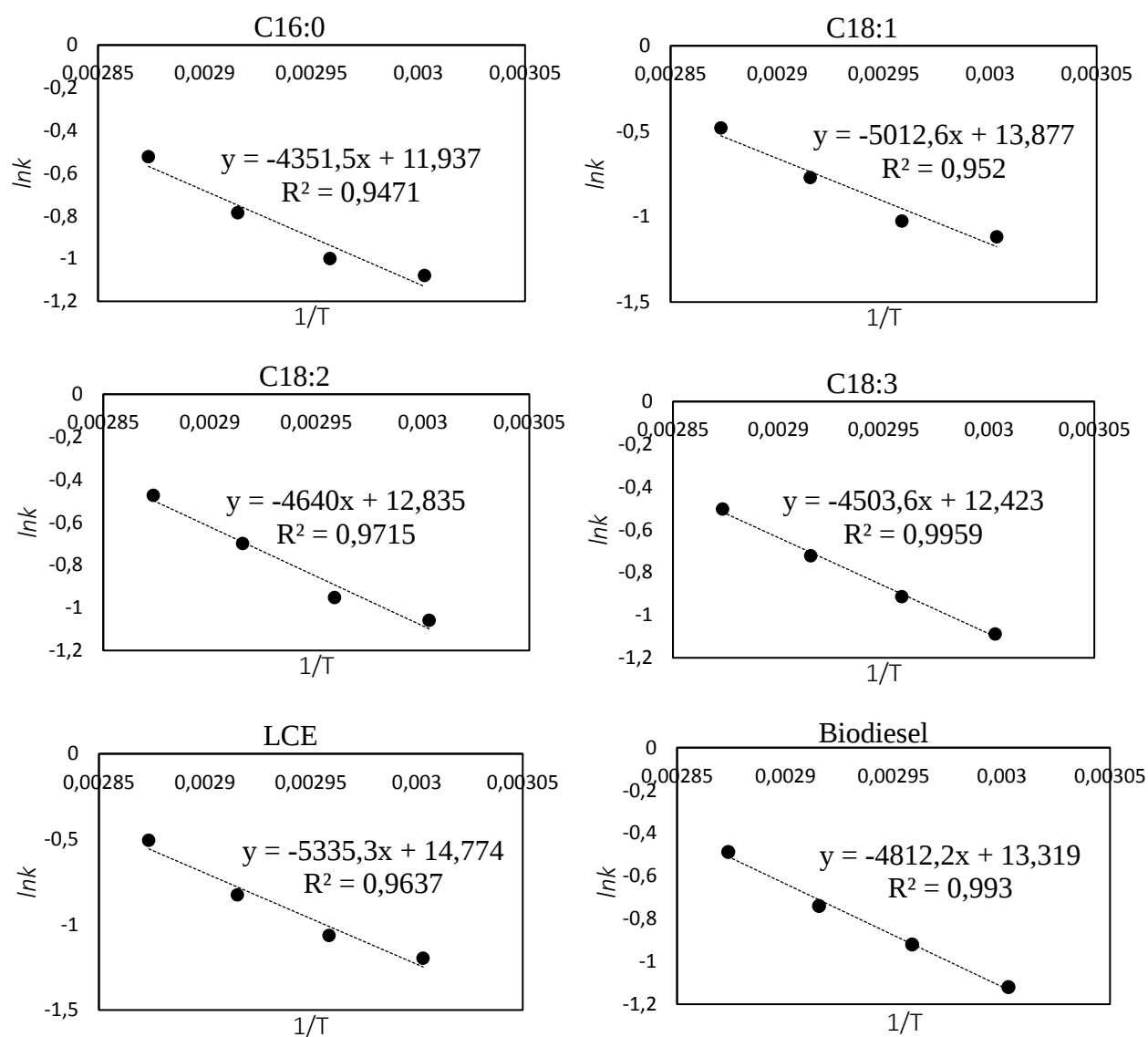


Figura D2 Gráficos do logaritmo natural das constantes de reação do processo etílico em função do inverso da temperatura (K).

APÊNDICE E – ANÁLISE DO PROCESSO SEM AGITAÇÃO

No sentido de elucidar o caráter pseudo-homogêneo/heterogêneo do processo, operou-se o processo até determinado tempo (5, 10 e 20 minutos) e se cessou a agitação. Imediatamente amostras (em triplicatas) de 5,0 mL foram retiradas, preparadas e analisadas (em triplicata) por cromatografia gasosa. O procedimento foi repetido outras duas vezes após 5 e 10 minutos depois de se ter cessado a agitação, respectivamente. Os resultados experimentais obtidos estão expostos nas Tabelas E1 e E2, abaixo.

Tabela E1 Valores experimentais das concentrações (mol/L) do biodiesel metílico obtidos em replicatas para os tempos 5, 10 e 20 minutos

		5 minutos	10 minutos	20 minutos
0 minutos de repouso	Amostra 1	0,486	0,565	1,471
	Amostra 2	0,509	0,545	1,344
	Amostra 3	0,519	0,613	1,548
5 minutos de repouso	Amostra 1	0,563	0,669	1,536
	Amostra 2	0,571	0,642	1,629
	Amostra 3	0,617	0,635	1,612
10 minutos de repouso	Amostra 1	0,580	0,651	1,743
	Amostra 2	0,544	0,686	1,701
	Amostra 3	0,588	0,666	1,694

Para detectar se houve mudança da concentração com o tempo na mistura reacional em repouso, fez-se uma análise de variância – ANOVA (Tabelas E3-E8). A hipótese nula, H_0 , é que os valores médios das concentrações das amostras retiradas nos tempos diferentes de repouso são iguais. A hipótese alternativa, H_a , é que pelo menos um dos valores difere dos demais.

Tabela E2 Valores experimentais das concentrações (mol/L) do biodiesel etílico obtidos em replicatas para os tempos 5, 10 e 20 minutos

		5 minutos	10 minutos	20 minutos
0 minutos de repouso	Amostra 1	0,612	0,970	1,982
	Amostra 2	0,603	0,973	1,824
	Amostra 3	0,641	1,015	1,916
5 minutos de repouso	Amostra 1	0,658	1,111	2,065
	Amostra 2	0,634	1,056	1,911
	Amostra 3	0,663	1,041	1,986
10 minutos de repouso	Amostra 1	0,672	1,211	2,207
	Amostra 2	0,686	1,098	2,126
	Amostra 3	0,677	1,163	2,047

Tabela E3 ANOVA para o tempo de operação de 5 minutos do biodiesel metílico.

Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MQ)	F
Erro médias	0,010756867	2	0,005378433	9,579490103
Entre valores individuais	0,003368718	6	0,000561453	
Total	0,014125585	8		

Tabela E4 ANOVA para o tempo de operação de 10 minutos do biodiesel metílico.

Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MQ)	F
Erro médias	0,014576835	2	0,007288418	11,7535665
Entre valores individuais	0,003720616	6	0,000620103	
Total	0,018297451	8		

Tabela E5 ANOVA para o tempo de operação de 20 minutos do biodiesel metílico.

Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MQ)	F
Erro médias	0,10007371	2	0,050036855	10,87886657
Entre valores individuais	0,027596729	6	0,004599455	
Total	0,127670439	8		

Tabela E6 ANOVA para o tempo de operação de 5 minutos do biodiesel etílico.

Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MQ)	F
Erro médias	0,005342904	2	0,002671452	11,94517156
Entre valores individuais	0,001341857	6	0,000223643	
Total	0,006684761	8		

Tabela E7 ANOVA para o tempo de operação de 10 minutos do biodiesel etílico.

Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MQ)	F
Erro médias	0,043888839	2	0,02194442	12,65025948
Entre valores individuais	0,010408207	6	0,001734701	
Total	0,054297046	8		

Tabela E8 ANOVA para o tempo de operação de 20 minutos do biodiesel etílico.

Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MQ)	F
Erro médias	0,074047477	2	0,037023738	5,939017241
Entre valores individuais	0,037403904	6	0,006233984	
Total	0,11145138	8		

Os valores obtidos para o F de Snedecorv foram ligeiramente maiores que àquele tabelado para um nível de significância de 5% ($F_{(95\%, 2,6)} = 5,14$), de forma que não se pode aceitar as hipóteses nulas, com 95% de confiança. As pequenas diferenças observadas entre as amostras coletadas em tempos diferentes podem ser atribuídas aos acilgliceróis que já estavam presentes na fase álcool no momento em que a agitação foi cessada. Uma vez tendo esses acilgliceróis reagidos, a reação cessa.

APÊNDICE F - GRÁFICOS DE PARIDADE DA CINÉTICA HETEROGÊNEA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

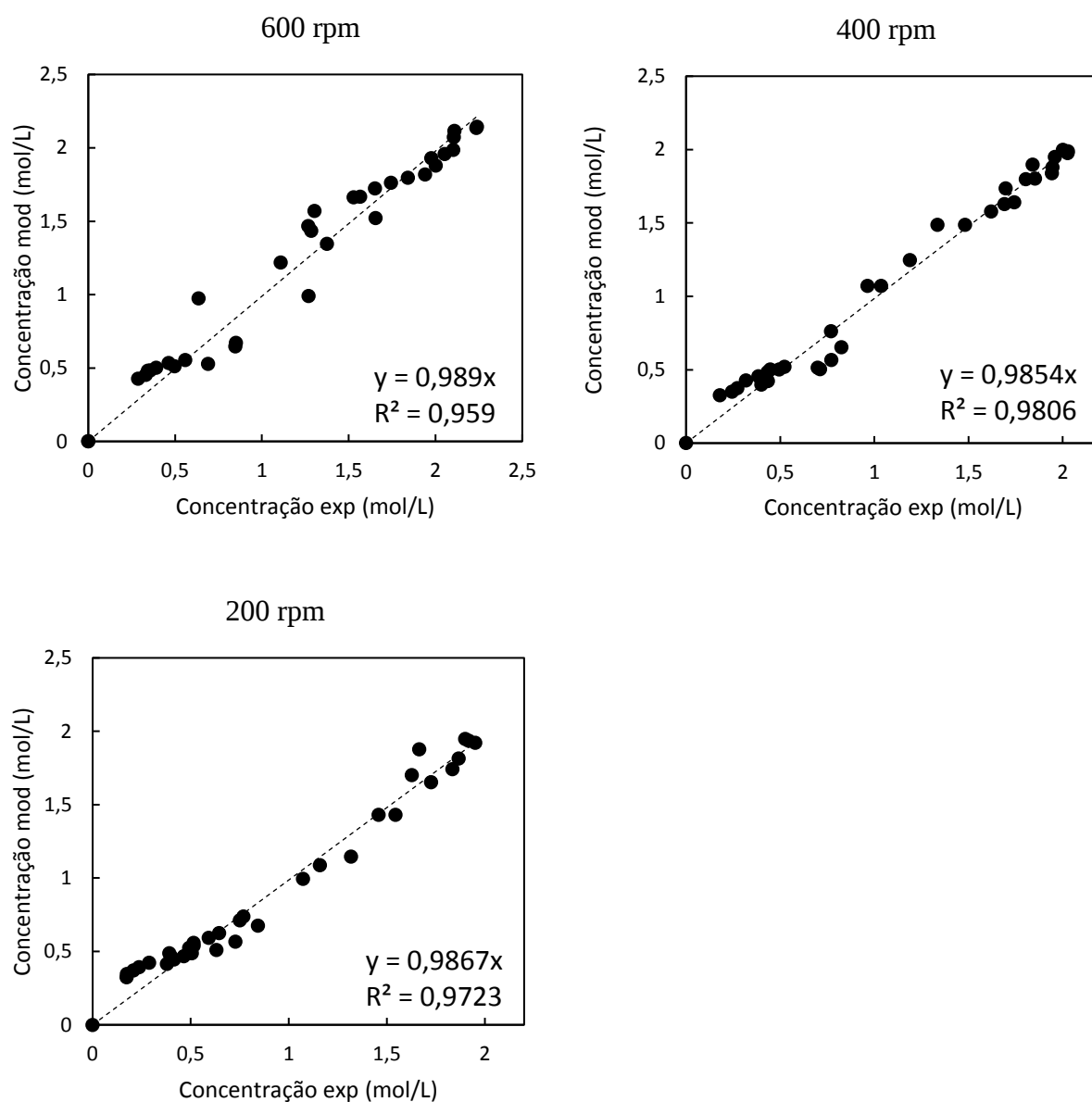


Figura F1 Gráficos de paridade das concentrações experimentais e modeladas de ésteres metílicos ao longo do tempo sob variadas temperaturas. Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.

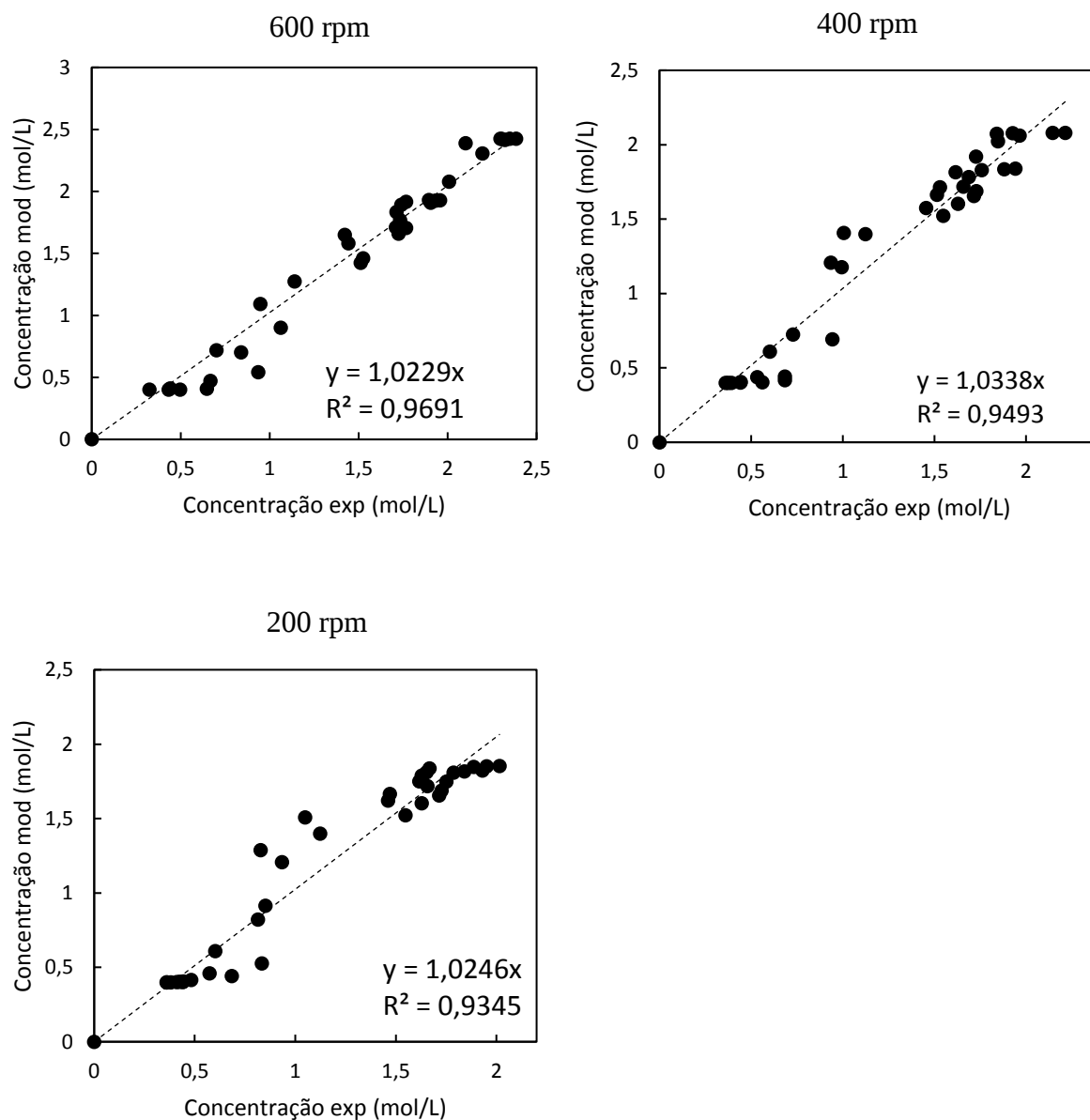


Figura F2 Gráficos de paridade das concentrações experimentais e modeladas de ésteres etílicos ao longo do tempo sob variadas temperaturas. Condições: Pressão de 5,0 bar; velocidade de agitação: 600 rpm; NaOH: 0,5% m/m; razão álcool:óleo = 6:1.