

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO SOJA, RESIDUAL  
DE FRITURA E LINHAÇA VISANDO A OBTENÇÃO DE  
PARÂMETROS A SEREM APLICADOS NA AUTOMAÇÃO DE  
PLANTA PILOTO.**

**ROCHELE ALBUQUERQUE DA SILVA**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Junho de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO SOJA, RESIDUAL  
DE FRITURA E LINHAÇA VISANDO A OBTENÇÃO DE  
PARÂMETROS A SEREM APLICADOS NA AUTOMAÇÃO DE  
PLANTA PILOTO.**

**ROCHELE ALBUQUERQUE DA SILVA**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

Dedico este trabalho à minha mãe Olga e ao meu pai Guaraci pela oportunidade da vida, por todo o amor que sempre recebi e pelo incentivo nos estudos.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela força e proteção que sempre recebo em todos os momentos da minha vida e que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dimitrios Samios os maiores e mais sinceros agradecimentos, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar este trabalho. Agradeço-lhe a confiança, o carinho e os preciosos ensinamentos.

À prof<sup>a</sup>. Marly Jacobi, pela receptividade quando a procurei para que me auxiliasse na conclusão deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Luiz Antonio Mazzini Fontoura, Prof. Dr. Celso Camilo Moro e Prof<sup>a</sup>. Dra. Naira Maria Balzaretto, pelas discussões e contribuições para melhorar a minha dissertação.

À Joice Cristina Espíndola, pelas análises de RMN.

Um agradecimento especial ao Rafael Guzatto, pela amizade, paciência, auxílios, discussões, conselhos e ensinamentos que foram essenciais para a conclusão deste trabalho. Muito obrigada Rafa!

À Danielle Moraes e Silene Pereira pela amizade e companheirismo, pelos almoços, chás, festas, viagens e pelos auxílios nos experimentos.

À Miriam Becker, Harumi Otaguro, Quelen Reiznautt, Louidi Albornoz e Débora Lehnen pela amizade, convívio e colaboração.

Aos colegas do LINDIM e CECOM por se disponibilizarem para esclarecer minhas dúvidas e também por proporcionarem um excelente ambiente de trabalho.

# LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

## Trabalhos Apresentados em Congressos

Silva, A. R.; Samios, D.; Guzatto, R.; *Sistema de instrumentação para otimização da produção de biodiesel (TDSP) em planta piloto*. No 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2012, Salvador - BA. 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2012, Salvador - BA.

Silva, A. R.; Guzatto, R.; Samios, D.; *Análise da conversão de óleo de fritura em biodiesel, utilizando a reação de transesterificação com catálise básica*. No 7º Congresso Internacional de Bioenergia, 2012, São Paulo - SP.

Silva, A. R.; Guzatto, R.; Samios, D.; *Otimização de parâmetros químicos para instrumentação de planta piloto de produção de biodiesel*. No 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville - SC.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	X
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XI
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. OBJETIVO GERAL .....	2
1.1.1. Objetivos específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. APLICAÇÕES .....	3
2.2. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS .....	4
2.2.1. Óleo de soja.....	5
2.2.2. Óleo residual de frituras .....	6
2.2.3. Óleo de linhaça.....	6
2.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	7
2.3.1 Catálise ácida.....	8
2.3.2. Catálise básica .....	9
2.3.3. Metodologia TDSP.....	9
2.4. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	11
2.5. ESCALONAMENTO DA PRODUÇÃO.....	13
2.6. AUTOMAÇÃO E CONTROLE .....	16
2.6.1. Sistema SCADA ( <i>Supervisory Control And Data Acquisition</i> / Controle de Supervisão e Aquisição de Dados).....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
3.1. REAGENTES E MATERIAIS .....	19
3.2. TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA.....	19
3.3. METODOLOGIA TDSP.....	20
3.4. CARACTERIZAÇÃO .....	21
3.5. INSTRUMENTAÇÃO DA PLANTA PILOTO .....	21
3.6. PROJETO DE AUTOMAÇÃO .....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	25
4.1. GRAU DE CONVERSÃO DAS REAÇÕES.....	25
4.1.1. Transesterificação: catálise básica. ....	28
4.1.2. Transesterificação: metodologia TDSP.....	29
4.2. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	31

4.3. INSTRUMENTAÇÃO DA PLANTA PILOTO .....	32
4.4. PROJETO DE AUTOMAÇÃO .....	33
5. CONCLUSÕES.....	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	39
7. ANEXOS.....	43
7.1. FLUXOGRAMA DE INSTRUMENTAÇÃO PRIMEIRA PARTE. ....	43
7.2. FLUXOGRAMA DE INSTRUMENTAÇÃO SEGUNDA PARTE. ....	44
7.3. FLUXOGRAMA DE INSTRUMENTAÇÃO TERCEIRA PARTE.....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das moléculas de (a) triglicerídeo, (b) glicerol e (c) ácido graxo. ....	4
Figura 2. Obtenção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos. ....	7
Figura 3. Reação de transesterificação incompleta: mistura de produtos. ....	8
Figura 4. Mecanismo da transesterificação via catálise ácida. ....	8
Figura 5. Reação de formação de alcóxido. ....	9
Figura 6. Mecanismo da transesterificação via catálise básica. ....	9
Figura 7. Fluxograma do processo de produção de biodiesel com catalisador heterogêneo. ..	13
Figura 8. Fluxograma do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso. .....	14
Figura 9. Fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de <i>Brassica carinata</i> . ....	14
Figura 10. Fluxograma do processo de produção da planta piloto que utiliza a metodologia TDSP. ....	15
Figura 11. Controle de um Reator Químico. ....	17
Figura 12. Estrutura de um CLP. ....	17
Figura 13. Síntese do biodiesel em escala laboratorial. ....	20
Figura 14. Planta piloto para produção de biodiesel. ....	22
Figura 15. Fluxograma da planta piloto. ....	22
Figura 16. (a) Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do óleo de soja; (b) Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> de éster metílico derivado do óleo de soja (Varian, 300MHz). ....	25
Figura 17. (a) Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do óleo de linhaça (Bruker 400 MHz); (b) Espectro de RMN <sup>1</sup> H de éster metílico derivado do óleo de linhaça (Varian, 300 MHz). ....	27
Figura 18. (a) Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do óleo de fritura; (b) Espectro de RMN <sup>1</sup> H de éster metílico derivado do óleo de fritura (Varian, 300 MHz). ....	27
Figura 19: Gráfico da conversão média (%) versus tempo (min). ....	29
Figura 20. Tela Menu Principal. ....	33
Figura 21. Tela Transesterificação I. ....	34
Figura 22. Objeto <i>Slider</i> . ....	34
Figura 23. Reagentes adicionados. ....	35
Figura 24. Representação do fim do período de Transesterificação I. ....	35
Figura 25. Tela Transesterificação II. ....	36
Figura 26. Tela recuperação. ....	37



Figura 27. Demonstração da tela Separação. (a) Biodiesel no condensador C3; (b) Biodiesel dentro do decantador D1; (c) Glicerina separada; (d) Fim do processo..... 37

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Distribuição média de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (% em peso).....	5
Tabela II. Especificações do Biodiesel. ....	11
Tabela III. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio. ....	11
Tabela IV. Variáveis do processo. ....	24
Tabela V. Valores médios de conversão de óleo em biodiesel para etapa básica.....	28
Tabela VI. Conversão de óleo em biodiesel em função do tempo através da metodologia TDSP. ....	30
Tabela VII. Características físico-químicas. ....	32

## **SIMBOLOS E ABREVIACÇÕES**

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CECOM – Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos

CLP – Controlador Lógico Programável

CPU - *Central Processing Unit*

E/S – Entrada e Saída

MM – Massa Molar

$\rho$  - Densidade

PE – Ponto de Ebulição

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TDSP – *Transesterification Double Step Process*

## RESUMO

Neste trabalho realizou-se o estudo da conversão de óleo de soja, fritura e linhaça em biodiesel em função do tempo reacional. Foram avaliados dois processos de transesterificação, por catálise básica e a por metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*). A TDSP consiste em uma etapa de catálise básica seguida por uma catálise ácida no mesmo meio reacional. As amostras obtidas foram caracterizadas através da determinação de parâmetros físico-químicos e a conversão foi determinada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ). Os melhores resultados de conversão, tanto para transesterificação via catálise básica quanto para a metodologia TDSP, foram de 98%, 96% e 90% para os óleos de soja, fritura e linhaça, respectivamente. Um sistema de instrumentação foi proposto para a planta piloto de produção de biodiesel, disponível no CECOM, que produz biodiesel segundo a metodologia TDSP. Para avaliar o sistema proposto foi realizada a simulação de um programa de supervisão em automação para esta planta, através do *software* Elipse Scada<sup>®</sup>, baseado nos parâmetros determinados pelos experimentos em escala laboratorial.

## **ABSTRACT**

In this work a study of the conversion of soybean, waste cooking and linseed oil to biodiesel as function of reaction time was done. Two procedures were performed: the transesterification reaction through basic catalysis and via the TDSP methodology (Transesterification Double Step Process). The TDSP consist of a homogeneous basic catalysis step followed by an acidic catalysis. Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy was applied to characterize the samples. Conversions of 98%, 96% and 90% were reached for soybean oil, waste cooking oil and linseed oil, respectively.

An instrumentation system was proposed for the biodiesel pilot plant, available at CECOM, which produces biodiesel according to the TDSP methodology. To evaluate the proposed system, a supervisory program simulation for automation of this plant was done with the Elipse SCADA<sup>®</sup> software, based on the parameters obtained by the experiments on laboratory scale.

# 1. INTRODUÇÃO

A obtenção de combustíveis a partir de óleos vegetais é quase tão antigo quanto os próprios motores a diesel<sup>1</sup>. No entanto, o interesse pelos biocombustíveis cresceu com o aumento do preço dos combustíveis fósseis e a necessidade de alternativas energéticas, devido à instabilidade sócio-política das regiões exportadoras de petróleo, bem como o aumento dos custos de sua prospecção e processamento. Outro atrativo são os benefícios ambientais, já que os biocombustíveis são, em geral, menos poluidores, menos tóxicos e livres de enxofre e aromáticos<sup>2,3</sup>.

A lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Essa lei define o biodiesel como: “um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão”.<sup>4</sup> O biodiesel, alternativa de energia renovável, proveniente de óleos e gorduras animais ou vegetais, pode ser empregado em motores de ignição por compressão sem grandes modificações<sup>3,5,6</sup>. Porém, seu aproveitamento pode ser ainda maior. Esse material serve como substituto de insumos petroquímicos e permite a produção de uma série de produtos, a partir de rotas de modificação. Aditivos, tintas, vernizes, resinas poliméricas e cosméticos são produtos fabricados a partir do biodiesel<sup>7,8</sup>.

O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos e pode ser obtido por transesterificação ou esterificação, aplicando-se catálise básica, ácida ou enzimática<sup>3,9</sup>. Atualmente, a transesterificação é o método mais empregado industrialmente para transformação de triglicerídeos em biodiesel<sup>3,7</sup>. Consiste em uma reação entre um triglicerídeo e um álcool, na presença de um catalisador, formando três moléculas de éster e uma de glicerol<sup>10,11</sup>.

A disponibilidade desse combustível alternativo depende de aprimoramento técnico da produção e, conseqüentemente, do aumento da competitividade econômica em relação ao diesel. Diversos estudos que buscam a otimização da produção do biodiesel são encontrados na literatura, entre estes os que se referem a estudos sobre o rendimento da conversão de óleos vegetais em biodiesel<sup>12</sup> e os sobre a utilização de diferentes tipos de matéria prima e catalisadores na produção do biodiesel<sup>13,14,15</sup>. Esses são fundamentais para garantir que o biodiesel se torne uma alternativa viável para a substituição parcial de combustíveis fósseis.

Samios e colaboradores<sup>11</sup> desenvolveram nos laboratórios da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) a metodologia Transesterificação em Processo de Duas Etapas (*Transesterification Double Step Process* - TDSP), que envolve duas etapas consecutivas de

reação de transesterificação. A primeira catalise é básica e a segunda, ácida, utilizando óleos vegetais, e pode alcançar índices de conversão de óleo vegetal em biodiesel superiores a 97%.

## **1.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência do tempo na conversão dos óleos de soja, óleo residual de fritura e linhaça em biodiesel, empregando a metodologia TDSP, para condições reacionais já estabelecidas.

O aprimoramento da metodologia TDSP será realizado através da variação do tempo de reação nas etapas básica e ácida, com vistas a se definir os melhores parâmetros para se alcançar altas conversões em curtos tempos reacionais e a transferência dos mesmos para a automação da planta piloto para a produção de biodiesel, disponível nos laboratórios do CECOM (Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, lubrificantes e óleos), da UFRGS,

### **1.1.1. Objetivos específicos**

- Avaliar a conversão de óleo de soja, de fritura e de linhaça em ésteres metílicos via catálise básica, no tempo de reação entre 5 e 50 min.
- Avaliar a conversão de óleo de soja, de fritura e de linhaça em ésteres metílicos via metodologia TDSP, variando os tempos de reação das catálises básica ( 10, 20 e 30 min) e ácida (30, 60 e 90);
- Caracterização dos produtos obtidos nos diferentes métodos;
- Desenvolvimento de projeto de automação para a planta piloto.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Em uma tendência de crescimento, a produção de biodiesel se apresenta como uma excelente alternativa para diversificação da matriz energética mundial<sup>16</sup>. Sua utilização está associada ao fato de ser menos poluente para o meio ambiente do que o diesel e seus subprodutos. O seu custo é mais elevado, se comparado ao do petrodiesel, porém muitos países incentivam e subsidiam sua produção para diminuir a poluição ambiental e as importações de petróleo<sup>17</sup>.

O seu custo mais elevado é compensado, pois possui muitas vantagens nos aspectos técnicos quando comparado com o petrodiesel. É produzido a partir de fontes renováveis – diferente dos derivados de petróleo, que são produzidos a partir de material fóssil (não renovável); tem uma biodegradabilidade maior; excelente lubricidade; possui elevado número de cetano – interfere diretamente na qualidade da ignição do motor e sua combustão apresenta menor emissão de partículas<sup>18</sup>.

Além disso, a produção de biodiesel pode trazer benefícios econômicos e sociais como a criação de novos empregos no meio rural, diminuindo a migração humana da zona rural para os centros urbanos e ao mesmo tempo disponibilizando uma fonte de energia renovável para comunidades rurais.

### **2.1. APLICAÇÕES**

O biodiesel como combustível renovável contribui para a expansão da matriz energética, reduz a dependência do petróleo, além de preservá-lo; pode ser produzido em grandes indústrias ou em pequena escala, por exemplo, pequenas propriedades rurais, favorecendo a distribuição e mesmo a produção direta em locais isolados. Possui um ponto de fulgor maior que o do diesel convencional, resultando em maior segurança no manuseio e armazenamento. Gera níveis mais baixos de emissão de CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos e material particulado. Sua lubricidade excelente aumenta a vida útil do motor, podendo ser utilizado como uma mistura para restaurar a lubricidade perdida pelo petrodiesel durante a redução no teor de enxofre e, por fim, pode ser usado sozinho ou em combinação, sendo miscível com diesel convencional em qualquer fração<sup>18</sup>.

O biodiesel também serve como matéria-prima para produção de outros produtos, principalmente por apresentar ligações duplas em sua cadeia carbônica. Essas ligações reagem facilmente para formar outros compostos. Essa alta reatividade é indesejada quando o



biodiesel é utilizado como combustível, porque diminui a sua estabilidade à oxidação, por isso antioxidantes são adicionados ao biodiesel<sup>19,20</sup>. Porém, essa característica torna a sua produção mais atraente do ponto de vista econômico, já que a produção de novos produtos gera valor agregado ao biodiesel.

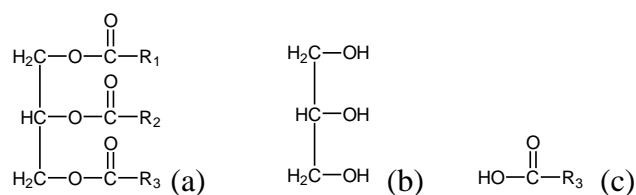
Ésteres graxos nitrados produzidos a partir de reações de ésteres metílicos com ácido nítrico, são empregados como aditivos para combustíveis, para melhorar a combustão e a lubrificidade. São os melhoradores de cetano que, quando adicionados ao diesel convencional, aumentam o seu número de cetano, melhorando a ignição no motor<sup>20,21</sup>.

Outra aplicação do biodiesel é na síntese de polímeros a partir de ésteres graxos<sup>8</sup>. Hespel e colaboradores<sup>22</sup> relatam a síntese de um copolímero anfifílico, biodegradável, a partir de óleo de linhaça esterificado e sucessivas transferências de radicais atômicos. Nicolau e colaboradores<sup>23</sup> apresentaram um estudo sobre éster metílico de biodiesel epoxidado e polimerizado com anidrido cis-1,2-ciclohexanodioico na presença de trietilamina. Estes poliésteres, entre outras aplicações, são usados como adesivos, isolantes térmicos e elétricos, polieletrólitos, plastificantes e outras aplicações. Roza e colaboradores<sup>24</sup> fizeram a polimerização de ésteres metílicos epoxidados do óleo de soja, com anidrido ftálico e 2-metilimidazol. Os resultados demonstram que o biodiesel do óleo de soja atua como solvente na polimerização.

Ésteres metílicos também são usados na produção de álcoois graxos, importante na área de construção civil, pois é matéria prima para solventes, tintas, revestimentos, resinas<sup>25,26,27</sup>.

## 2.2. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, são constituídos de ésteres de glicerol, isto é, triglicerídeos (Figura 1-a). Os triglicerídeos consistem em uma estrutura de glicerol (Figura 1-b) com grupos acila (Figura 1-c) substituindo as hidroxilas. Os triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos e os sólidos, gordura<sup>28,29</sup>.



**Figura 1.** Representação das moléculas de (a) triglicerídeo, (b) glicerol e (c) ácido graxo.

As quantidades relativas dos diferentes grupos acila determinam as propriedades de cada triglicerídeo. A Tabela I mostra a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras<sup>5</sup>.

**Tabela I.** Distribuição média de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (% em peso).

Produto	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Nível de Saturação (%)
Óleo de Colza	-	3,49	-	0,85	64,4	22,3	8,23	4,34
Óleo de Girassol	-	6,08	-	3,26	16,93	73,73	-	9,34
Óleo de Cártamo	-	8,6	-	1,93	11,58	77,89	-	10,53
Óleo de Soja	-	10,58	-	4,76	22,52	52,34	8,19	15,34
Banha de porco	2	30	-	18	40	7	-	50
Sebo bovino	6	32	-	25	37	2	-	63

Cx:y , onde x representa o número de carbonos de uma cadeia e y o número de insaturações. Fonte: Adaptado de CANAKCI e GERPEN, 2001.

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de óleos e gorduras. São inúmeros os exemplos: óleos de soja, algodão, linhaça, palma, amendoim, canola, girassol, cártamo, coco, gorduras animais (geralmente sebo)<sup>6</sup>. Um dos aspectos que deve ser levado em consideração na escolha da matéria-prima é a relação produção de óleo por unidade agrícola (kg de óleo/ha. Ano), porém deve-se respeitar a vocação agrícola de cada região e o seu microclima<sup>30</sup>.

O Brasil tem condições naturais que são particularmente favoráveis para a produção de oleaginosas. Esta produção registra uma forte expansão, uma vez que é competitiva nos mercados em todo o mundo, contribuindo no aproveitamento dos recursos produtivos do país. O desenvolvimento da área plantada com oleaginosas temporárias no Brasil tem sido persistentemente crescente, uma vez que é um dos pontos-chave para superar a demanda pela matéria-prima necessária para a produção de biodiesel<sup>17,31</sup>. Segue abaixo uma breve descrição sobre os óleos utilizados neste trabalho. São eles: óleo de soja, óleo residual de fritura e óleo de linhaça.

### 2.2.1. Óleo de soja

A soja é um dos grãos mais produzidos em todo o mundo. Os maiores produtores mundiais de soja são Estados Unidos, Brasil, Argentina e China. Seus grãos fornecem 18% de óleo, o restante é um alimento rico em proteína (79%), que é usado como ração animal e em

muitos alimentos processados para os seres humanos<sup>33</sup>. O óleo de soja é caracterizado pela presença de ácido linoleico (53%), oleico (23%), palmítico (11%), linolênico (8%) e esteárico (4%), e é um óleo insaturado que contém proporções consideráveis de dois ácidos graxos essenciais - linoleico e linolênico (Tabela I). Como é composto por mais de 50% de ácido linoleico, mais da metade dos triglicerídeos contém duas ou três cadeias de linoleico, o que interfere na sua estabilidade oxidativa, causa do uso de antioxidantes no biodiesel metílico produzido a partir do óleo de soja; as ligações insaturadas também interferem diminuindo a sua viscosidade<sup>33,34</sup>. A viscosidade do óleo de soja é  $32,6 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ , a do óleo de colza, por exemplo, é de  $37,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ <sup>35</sup>.

### 2.2.2. Óleo residual de frituras

Resíduos de óleos, por exemplo, aqueles usados para fritura de alimentos, também podem servir de matéria-prima para o biodiesel.<sup>6</sup> Antigamente, o óleo residual de fritura era um problema ambiental significativo. O uso deste material para a produção de biodiesel tem um forte apelo ambiental e econômico, porque além de ser um material barato, ainda promove a reciclagem, transformando-se num produto com maior valor agregado. Carnakci e colaboradores analisaram o óleo de fritura encontrando o seguinte perfil de ácidos graxos: ácido linoleico (25%), oleico (56%), palmítico (14%), linolênico (5%)<sup>5</sup>. A quantidade de ligações duplas deste óleo é mais baixa do que a do óleo vegetal puro (óleo de soja) e pode produzir biodiesel com um número menor de ligações duplas, conseqüentemente, de melhor qualidade<sup>36</sup>, porém possui maiores índices de ácidos graxos livres – o que afeta a acidez do biodiesel. Inicialmente, sua utilização ainda necessitava de um pré-tratamento, para retirada do excesso de água presente, porém cada vez mais surgem novas metodologias que trabalham com o óleo residual sem pré-tratamento.

### 2.2.3. Óleo de linhaça

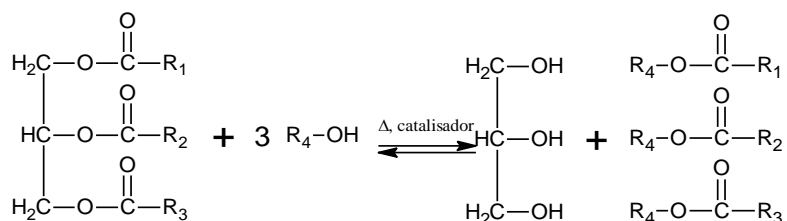
O óleo de linhaça é extraído das sementes secas maduras da planta do linho (*Linum usitatissimum*, *Linaceae*), produzido em mais de cinquenta países. Canadá é o seu maior produtor, seguido por China, Estados Unidos e Índia. Suas sementes fornecem entre 36 e 40% de óleo<sup>40</sup>. O óleo de linhaça é caracterizado pela presença de ácido linoleico (15%), oleico (19%), linolênico (60%), palmítico (7%) e esteárico (4%). É um dos óleos vegetais mais insaturados, resultante do seu alto nível de ácido linolênico (50-60%). Por essa razão, se oxida

e polimeriza muito facilmente, tornando-se excelente alternativa para produção de produtos como tinta e vernizes que eram feitos a base de petróleo<sup>37,38,39</sup>. Assim como o óleo de soja, o óleo de linhaça também apresenta baixa viscosidade ( $27,2 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ )<sup>41</sup>.

Os três óleos descritos acima foram escolhidos para o desenvolvimento do presente trabalho por ser o óleo de soja, produzido em grande quantidade, no Brasil e no mundo; o óleo residual de fritura, por seu apelo ambiental; e o óleo de linhaça por sua grande quantidade de ligações insaturadas.

### 2.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação de triglicerídeos é o método mais utilizado industrialmente para a produção do biodiesel<sup>10,39</sup>, e consiste na sua alcoólise na presença de um catalisador, formando três moléculas de éster e uma de glicerol, representada na Figura 2. Metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico são adequados para esta reação. Porém metanol e etanol são os mais utilizados porque possuem baixo custo e por terem cadeias curtas<sup>42</sup>,



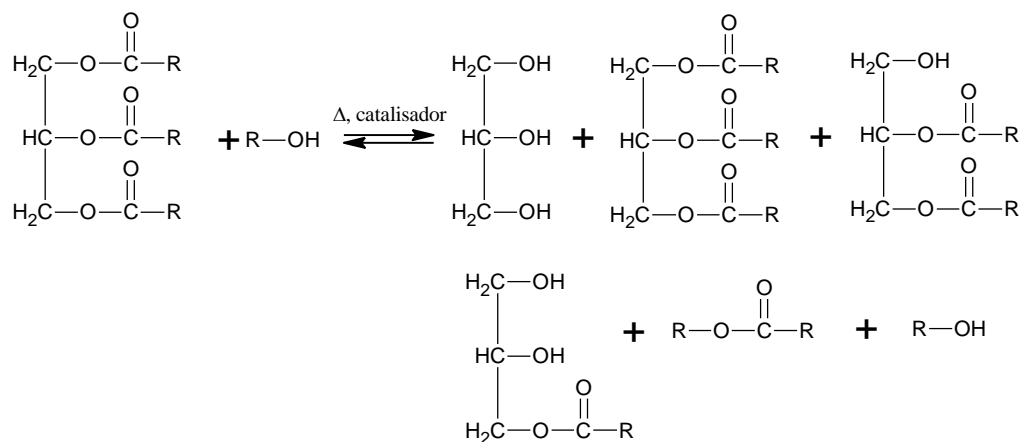
**Figura 2.** Obtenção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos.

O processo de transesterificação não ocorre de forma ideal, como ilustrado na Figura 2. Ao final da reação de transesterificação encontra-se nos produtos a presença de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres alquílicos (biodiesel), glicerol, álcool, e componentes catalíticos (Figura 3)<sup>11</sup>.

O glicerol, subproduto da reação de transesterificação, pode ser totalmente aproveitado na indústria química/farmacêutica, pois tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. O glicerol viabiliza a síntese de novos produtos ou ainda novas rotas de produção de produtos com grande demanda comercial<sup>20</sup>.

A transesterificação pode ser produzida através de catalise ácida, básica ou enzimática<sup>43</sup>. As catalises ácida e básica são mais estudadas porque essas reações são de mais curta duração e custam menos se comparadas com a catálise enzimática. Nos dois próximos

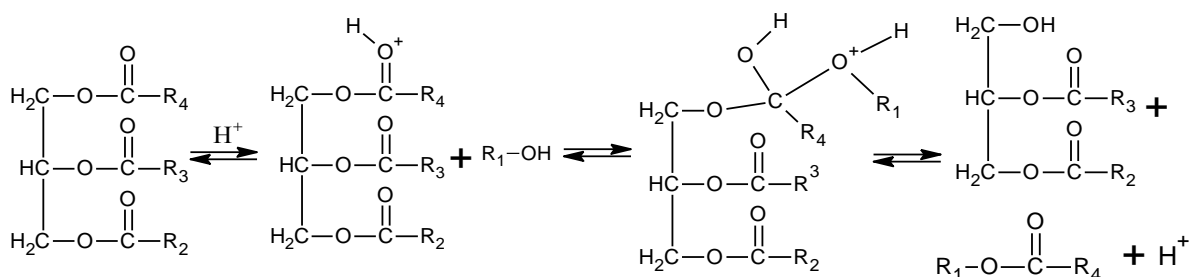
itens serão abordados os mecanismos da reação de transesterificação via catálise ácida e básica, respectivamente.



**Figura 3.** Reação de transesterificação incompleta: mistura de produtos.

### 2.3.1 Catálise ácida

Os catalisadores ácidos promovem a protonação do oxigênio do grupo carbonila ( $C=O$ ), facilitando o ataque nucleofílico do álcool na molécula de triglicerídeo (Figura 4). Os ácidos capazes de catalisar a reação de transesterificação com alto rendimento são  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $BF_3$  e ácidos sulfônicos<sup>11,16</sup>.



**Figura 4.** Mecanismo da transesterificação via catálise ácida.

Geralmente, a catálise ácida ocorre numa velocidade muito inferior a catalise básica. Freedman e Pryde<sup>44</sup> sintetizaram biodiesel com 1 mol% de ácido sulfúrico, com uma razão molar álcool/óleo de 30:1 a 65 °C e obtiveram 99% de conversão em 50 h, enquanto o tempo de uma etanolise, por exemplo, a 78 °C é de 3 h. A velocidade da reação de transesterificação está relacionada com as condições da reação. A proporção dos reagentes, o álcool utilizado (metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico), a temperatura e a pressão do sistema interferem diretamente na velocidade e rendimento da reação<sup>11,45,46</sup>.

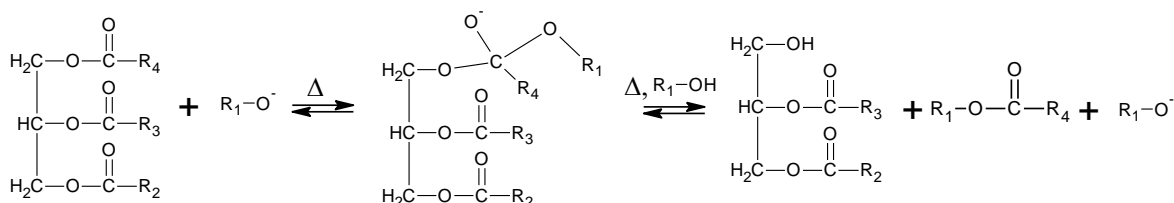
### 2.3.2. Catálise básica

O processo de transesterificação via catálise básica é o mais utilizado industrialmente. É uma reação rápida (30 a 60 min)<sup>47</sup> e necessita de uma menor razão molar álcool/triglicerídeo, em comparação à ácida. Apresenta bons rendimentos, porém, requer condições anidras mais controladas do que a catálise ácida, pois a presença de água conduz à perda irreversível da hidrólise lipídica, podendo formar a emulsificação de sabão ou produzir um consumo maior do catalisador<sup>9,16</sup>. Os catalisadores alcalinos comumente utilizados são hidróxido de potássio, hidróxido de sódio<sup>48</sup>. Na transesterificação via catálise básica, a espécie ativa da reação é o alcóxido – mistura de álcool e hidróxido, conforme pode ser visualizado na reação da Figura 5 para a formação do alcóxido.



**Figura 5.** Reação de formação de alcóxido.

A espécie ativa ataca a carbonila do triglicerídeo, originando um composto tetraédrico intermediário, a partir do qual o éster alquílico e o ânion correspondente ao diglicerídeo são formados<sup>11,19,49</sup>, conforme Figura 6.



**Figura 6.** Mecanismo da transesterificação via catálise básica.

A regeneração da espécie ativa ocorre após a liberação do éster. A formação do glicerol ocorre no fim do processo. É necessário um pequeno excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para os produtos e evitar reações paralelas. É indicado usar temperatura próximas do ponto de ebulição do álcool para diminuir o tempo de reação<sup>11,17</sup>.

### 2.3.3. Metodologia TDSP

O princípio básico desta metodologia é realizar duas etapas de catálise. A primeira etapa é efetuar a catálise básica, utilizando metóxido de potássio como espécie ativa<sup>11</sup>. O hidróxido de potássio foi o catalisador alcalino utilizado, porque possui grande

disponibilidade no mercado a baixos preços. A segunda etapa é efetuar a catálise ácida, onde o ácido sulfúrico serve como catalisador. Ao final da reação, a separação das fases é fácil. A fase menos densa é o biodiesel – que posteriormente será purificado através de evaporação do álcool, lavagem, secagem e filtragem. A outra fase é composta por um excesso de metanol que pode ser reutilizado e o glicerol, bem como, outros produtos secundários<sup>11</sup>.

O tempo de reação dessa metodologia é de aproximadamente 4 h. Muito mais rápida que a transesterificação somente com catálise ácida. A temperatura de operação da reação é de 65 °C. Promove uma fácil separação de fases fácil e um biodiesel de alta pureza. A principal vantagem da metodologia TDSP está nos seus altos níveis de conversão do óleo em biodiesel, superiores a 97% de conversão. A TDSP elimina a necessidade de trabalhar com materiais anidros e óleos e gorduras com baixa acidez. Não permite a formação de sabão ou problemas de emulsificação, frequentemente encontrados na transesterificação via catálise básica. Isso se deve ao fato de que qualquer produto que possa se formar na primeira etapa será convertido em biodiesel na segunda etapa através da catálise ácida.

Wang e colaboradores<sup>40</sup> desenvolveram uma metodologia de produção de biodiesel, baseada em duas etapas, utilizando óleo de fritura e metanol. Na primeira etapa, sulfato de ferro foi introduzido como catalisador da reação de esterificação do óleo com metanol. Na segunda etapa, hidróxido de potássio foi adicionado para catalisar a reação de transesterificação. Essa metodologia alcançou índices de 97,22%, com um tempo de 4 h de reação, razão molar de metanol para óleo de fritura 10:1 e temperatura reacional de 95 °C<sup>39</sup>. Comparada a metodologia TDSP, o método descrito por aqueles autores consome mais reagentes e o custo energético é maior.

Çaylı e colaboradores<sup>12</sup> estudaram o efeito do número de etapas na reação de transesterificação via catálise básica com NaOH. O biodiesel foi sintetizado a partir de óleo de soja e fritura. O processo com duas etapas apresentou até 10% a mais de conversão em relação ao processo com uma única etapa, tanto para o óleo de fritura quanto para o óleo de soja<sup>12</sup>. Nesse experimento o óleo de fritura sem pré-tratamento não alcançou um rendimento acima de 86%, enquanto na TDSP, o óleo de fritura, sem pré-tratamento alcançou níveis acima de 97% de conversão.

Patil e colaboradores<sup>13</sup> estudaram a conversão do óleo de fritura em biodiesel através de duas etapas de transesterificação, sendo a primeira com sulfato de ferro e a segunda com KOH, utilizando metanol supercrítico. O óleo de fritura sofreu pré-tratamento para retirar excesso de água. A conversão máxima obtida foi de 96%, em 2h de reação a 100 °C. Ou seja,

menor rendimento se comparado com a TDSP, empregando maior energia tanto na purificação do óleo de fritura, quanto na própria reação de transesterificação.

## 2.4. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

As características físico-químicas do biodiesel deverão ser determinadas através do emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN), conforme estipulado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP<sup>54</sup>. A Tabela II apresenta as análises realizadas para especificação do biodiesel produzido neste trabalho, incluindo os valores limites estabelecidos por norma e os seus respectivos métodos<sup>54</sup>.

**Tabela II.** Especificações do Biodiesel<sup>54</sup>.

Característica	Limite	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	850-900 kg/m <sup>3</sup>	7148	1298	EN ISO 3675
		14065	4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C	3,0-6,0 Mm <sup>2</sup> /s	10441	445	EN ISO 12185
				EN ISO 3104
Teor de Água	máx.: 350 mg/kg	-	6304	EN ISO 12937
Ponto de entupimento de filtro a frio	Tabela III	14747	6371	EN 116
Índice de acidez	máx. 0,5 mg KOH/g	14448	664	-
		-	-	EN 14104
Glicerol livre	máx.: 0,02% massa	15341 15771	6584	-
		-	-	EN 14105
Glicerol total	máx: 0,25% massa	-	-	EN 14106
		15344	6584	-
Estabilidade à oxidação a 110°C	mín: 6 h	-	-	EN 14105
		-	-	EN 14112

**Tabela III.** Ponto de Entupimento de Filtro a Frio<sup>54</sup>.

Unidades da Federação	Limite máximo (°C)											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14



A massa específica a 20 °C, densidade do biodiesel, está relacionada com a sua estrutura molecular. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será a densidade, porém, este valor decrescerá quanto maior for a quantidade de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e o grau de saturação<sup>55</sup> e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Contaminantes, como por exemplo, sabões residuais, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, aumentam a viscosidade do biodiesel e podem ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.

O teor de água deve ser medido, porque a água é responsável por promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres e está associada à proliferação de microorganismos, que podem provocar corrosão em tanques de estocagem. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado também durante o armazenamento.

O ponto de entupimento de filtro a frio de um combustível é utilizado para calcular a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições. A presença de componentes saturados no biodiesel aumenta seu ponto de entupimento de filtro a frio. Os valores limites desta especificação são diferenciados por região e pelos meses do ano, conforme mostra a Tabela III.

O índice de acidez é definido como a quantidade hidróxido de potássio (em mg) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 g de amostra. O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem importante, pois serve tanto para fornecer dados que avaliam o estado de conservação do óleo, quanto para informar sobre a qualidade do produto, visto que altos índices de acidez podem causar corrosão no tanque de armazenamento, bem como nos motores<sup>55</sup>.

Níveis elevados de glicerol e de glicerídeos, quantificados indiretamente pelo glicerol total, no produto final pode levar à formação de depósitos no motor, por isso existe a necessidade de serem monitorados e controlados.

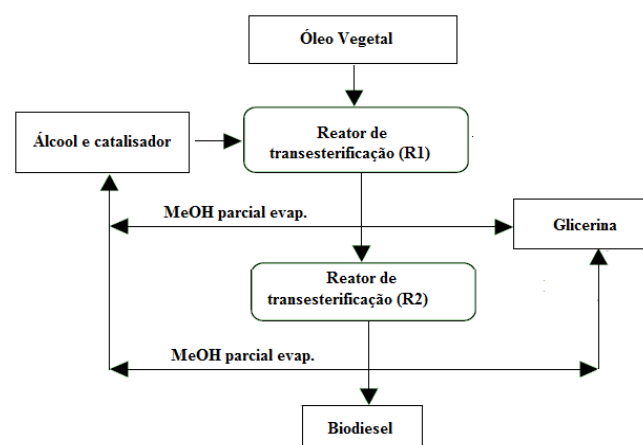
A estabilidade oxidativa<sup>56</sup> é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação. A presença de insaturações

nos ácidos graxos, pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas e microrganismos, e as condições de armazenamento, são os principais fatores que afetam ou catalisam a oxidação do biodiesel.

## 2.5. ESCALONAMENTO DA PRODUÇÃO

Para produzir biodiesel industrialmente, é preciso testar o processo laboratorial em uma escala maior. Com esse intuito produzem-se plantas pilotos, uma escala maior, porém ainda menor que a industrial<sup>50</sup>. Muitos grupos de pesquisa vêm fazendo testes com as suas metodologias em plantas pilotos, para garantir um aumento da produção de biodiesel num futuro próximo.

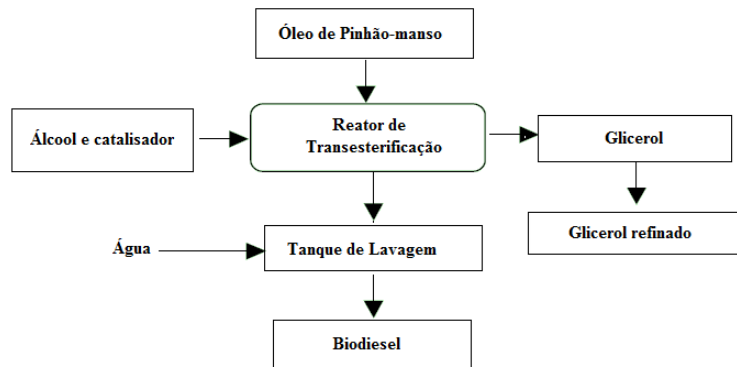
Bournay e colaboradores<sup>50</sup> produziram biodiesel em processo contínuo, onde a transesterificação é feita utilizando catalisador heterogêneo. Este catalisador é constituído por uma mistura de óxido de zinco e de alumínio. A reação é realizada com temperatura e pressão mais elevada do que os processos com catálise homogênea, com um excesso de metanol. Este excesso é removido por evaporação e reciclado. A planta piloto possui dois reatores (R1 e R2) que são alimentados com óleo vegetal e metanol. A conversão química desejada é atingida com duas etapas sucessivas de reação. A glicerina e o excesso de álcool são retirados ao final de cada reação. A Figura 7 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel, utilizando catalisador heterogêneo baseado na literatura<sup>50</sup>. Os autores não mencionam qual a capacidade de produção diária da planta.



**Figura 7.** Fluxograma do processo de produção de biodiesel com catalisador heterogêneo

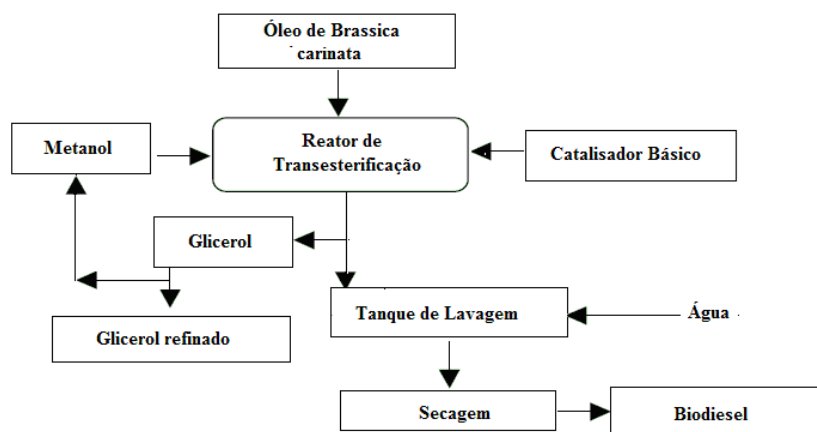
Para estudar a produção de biodiesel através do óleo de pinhão-mansão, Ramesh e colaboradores<sup>51</sup> desenvolveram uma planta piloto com capacidade de produção de 250 L/dia.

A planta piloto possui um reator de transesterificação com aquecimento, um agitador, um tanque de mistura química, três tanques de sedimentação de glicerol e um de lavagem. O processo de produção da planta piloto, baseado na literatura acima citada, está representado na Figura 8.



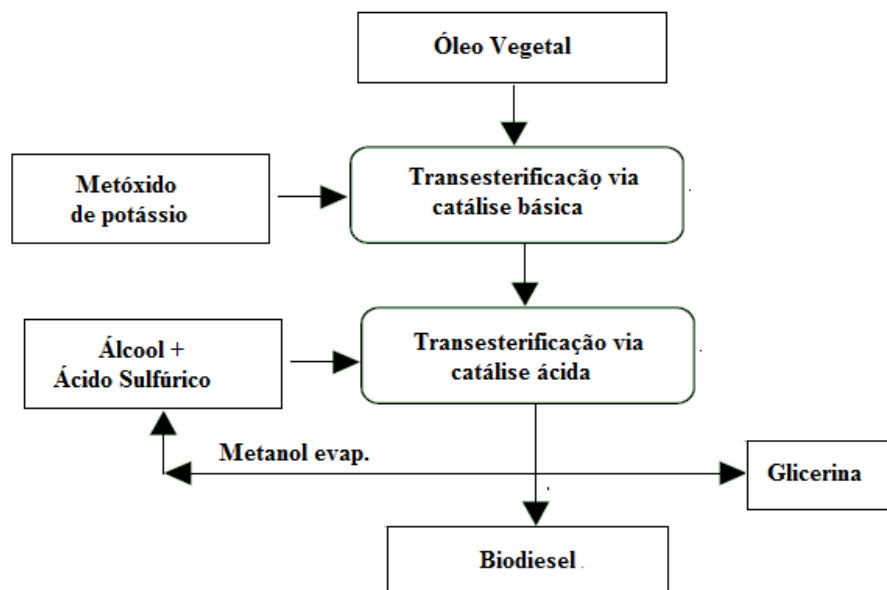
**Figura 8.** Fluxograma do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso.

Bouaid e colaboradores<sup>52</sup> propuseram uma planta piloto para produção de biodiesel, em batelada, a partir do óleo de *Brassica carinata*, oleaginosa comum no sul da Europa (Espanha e Itália) e norte da África. Como catalisador da reação de transesterificação foi utilizado o hidróxido de potássio. O fluxograma do processo de produção desta planta piloto está representado na Figura 9. Essa planta produz 200L de biodiesel por batelada, com um rendimento próximo de 98% de conversão de óleo em biodiesel. O fluxograma baseada na descrição acima, encontra-se na Figura 9.



**Figura 9.** Fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de *Brassica carinata*.

Com o intuito de testar a aplicabilidade comercial da metodologia TDSP foi construída uma planta piloto de produção de biodiesel para utilização da metodologia em uma escala maior. A planta piloto foi projetada para produzir 72 L diários de biodiesel quando operando em modo contínuo e 50 L diários para operação em batelada, considerando uma jornada de trabalho de 8 h<sup>53</sup>. A planta possui dois reatores onde ocorrem as reações de transesterificação e dois reatores estacionários para operação em modo contínuo (não testada). Há quatro tanques de armazenamento de reagentes e dois tanques de armazenamento de produtos. Através de um evaporador é realizada a recuperação do álcool que é reutilizado na produção do biodiesel. A Figura 10 apresenta o fluxograma do processo de produção de biodiesel dessa planta piloto, que foi instalada nas dependências do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos - CECOM, localizado dentro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. O projeto da planta piloto está vinculado ao projeto da FINEP 3406/06, intitulado: “Proposta Integrada Científico-Tecnológica e Ambiental para Produção de Biodiesel.” (BIOPROD). CONVÊNIO REF. 3406/06 FINEP Chamada Pública MCT/FINEP Ação Transversal – BIODIESEL - 10/2006.



**Figura 10.** Fluxograma do processo de produção da planta piloto que utiliza a metodologia TDSP<sup>53</sup>.

As plantas piloto são a escala intermediária entre o laboratório e a indústria. A partir delas projetam-se usinas com altas capacidades. A automação e controle de processos pode contribuir significativamente para otimização da produção de biodiesel em maior escala. Por isso, esse tema será abordado no próximo item.

## 2.6. AUTOMAÇÃO E CONTROLE

Além dos processos químicos que envolvem a produção do biodiesel há muitos outros fatores que podem impulsionar a produção de biodiesel. Por exemplo, sistemas de automação. O controle automático efetua a manutenção das variáveis que atuam diretamente no processo, como por exemplo, as temperaturas, as pressões, os fluxos, as composições químicas. Para realizar a automação de um processo, deve-se projetar e implementar um sistema de controle<sup>57</sup>.

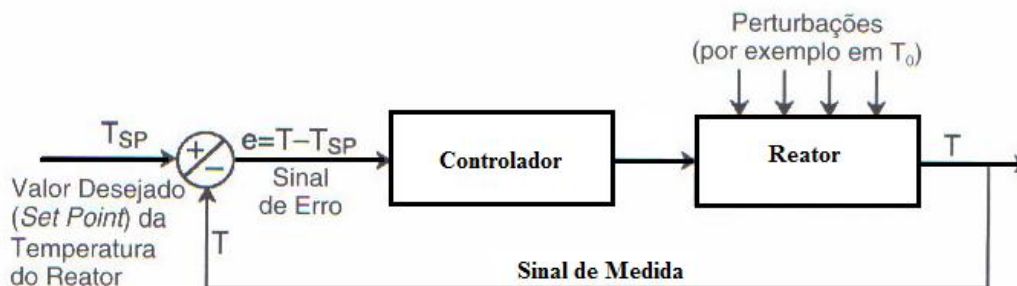
Os processos automatizados conseguem manter a qualidade do produto (composição, pureza, cor, etc.) de forma contínua, com menor custo e também mantém a razão da produção da instalação em custo mínimo<sup>57</sup>. E ainda fornecem um ambiente seguro e mantendo a qualidade e a produtividade da planta com uma demanda reduzida de trabalho humano.

“Um sistema de controle é uma interconexão de componentes formando uma configuração de sistema que produzirá uma resposta”.<sup>58</sup> Em qualquer sistema de controle encontraremos três operações básicas e que justificam a grande importância de este ser implementado<sup>58</sup>. Estas operações são:

1. **Medição.** A leitura da variável a ser controlada é feita através da combinação de sensor e transmissor.
2. **Decisão.** Com base na medição, o controlador decide o que fazer para manter a variável no valor desejado.
3. **Ação.** Como resultado da decisão do controlador, o sistema deve efetuar uma ação.

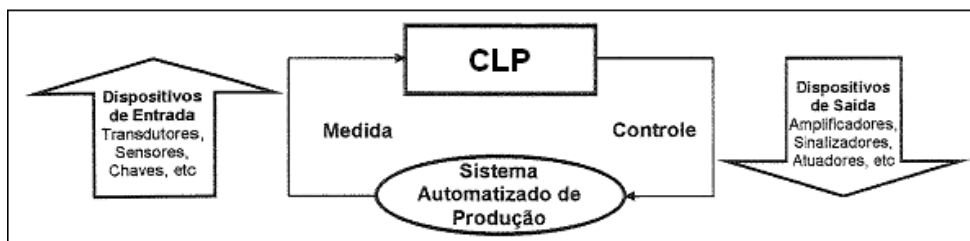
Estas três operações apresentam uma malha fechada, porque a decisão é tomada com base na medição e a ação deve ser efetuada com base na decisão e a ação deve retornar e afetar a medição. Caso isso não ocorra será uma falha importante no planejamento e o controle não será alcançado. Esse sistema proporciona segurança para a planta, na medida em que evita ferimentos aos operadores, além de proteger o ambiente impedindo emissões e diminuindo os rejeitos e ainda evita estragos aos equipamentos do processo<sup>57</sup>.

A Figura 11 apresenta o funcionamento das três operações, a variável a ser controlada é a temperatura do efluente do reator,  $T$ , e a temperatura desejada para o efluente do reator é  $T_{sp}$ . A diferença entre o valor real,  $T$ , e o valor desejado,  $T_{sp}$ , é chamada de erro,  $e$ . Quando o erro,  $e$ , não for igual a zero, o controlador faz mudanças apropriadas em uma das entradas manipuladas do sistema, por exemplo, aumentando ou diminuindo a chama de um aquecedor a gás, até reduzir o valor do erro à zero<sup>59</sup>.



**Figura 11.** Controle de um Reator Químico.

O CLP (Controlador Lógico Programável) é o controlador mais utilizado nos sistemas de controle. O CLP é um dispositivo físico, eletrônico capaz de armazenar instruções para implementação de funções de controle<sup>60</sup>. Inicialmente concebido para processos discretos, mas com o tempo foi incorporando outras funcionalidades como controle de movimentos, controle de processos, controle distribuído e funcionamento em rede<sup>59</sup>. Possui a enorme vantagem de permitir ajustes mediante simples reprogramações na própria instalação<sup>62, 63</sup>. Pode operar de forma isolada ou integrada, conectados em redes entre si. A estrutura de um CLP está representada na Figura 12.



**Figura 12.** Estrutura de um CLP.

Para o controle acontecer é preciso que haja um intermediador – sistema supervisório - entre o processo a ser controlado, o CLP e o operador da planta. O sistema supervisório utilizado nesse trabalho foi o sistema SCADA, que será apresentado no item abaixo.

### 2.6.1. Sistema SCADA (*Supervisory Control And Data Acquisition / Controle de Supervisão e Aquisição de Dados*)

Os sistemas de supervisão e controle, chamados de sistemas SCADA, são configuráveis, destinados a supervisão, controle e aquisição de dados de plantas industriais<sup>60</sup>. Esse sistema aperfeiçoa o processo de monitoração e controle, uma vez que disponibiliza o estado atual do sistema, possibilitando a tomada de decisões operacionais convenientes para o bom funcionamento dos equipamentos, podendo ser feita automaticamente ou por intervenção

do operador, tornando-se assim, uma fonte importante de informação<sup>61</sup>. A interação do operador com o processo se dá através de interfaces gráficas. A base de *hardware* geralmente é um PC comum<sup>60</sup>.

Para fazer a comunicação dos dispositivos com os equipamentos desejados devem ser definidos os VPIs (Virtual PLC Interfaces) e os blocos associados. Também deverão ser definidas as variáveis de supervisão e controle, que são chamadas de *Tags* (etiquetas), que possuem informações como endereço dentro do CLP<sup>61</sup>. O ambiente de contato entre o operador e o processo são telas de animação gráfica<sup>61</sup>.

Esses sistemas permitem configurar os arquivos de alarmes e eventos, além de gerarem relatórios e interfaces para controle de receitas e funções avançadas<sup>60</sup>. Os alarmes são uma das funções mais importante desse sistema, porque emitem mensagens sobre o sistema, alertando o operador de alguma situação específica, pré-definida pelo usuário, permitindo que o operador possa evitar que aconteçam falhas no processo. Além disso, o sistema ainda possui uma ferramenta que possibilita a visualização de históricos do processo, assim como resumos de alarmes<sup>61</sup>.

Valdman e colaboradores<sup>64</sup> desenvolveram um sistema de automação para planta piloto da Escola de Química, da Universidade Federal de Rio de Janeiro. O sistema de automação tem dispositivos de protocolo de *fieldbus* com base para a medição contínua de variáveis do processo, um controlador PLC dedicado e uma estação SCADA para supervisionar a processo. Esse sistema aumentou a disponibilidade de informações do processo e as possibilidades de melhoria de estratégias de controle e de otimização de diagnóstico operacional.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte, experimental, consistiu em uma série de sínteses de biodiesel avaliando-se a conversão do óleo em biodiesel em diferentes tempos de reação, a uma temperatura de  $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$ . A partir dos dados obtidos desenvolveu-se o projeto de automação para a planta piloto, segunda parte do trabalho. Estas etapas são descritas detalhadamente nos itens abaixo.

#### 3.1. REAGENTES E MATERIAIS

As composições dos ácidos graxos dos óleos de soja, fritura e linhaça, utilizados neste trabalho, estão descritas no item 2.2. Foi utilizado óleo de soja (marca Corcovado<sup>®</sup>) e óleo de linhaça (marca Clarim<sup>®</sup>). O óleo de fritura foi doado pelo restaurante universitário da UFRGS e recebeu um pré-tratamento de filtração, necessário para remover as partículas sólidas provenientes da fritura. O óleo de linhaça passou por um processo de degomagem que consiste na adição de  $2,5\% \pm 0,5$  de água ao óleo aquecido entre  $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$ , sob agitação constante, durante 30 min. O precipitado formado foi removido do óleo por centrifugação.

O álcool utilizado foi o metanol (MM= 32 g/mol, PE=  $64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e o catalisador da etapa básica foi o Hidróxido de potássio - KOH - (MM= 56,1 g/mol), ambos fornecidos pela Synth. Na catalise ácida usou-se o ácido sulfúrico 98% -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - (MM= 98 g/mol,  $\rho= 1,84\text{ g/ml}$ ), fornecido pela Fmaia.

#### 3.2. TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA<sup>11</sup>

Realizou-se a síntese do biodiesel, Figura 13, através da reação de transesterificação, aplicando a catálise básica, variando-se o tempo de reação. As reações foram realizadas em balão de 500 mL, aquecido em um banho a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com agitação magnética. Dentro do balão foram adicionados 200 mL de óleo de fritura, 83 mL de metanol e 1g de KOH (razão molar álcool/óleo/catalisador - 10:1: 0,1), sendo o álcool e o catalisador previamente misturados, formando metóxido de potássio, espécie ativa da reação de transesterificação.

Após 5 min de reação retirou-se a primeira alíquota (5 mL). Esta foi colocada em um balão acoplado a bomba de vácuo (160 mmHg), em um banho com temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para retirar o álcool, durante aproximadamente 2 min. Foram retiradas mais seis alíquotas aos 10, 15, 20, 30, 40 e 50 min de reação. Todas as alíquotas passaram pelo mesmo procedimento



de retirada do álcool. Esse processo foi feito em triplicata. Em seguida todas as alíquotas foram submetidas à etapa de caracterização conforme procedimento descrito no item 3.4.



**Figura 13.** Síntese do biodiesel em escala laboratorial.

Repetiu-se o mesmo procedimento para o óleo de soja e para óleo de linhaça, sendo retiradas seis alíquotas aos 5, 10, 20, 30, 40 e 50 min de reação.

### **3.3. METODOLOGIA TDSP**

O biodiesel foi sintetizado a partir da metodologia TDSP, aplicando os melhores resultados obtidos nos experimentos descritos no item 3.2. As reações foram feitas em um balão de 250 mL, aquecido em um banho a 65° C, sob agitação. Dentro do balão foram adicionados 20 mL de óleo soja, 8,2 mL de metanol e 0,1 g de KOH (mesma razão molar utilizada anteriormente, 10:1:0,1), sendo o álcool e o catalisador previamente misturados, formando metóxido de potássio, espécie ativa da reação de transesterificação. Após 10 min foi adicionado ao balão 4,1 mL de metanol e 0,1 mL de ácido sulfúrico (razão molar álcool/óleo/catalisador – 5:1:0,2). O conteúdo do balão continuou sob agitação e aquecimento (65 °C) por 90 min. Após foi retirado o glicerol, através de pera de separação e em seguida foi

colocado em um balão acoplado a bomba de vácuo (160 mmHg), em um banho com temperatura de 30 °C, para retirar o álcool, durante aproximadamente 2 min.

A avaliação dos resultados obtidos permitiu controlar o rendimento em relação ao tempo reacional para as duas etapas. Para a catálise básica avaliou-se o tempo de 10, 20 e 30 min e a etapa ácida os tempos de 30,60 e 90 min, para os três tipos de óleo.

Amostras com tempos de 30 min de catálise básica e 90 min de catálise ácida foram utilizadas para realizar as análises de especificação, descritas no item 2.5, página 27. Além da metodologia descrita acima, foi feita a lavagem das amostras, com água destilada, em pera de separação, filtragem e aquecimento para evaporação de resíduos de água.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO

Todas as amostras foram caracterizadas através da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H), utilizando o clorofórmio deuterado como solvente. Baseado na caracterização das estruturas químicas pode-se obter o índice de conversão das reações químicas, suas seletividades com relação ao produto desejado e a pureza dos materiais obtidos<sup>65</sup>. Os aparelhos utilizados para caracterização foram: Bruker Avance 400 MHz e Varian VNMRS 300 MHz.

### 3.5. INSTRUMENTAÇÃO DA PLANTA PILOTO

A Figura 14 apresenta a planta piloto, que produz biodiesel através do processo de transesterificação, empregando o método TDSP (*Transesterification Double Step Process*) e a Figura 15 apresenta a planta um fluxograma da planta piloto, feito através do programa Visio *Microsoft*<sup>®</sup>.

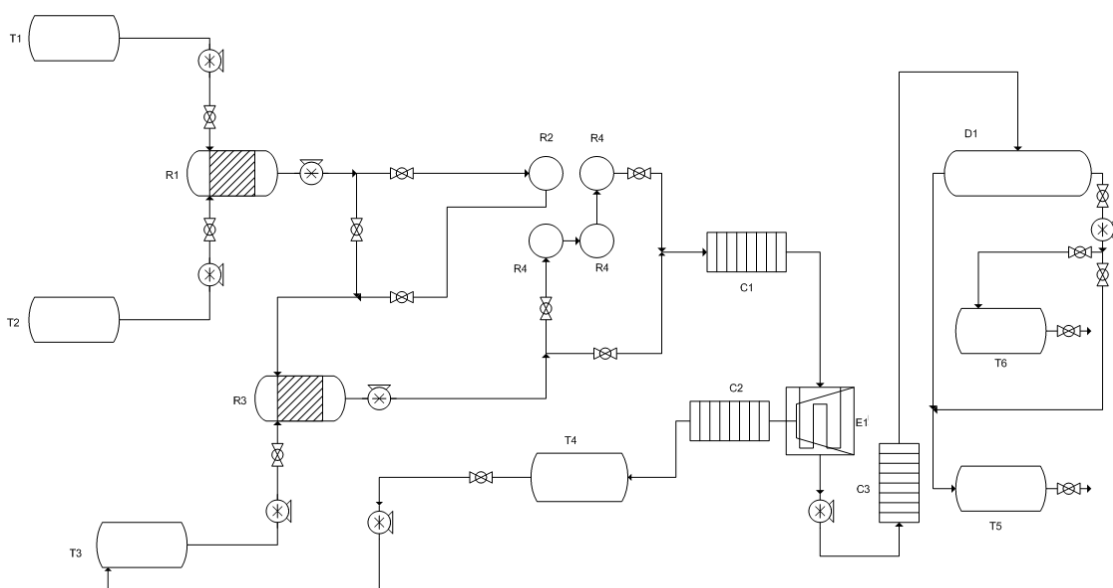
Nos trabalhos anteriores realizados pelo laboratório<sup>11,53</sup>, constatou-se que as variáveis que mais interferem no processo de produção do biodiesel são a temperatura, nível dos reservatórios (volume de reagente) e agitação no reator. Posteriormente, construiu-se um fluxograma de sistema de instrumentação, usando software específico (*Visio Microsoft*<sup>®</sup>) e considerando-se a simbologia recomendada pela norma ISA-S5.1<sup>66</sup>.

A pressão também interfere no processo de produção do biodiesel, porém no presente trabalho não foi previsto este controle, porque a metodologia TDSP utiliza pressão atmosférica e, além disso, o sistema de produção de biodiesel da planta piloto não é hermeticamente fechado, inviabilizando um possível aumento na pressão dentro dos reatores.

A planta está dividida em três fases operacionais. Na primeira fase ocorre a reação de transesterificação via catalise básica. Nele estão localizados os tanques de armazenamento de óleo (T1) e da mistura entre metanol e catalisador alcalino (T2), munidos de controladores de nível. No reator (R1), onde ocorre a etapa básica da reação, foram adicionados controladores de temperatura, agitação e nível.



**Figura 14.** Planta piloto para produção de biodiesel.



**Figura 15.** Fluxograma da planta piloto.

Na segunda fase ocorre a etapa ácida do processo de transesterificação. Neste módulo se encontram dois reatores contínuos (R2 e R4), nestes reatores não foram incorporados controles. Neste módulo também se encontra o reator (R3), responsável pela mistura do produto da etapa alcalina com o metanol e o catalisador ácido. No reator R3 estão previstos os mesmos instrumentos de controle do reator R1. Ainda neste módulo se encontram o tanque (T3) de armazenamento da mistura álcool metílico e catalisador ácido, com controlador de nível, e um trocador de calor (C1) para pré-aquecimento antes de entrar no evaporador (E1), ambos com controladores de temperatura.

Na terceira fase ocorre a separação dos produtos de acordo com a fase física. O álcool evaporado é encaminhado ao condensador (C2), passando para o estado líquido e sendo armazenado no tanque (T4) de álcool recuperado. O produto que sai do evaporador (E1) formado por biodiesel e glicerina, é encaminhado ao trocador de calor (C3) para resfriamento. Após é encaminhado para o decantador (D1), onde o biodiesel e a glicerina são separados e armazenados nos tanques (T5 e T6, respectivamente), através da abertura de válvulas controladas eletronicamente.

### **3.6. PROJETO DE AUTOMAÇÃO**

Foi desenvolvida uma simulação da automação para a planta piloto, com o objetivo de reproduzir os procedimentos que ocorrem durante o seu funcionamento, se automatizada, operando em batelada. O programa foi desenvolvido para simular controle do processo de produção de biodiesel, em batelada, a partir de dois reatores com capacidade de 50 L. Todos os instrumentos previstos no item 3.5 foram adicionados na simulação, baseados nas condições de bancada que resultaram em melhor rendimento das reações de transesterificação.

Para fazer a simulação do sistema de automação da planta piloto de produção de biodiesel, utilizou-se o software Elipse SCADA, versão DEMO, por ser um software amplamente utilizado na indústria, com todas as funcionalidades necessárias, livre e com algumas poucas limitações. Além de ser totalmente configurável pelo usuário, permite a monitoração de dados referentes ao processo em tempo de execução, através de gráficos e objetos que estão relacionados com as variáveis físicas de campo, como temperatura ou quantidade de reagentes<sup>67</sup>. Permite fazer acionamentos e enviar ou receber informações para equipamentos de aquisição de dados.

Para desenvolver o sistema foi preciso identificar as variáveis do processo, que serão controladas. Também é preciso identificar valores de alarme, para que o operador saiba

reconhecer quando o processo está funcionando perfeitamente e quando há falhas. O alarme *High* é acionado quando o valor da variável está próximo do seu limite máximo, o alarme *Hihi* é acionado quando está no seu limite máximo, o alarme *LoLo* é acionado quando o valor está próximo do seu limite mínimo e o alarme *Low* é acionado quando está no seu limite mínimo. A Tabela IV apresenta todas as variáveis (*tags*) do processo de produção de biodiesel, assim como os seus respectivos valores de alarmes.

**Tabela IV.** Variáveis do processo.

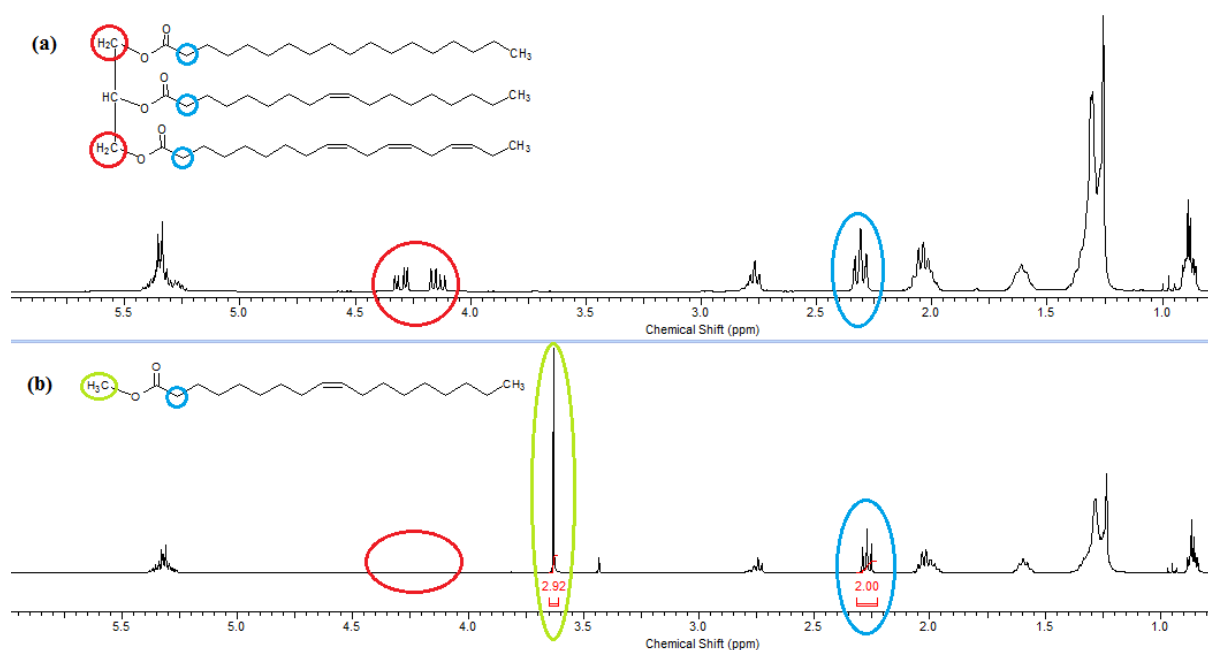
Nome da Variável	Unidade	Alarme			
		High	Hihi	LoLo	Low
Temperatura 1	°C	68	70	63	60
Nível T1	L	70	75	5	0
Nível R1	L	30	35	5	0
Nível T2	L	50	45	5	0
Tempo 1	min	25	30	-	-
Temperatura 2	°C	68	70	63	60
Nível T3	L	70	75	5	0
Nível R3	L	40	35	5	0
Tempo 2	min	85	90	-	-
Temperatura 3	°C	78	80	72	70
Temperatura 4	°C	78	80	72	70
Nível T4	L	95	100	5	0
Nível D1	L	20	25	5	0
Nível T5	L	95	100	5	0
Nível T6	L	45	50	5	0

A simulação da automação da planta separa as etapas de processamento do biodiesel em quatro: (1) Transesterificação I (catálise básica), (2) Transesterificação II (catálise ácida), (3) Recuperação do Álcool e (4) Separação. Para cada etapa foi desenvolvida uma tela gráfica, onde o operador pode controlar a planta piloto.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. GRAU DE CONVERSÃO DAS REAÇÕES

Todas as amostras retiradas das reações descritas nos itens 3.2 e 3.3 foram caracterizadas a partir do respectivo espectro de RMN  $^1\text{H}$ . A Figura 16(a) apresenta um Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) típico do óleo de soja, no qual podem ser observados os diversos sinais e seus deslocamentos químicos e atribuí-los aos respectivos núcleos. Os sinais da sequência glicérica (4,0-4,4 ppm) correspondem à parte da molécula do triglicerídeo que será transformada em glicerol. Portanto, o desaparecimento destes sinais é a indicação de que a reação de transesterificação ocorreu.



**Figura 16.** (a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do óleo de soja; (b) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  de éster metílico derivado do óleo de soja (Varian, 300MHz).

Na Figura 16(b) é apresentado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura de ésteres graxos, derivados do óleo de soja, produzido em 30 min de reação de transesterificação via catálise básica. Comparando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja, Figura 16(a), com o espectro do éster-metílico, Figura 16(b), pode se observar o desaparecimento total do sinal de hidrogênio, referente aos glicérides em  $\delta = 4,0-4,4$  ppm, o que sugere que ocorreu a transformação total do óleo utilizado como matéria-prima em éster. O aparecimento de um pico em  $\delta = 3,65$  ppm no espectro do éster metílico confirma a reação de transesterificação,

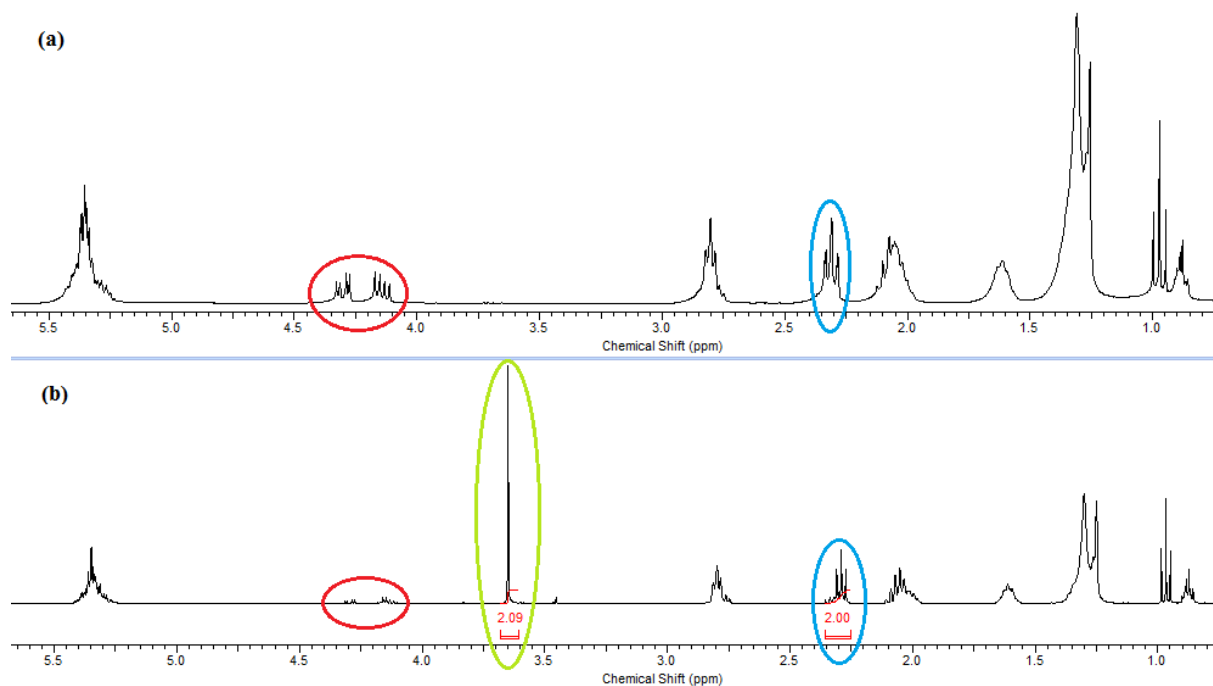
porque se refere a hidrogênios do grupo metila de éster. Ainda na Figura 16(b), podem-se observar os valores das integrais correspondentes ao éster de metílico (ME – 3,65 ppm) e dos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> – 2,3 ppm), respectivamente em 2,92 e 2,0 ppm.

A conversão da reação é calculada através da Equação 1, que relaciona os valores de integração dos sinais de RMN <sup>1</sup>H dos hidrogênios do éster metílico (Me – 3,65 ppm) e dos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> – 2,3 ppm)<sup>14</sup>. Os valores das integrais de cada espectro foram obtidos através do software ACDLABS 12.0.

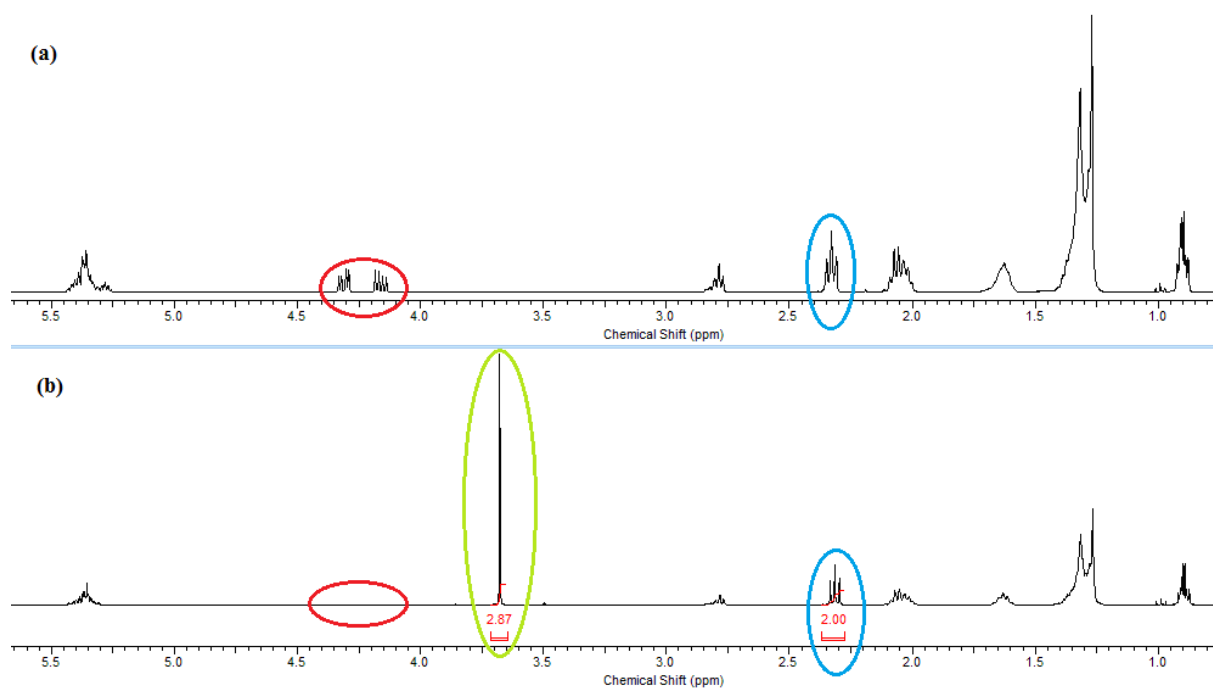
$$C_{Me} = 100 \left( \frac{I_{Me}/3}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (1)$$

Onde  $C_{Me}$  é a conversão em biodiesel,  $I_{Me}$  e  $I_{\alpha-CH_2}$  são as integrais dos sinais referentes aos hidrogênios do éster metílico e dos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila, respectivamente. O sinal do grupo metileno adjacente à carbonila é utilizado porque este sinal aparece em todos os derivados de triglicerídeos, não se sobrepõem a outros sinais e sempre corresponde a dois hidrogênios. Substituindo os valores na Equação 1, se obtém uma conversão do óleo de soja em biodiesel de 97%.

As Figuras 17(a) e 18(a) apresentam o espectro de RMN <sup>1</sup>H do óleo de linhaça e do óleo de fritura, respectivamente, onde se observa os mesmos sinais correspondentes à sequência glicéridica (4,0-4,4 ppm) e aos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> – 2,3 ppm) do óleo de soja - Figura 16(a). A Figura 17(b) apresenta o espectro de RMN <sup>1</sup>H da mistura de ésteres graxos, derivados do óleo de linhaça, produzido em 5 min de reação de transesterificação via catálise básica. Comparando os espectros de RMN <sup>1</sup>H do óleo de linhaça, Figura 17(a), com o espectro do biodiesel, Figura 17(b), pode se observar que os sinais dos hidrogênios, referentes aos glicerídeos em  $\delta = 4,0-4,4$  ppm, ainda aparecem, o que indica que a transformação do triglicerídeo ocorreu de forma parcial e que ainda há moléculas de triglicerídeos nesta amostra. O deslocamento químico referente ao pico em  $\delta = 3,65$  ppm no espectro do éster metílico aparece, confirma que parte do triglicerídeo foi transformado em éster graxo. Os valores das integrais do éster de metílico (ME – 3,65 ppm) e do hidrogênio do grupo metileno adjacente à carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> – 2,3 ppm), são respectivamente 2,09 e 2,0, conforme Figura 17(b). Substituindo os valores na Equação 1, se obtém uma conversão do óleo de soja em biodiesel de 70%.



**Figura 17.** (a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do óleo de linhaça (Bruker 400 MHz); (b) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de éster metílico derivado do óleo de linhaça (Varian, 300 MHz).



**Figura 18.** (a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do óleo de fritura; (b) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de éster metílico derivado do óleo de fritura (Varian, 300 MHz).

A Figura 18(b) apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel derivado do óleo de fritura, obtido em 30 min de catálise básica e 90 min de catálise ácida, através da metodologia TDSP. Verifica-se que para este biodiesel os valores das integrais do éster de metílico (ME –



3,65 ppm) e do hidrogênio do grupo metileno adjacente à carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> – 2,3 ppm) são respectivamente 2,87 e 2,0. Substituindo os valores na Equação 1, se obtém uma conversão do óleo de fritura em biodiesel de 96%.

#### 4.1.1. Transesterificação: catálise básica.

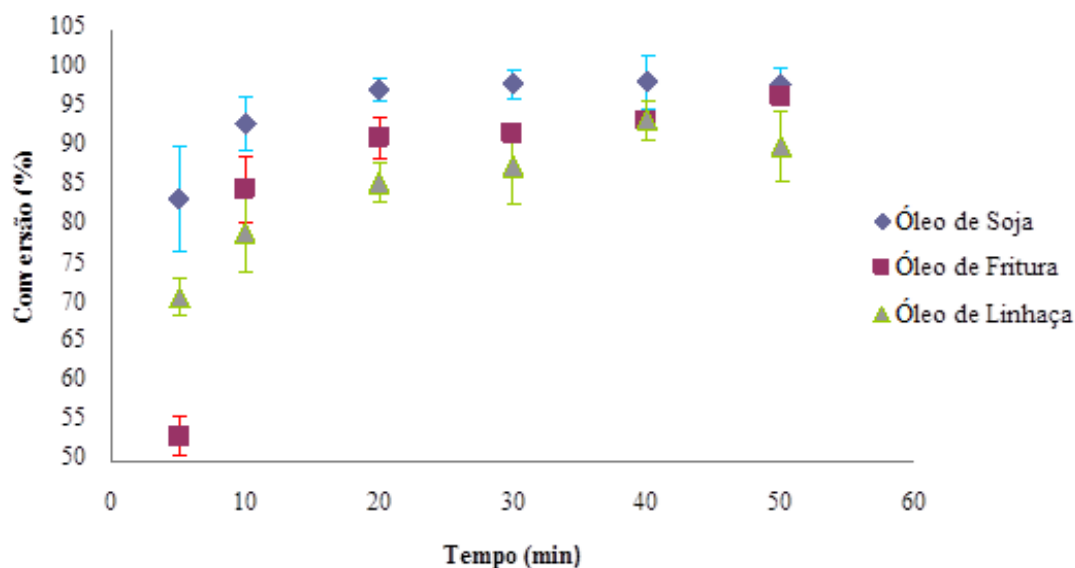
As amostras das reações descritas no item 3.2 foram todas caracterizadas por espectro de RMN <sup>1</sup>H e a conversão dos óleos em biodiesel foram obtidas através da Equação 1. Na Tabela V estão dispostos os valores médios dos resultados de conversão com as suas respectivas incertezas para o óleo de soja, fritura e linhaça, considerando-se triplicatas da reação.

**Tabela V.** Valores médios de conversão de óleo em biodiesel para etapa básica.

Tempo (min)	Conversão Média (%) para óleo de soja	Conversão Média (%) para óleo de fritura	Conversão Média (%) para óleo de linhaça
5	84 ± 7	53 ± 3	71 ± 3
10	93 ± 4	85 ± 5	79 ± 5
20	98 ± 2	91 ± 3	86 ± 3
30	98 ± 2	92 ± 1	88 ± 5
40	99 ± 4	94 ± 0	94 ± 3
50	98 ± 2	97 ± 0	90 ± 5

A diferença nos valores provavelmente ocorreu devido ao processo de recuperação do álcool (subproduto) que, se não removido completamente, pode interferir na qualidade do espectro de RMN e, conseqüente, na definição dos valores de integração. Outro fator que pode ter influenciado os resultados foi o fato das amostras terem sido caracterizadas em diferentes aparelhos de RMN <sup>1</sup>H. Outras técnicas, como por exemplo cromatografia, uma das mais utilizadas para analisar a conversão do óleo em biodiesel, necessitam de uma série de procedimentos de purificação das amostras, o que também, pode afetar os resultados da conversão por perda de material, além de ser muito mais onerosa do ponto de vista experimental.

O gráfico da Figura 19 registra os valores de conversão em função do tempo para a reação de transesterificação via catálise básica, apresentados na Tabela V. Observa-se que os valores de conversão dos óleos em biodiesel aumentam em função do tempo sendo similar para os três óleos, todos atingindo valores de conversão acima de 90% em 40 minutos de transesterificação.



**Figura 19:** Gráfico da conversão média (%) dos diferentes óleos em biodiesel *versus* tempo (min) para uma transesterificação básica.

Destaca-se que para o óleo de soja a maior parte da conversão em éster ocorre nos 10 primeiros minutos, sendo superior a 90%. Para o óleo de fritura a conversão é mais lenta, observando-se que, aos 10 min de reação se obtém uma conversão média de 85%. Porém, ambos os óleos apresentam nos próximos 40 min de reação uma conversão lenta e menos eficiente. Já o óleo de linhaça apresenta uma conversão mais baixa, só atingindo 85% de conversão apenas aos 20 minutos de reação.

Singh e colaboradores<sup>48</sup> testaram a conversão do óleo de canola em biodiesel, utilizando a reação de transesterificação via catálise básica. Para 30 min de reação, a 60 °C, obtiveram uma conversão em torno de 90%. Esse resultado está próximo aos valores obtidos para o óleo de fritura e óleo de linhaça neste trabalho.

#### 4.1.2. Transesterificação: metodologia TDSP

A Tabela VI apresenta os valores dos resultados médios de conversão de óleo de soja, fritura e linhaça em biodiesel, para reações realizadas em duplicata, através metodologia TDSP, determinado por RMN de <sup>1</sup>H e calculado pela equação 1.

Observa-se que o melhor resultado para o óleo de soja foi o da reação 5, alcançando 99% de conversão em éster metílico, em apenas 20 min de reação catálise básica e 90 minutos de catálise ácido. Este resultado é até um pouco superior ao da reação 8, 30 min de catálise básica e 90 minutos de catálise ácida. A diferença é pequena, porém suficiente para se

concluir que, 20 min de transesterificação via catálise básica seguida de 90 min de transesterificação via catálise ácida é o suficiente para se atingir uma conversão acima de 97%, valor alcançado em trabalhos anteriores<sup>12</sup> pela metodologia TDSP, processo no qual várias etapas intermediárias foram realizadas. Ainda analisando os resultados do óleo de soja, observa-se que o desvio padrão tende a diminuir na medida em que o tempo de reação aumenta.

**Tabela VI.** Conversão de óleo em biodiesel em função do tempo através da metodologia TDSP.

Reação	Catálise Básica (min)	Catálise Ácida (min)	Conversão Média (%) para óleo de soja	Conversão Média (%) para óleo de fritura	Conversão Média (%) para óleo de linhaça
1	10	60	87 ± 3	-	-
2	10	90	90 ± 2	91 ± 0	-
3	20	30	-	89 ± 0	75 ± 3
4	20	60	92 ± 1	93 ± 1	76 ± 2
5	20	90	99 ± 1	91 ± 0	77 ± 0
6	30	30	96 ± 1	83 ± 8	80 ± 8
7	30	60	93 ± 1	93 ± 1	86 ± 2
8	30	90	98 ± 1	96 ± 0	89 ± 1

Para o óleo residual de fritura a conversão foi menor que a do óleo de soja, porém atingiu valores superiores a 95%, o que já é um resultado adequado, haja vista, que por definição da ANP<sup>54</sup>, considera-se como biodiesel, uma mistura na a conversão de óleo em éster deve ser superior a 95%. Ainda comparando com o óleo de soja, observa-se que a conversão para reação 5 não foi mais eficiente que a reação 8. No entanto, para o óleo residual de fritura se faz necessário, no mínimo 30 min de catálise básica e 90 min de catálise ácida para se atingir valores correspondentes. Atribuiu-se a sua menor conversão ao fato deste ter maior quantidade de impurezas originárias do processo de cocção as quais não foram totalmente removidas na filtração. As impurezas podem ser resultantes tanto da degradação e oxidação do óleo, quanto do alimento, o qual pode liberar diversas classes de compostos.

A conversão para o óleo de linhaça foi inferior não atingindo 90% de conversão. O óleo de linhaça foi adquirido na sua forma bruta e para passar pelo processo de transesterificação o mesmo necessita de purificação que consiste em uma degomagem, que pode não ter sido completa. Provavelmente este resultado foi influenciado pela remoção parcial de compostos como fosfatídeos, proteínas, ceras e outros componentes do óleo bruto.

Estes materiais dificultam a reação e alguns deles consomem parte dos catalisadores, resultando em menores valores de conversão.

Samios<sup>11</sup> e colaboradores testaram a metodologia TDSP, em experimentos realizados em aproximadamente 4h. Os valores de conversão de óleo de girassol e linhaça em biodiesel obtidos foram de  $86 \pm 5\%$  e  $85 \pm 4\%$ , respectivamente. Comparativamente, os resultados alcançados neste trabalho são melhores, pois atingiram-se maiores valores de conversão, em menores tempos.

Guzatto<sup>53</sup> estudou a metodologia TDSP variando diferentes parâmetros reacionais. Para os tempos de 20 min de catálise básica e 60 min de catálise ácida, os melhores resultados obtidos na conversão de óleo em ésteres metílicos foram de 97% para óleo residual de fritura e 99% para óleo de soja e óleo de linhaça. Deve ser salientado que as amostras analisadas por Guzatto receberam um tratamento de purificação, o que pode ser responsável pelo maior grau de conversão das amostras.

Neste trabalho, comparando-se os dados referentes a catalise básica simples e o procedimento TDSP observa-se que os resultados de conversão de óleo em biodiesel utilizando somente catálise básica foram equivalentes e, em alguns casos, até superiores aos dos que foram encontrados para a metodologia TDSP. Deve ser lembrado, que as conversões foram calculadas a partir das integrações dos espectros de RMN, de amostras sem purificação prévia, apenas com remoção de álcool.

Nos trabalhos anteriores do laboratório que otimizaram o procedimento via TDSP o grau de conversão alcançado foi maior, no entanto, foi determinado por cromatografia, com as amostras totalmente purificadas.

Considerando-se que as técnicas de determinação foram diferentes, não é possível afirmar, a partir dos resultados deste trabalho de que apenas a catálise básica é suficiente para transformar óleos em biodiesel.

## **4.2. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL**

A Tabela VII apresenta as características físico-químicas dos biodieseis obtidos neste trabalho pela metodologia TDSP, segundo as técnicas especificadas por normas internacionais. Os resultados estão em conformidade com os resultados de conversão determinados pela técnica de RMN <sup>1</sup>H, pois como as conversões não foram totalmente satisfatórias, grande parte dos resultados não estão dentro dos limites estipulados pela ANP.

Contudo, a massa específica, a viscosidade cinemática, o ponto de entupimento de filtro a frio e o glicerol livre para os três óleos estão dentro dos limites especificados.

Para os três óleos analisados, o teor de água, o índice de acidez, o glicerol total e a estabilidade à oxidação não estão dentro dos limites estabelecidos, provavelmente decorrentes de problemas nas etapas de purificação como lavagem e secagem do biodiesel.

**Tabela VII.** Características físico-químicas.

Característica	Unidade	Limite	Biodiesel Derivado do óleo de soja	Biodiesel Derivado do óleo de fritura	Biodiesel Derivado do óleo de linhaça
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	882	883	897
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	4,3	4,9	4,9
Teor de Água	mg/Kg	máx.: 500	1.103	631	870
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	14*	-3	-3	-6
Índice de acidez	mgKOH/g	máx. 0,5	1,27	0,5	1,01
Glicerol livre	% massa	máx.: 0,02	0,00	0,00	0,00
Glicerol total	% massa	máx: 0,25	0,37	1,02	1,64
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	mín: 6	2,54	3,32	1,27

\*Tabela III

#### 4.3. INSTRUMENTAÇÃO DA PLANTA PILOTO

Como descrito no item 3.5, a planta ficou dividida em três partes e para facilitar a visualização foram feitos três fluxogramas (Anexo 7.1, 7.2 e 7.3, páginas 43, 44 e 45), representando cada uma das partes operacionais da planta.

Nos tanques (T1, T2, T3 e T4), nos reatores (R1 e R3) e no decantador (D1) foi prevista a adição de controladores de nível, sendo composto por um instrumento transmissor de nível (LT), que estará montado dentro do reservatório e irá medir e transmitir o nível para o outro instrumento, indicador e controlador de nível (LIC) que irá receber o sinal medido e comandará o funcionamento das válvulas e bombas.

Algumas válvulas e bombas também possuem um controle independente do nível, que serve para segurança da planta, controlado diretamente através dos controladores programáveis (YIC), que recebem um sinal de sensores de presença (YV) ligados a válvula ou a bomba.

Os reatores (R1 e R3), o trocador de calor (C1) e o evaporador (E1) têm as suas temperaturas medidas através do sensor de temperatura (TE); a temperatura lida passa pelo

transmissor de temperatura (TT), que converte o sinal do sensor para um sinal padronizado, que após será lido pelo controlador programável de temperatura (TIC) que acionará ou desligará a resistência do equipamento para obter a temperatura desejada.

Os reatores R1 e R3 ainda possuem um controlador de agitação que funciona no sistema *on/off*. Observa-se que os equipamentos que controlarão as principais variáveis do processo localizam-se nos reatores (R1 e R3). O sistema de instrumentação concebido prevê a implantação de funções para medir, converter o sinal medido para um sinal padronizado (transmissor) e atuar em qualquer anormalidade relacionada à temperatura, nível e agitação que possa ocorrer nos reatores. Este sistema, quando implantado, irá produzir um biodiesel de melhor qualidade e evitará desperdício de reagentes, além de oferecer mais segurança para os operadores da planta.

#### 4.4. PROJETO DE AUTOMAÇÃO

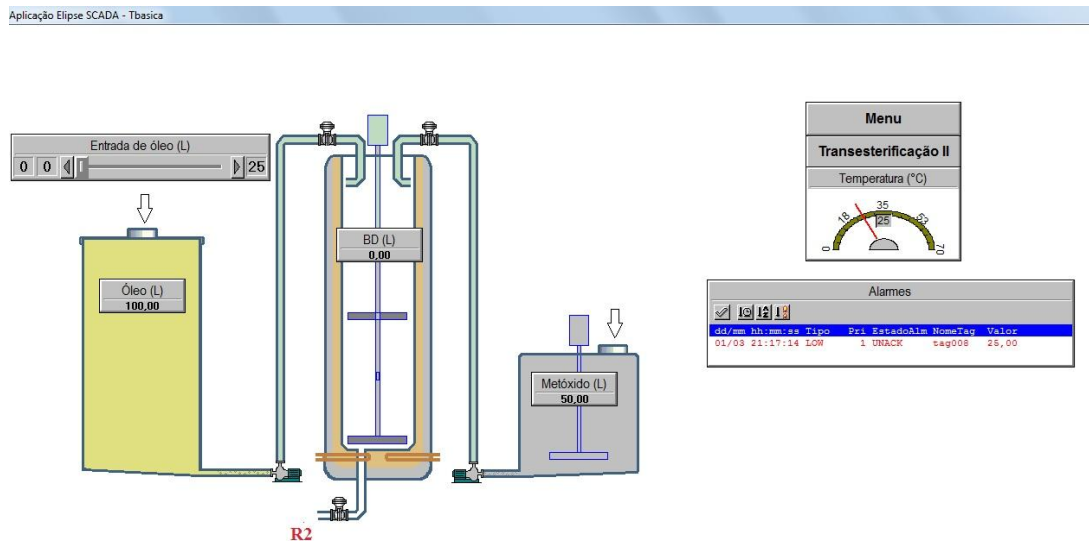
O projeto de automação não pode ser aplicado na planta piloto, porque a planta necessitava de alguns ajustes técnicos, os quais não puderam ser realizados dentro do período de conclusão deste trabalho.

Abaixo serão mostradas as telas gráficas da simulação da automação e a descrição do seu funcionamento. A primeira tela, Menu principal, Figura 20, possui quatro botões que quando clicados, abrem as suas telas correspondentes e um botão de sair que encerra o programa. Nesta tela, não há nenhuma interação do operador com o processo.



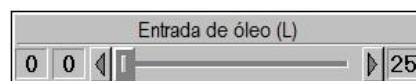
Figura 20. Tela Menu Principal

Seguindo a ordem, a próxima tela é a de Transesterificação I (Figura 21), onde ocorre a primeira etapa da produção do biodiesel, catálise básica. Nesta e nas telas seguintes, há interação do operador com sistema. Ao abrir a tela o programa faz a seguinte pergunta: “Deseja iniciar a reação de transesterificação via catálise básica?”. Se a resposta for sim o programa continua rodando, se for não, volta para a tela Menu Principal.



**Figura 21.** Tela Transesterificação I.

Através do objeto *slider*, Figura 22, o operador adiciona ao tanque a quantidade desejada de óleo. Os outros reagentes são calculados a partir deste valor. A razão molar álcool/óleo é 10:1. A Figura 23 mostra todos os reagentes desta etapa dentro do tanque do reator. O reator R1 não trabalhará na sua capacidade máxima de volume operando em batelada, porque é preciso contar os reagentes que serão adicionados no reator R3, que tem a mesma capacidade do reator R1.



**Figura 22.** Objeto *Slider*.

Caso o operador adicione uma quantidade fora dos limites pré-estabelecidos, o programa gera uma mensagem de erro e todos os objetos da tela ficam desabilitados, ou seja, o operador só consegue continuar o processo se adicionar uma quantidade dentro dos limites. O objeto *gauge* – medidor – mostra a temperatura, dentro do reator. O objeto alarme informa os limites de cada variável (TabelaIV). O objeto *display* apresenta o valor de volume dos tanques e do reator. Depois de adicionados os reagentes, inicia-se a reação, então a turbina e o

crônômetro são acionados, através do botão iniciar. O tempo reacional foi definido a partir dos resultados apresentados no item 4.1 deste trabalho - para esta etapa, 30 min de reação é um período que satisfaz tanto para o óleo de soja como para o óleo residual de fritura. Ao final do período de reação da catálise básica, o programa apresenta uma mensagem perguntando se o operador deseja passar para a próxima tela, conforme mostra Figura 24. Se a resposta da pergunta for sim, o programa passa para a próxima tela.

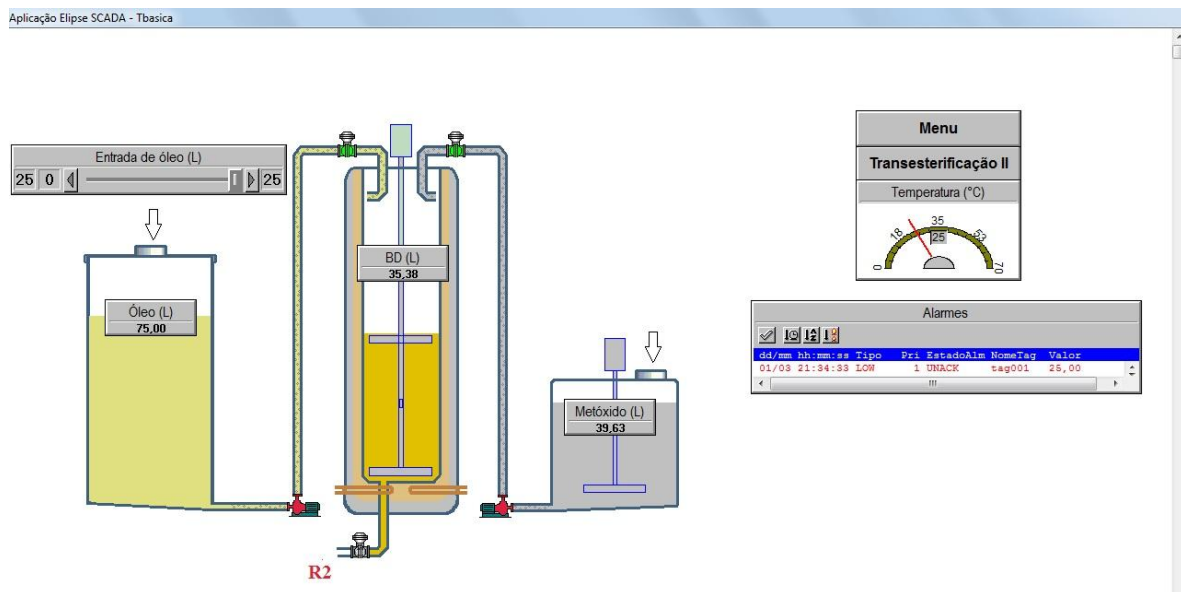


Figura 23. Reagentes adicionados.

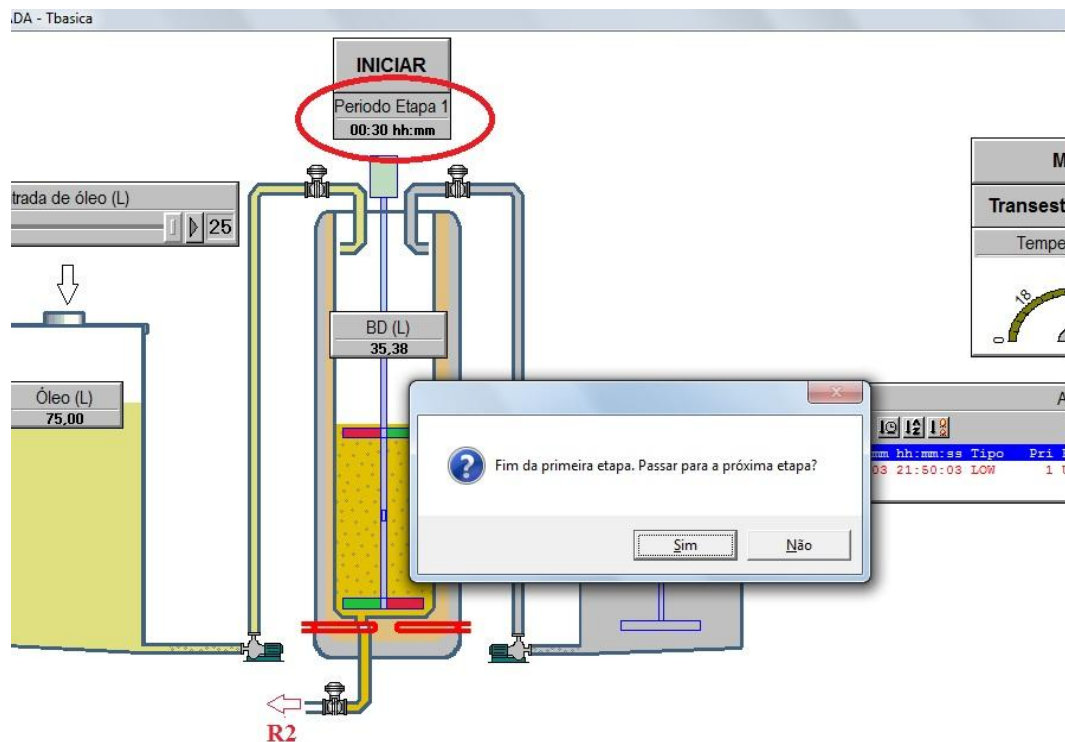
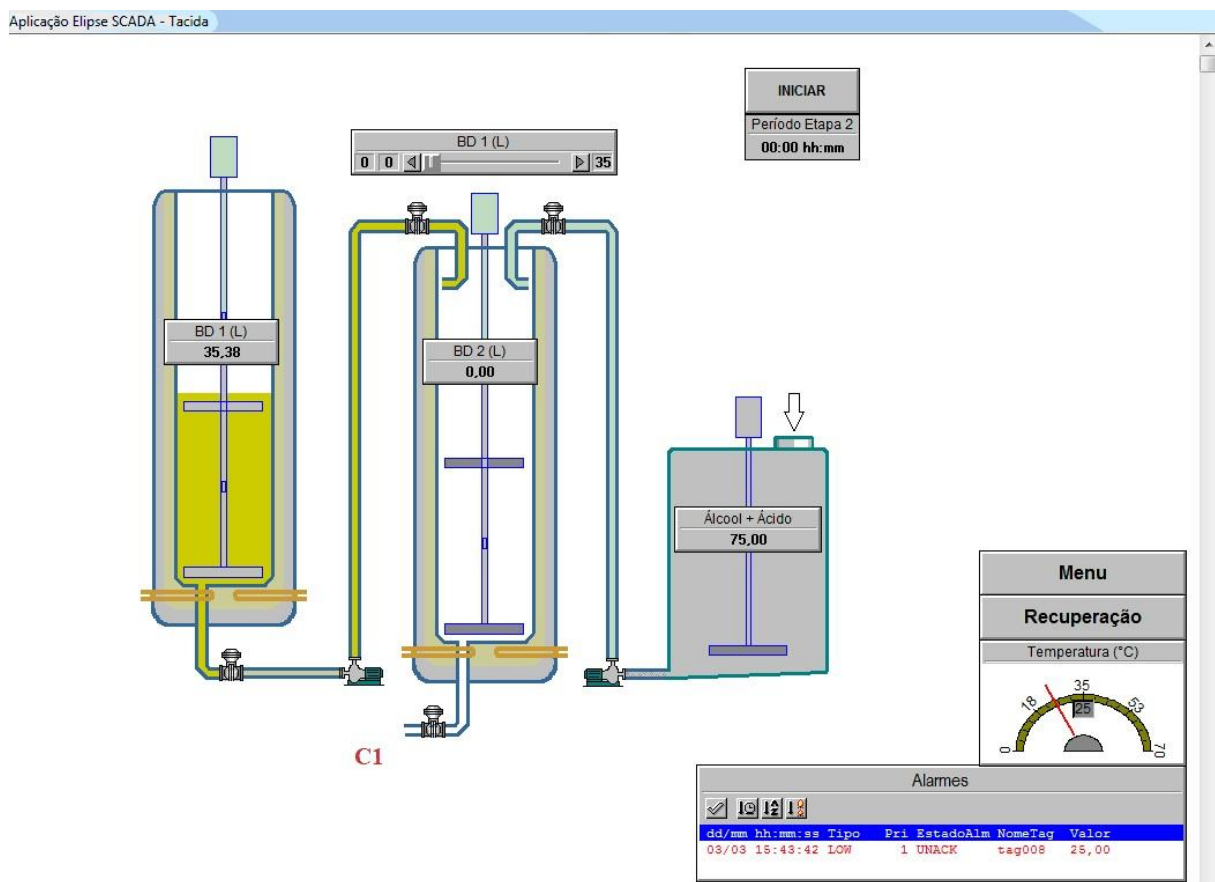


Figura 24. Representação do fim do período de Transesterificação I.



A próxima tela, denominada Transesterificação II (Figura 25), realiza a segunda etapa de transesterificação, via catálise ácida. Através de outro objeto *slider* o produto obtido no R1 é transferido para R3. O álcool e o  $H_2SO_4$  são adicionados em R3, automaticamente, na razão molar óleo/álcool/ $H_2SO_4$  de 1:5:0,1. O tempo reacional para esta etapa é de 90 min, também definido por resultados do item 4.1.

A tela Transesterificação II possui botões que passam para a próxima tela e para o Menu Principal, um objeto *gauge*, displays de indicação de volume e um objeto alarme, com as mesmas funções dos que estão na tela Transesterificação I.



**Figura 25.** Tela Transesterificação II.

A próxima tela de Recuperação, Figura 26, onde ocorre a evaporação do álcool, há apenas um objeto *slider* para passar do biodiesel para o condensador C1 e um *display* que indica o volume de álcool recuperado.

A última tela, denominada Separação, representada na Figura 27(a), surge após o operador confirmar que a etapa de evaporação do álcool está completa. Essa tela possui três objetos *slider*, que servem para passar o biodiesel do condensador (C3), para o decantador

(D1), Figura 27(b); passar a glicerina para o tanque T4, Figura 27(c) e para passar o restante do biodiesel para o tanque T5, Figura 27(d).

Aplicação Elipse SCADA - Recuperação

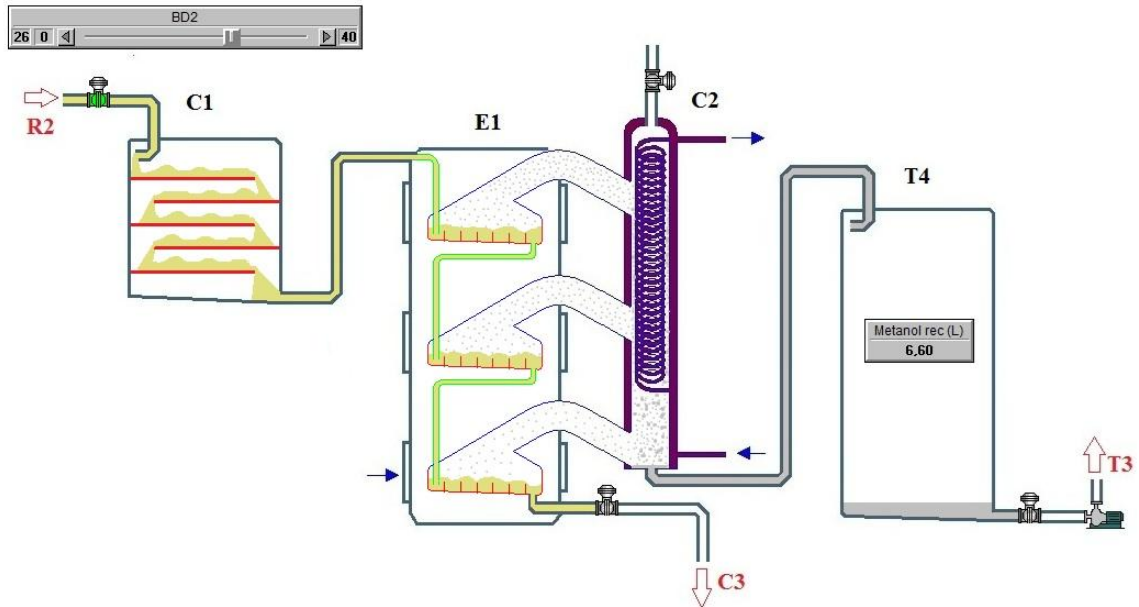


Figura 26. Tela recuperação.

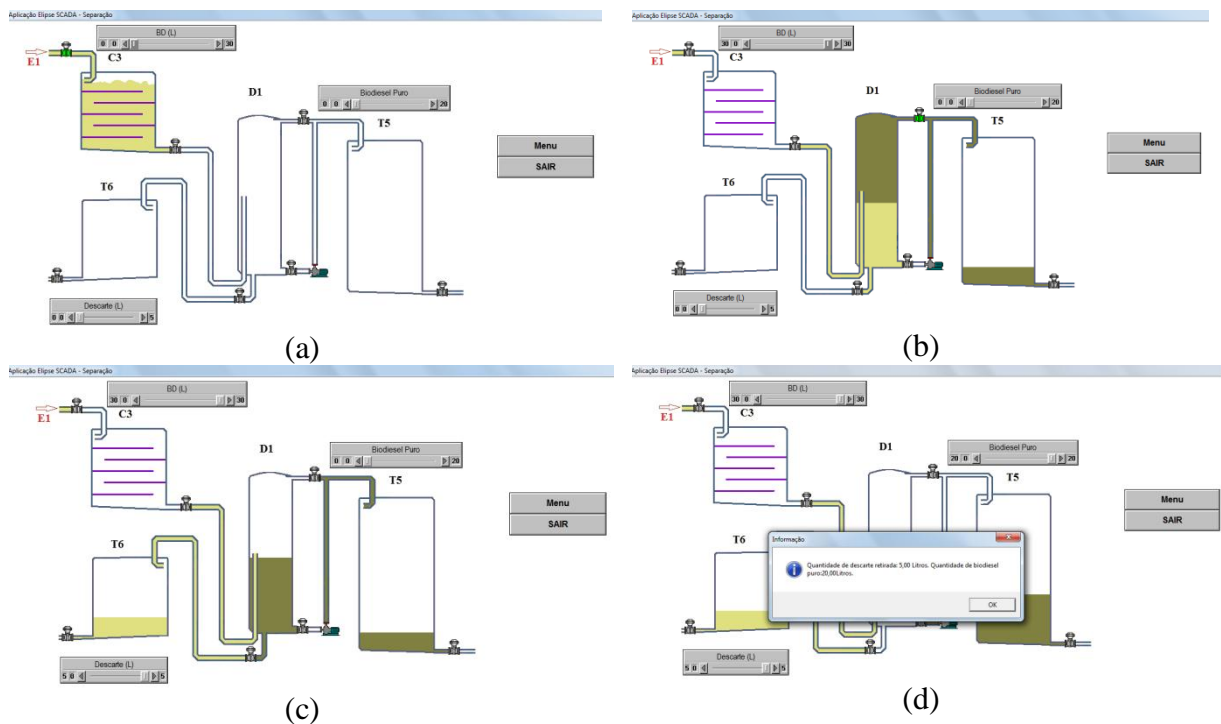


Figura 27. Demonstração da tela Separação. (a) Biodiesel no condensador C3; (b) Biodiesel dentro do decantador D1; (c) Glicerina separada; (d) Fim do processo.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a síntese de ésteres metílicos, biodiesel, através da reação de transesterificação de óleo de soja, óleo residual de fritura e óleo linhaça aplicando-se via catálise básica e via metodologia TDSP, tendo como variável o tempo reacional. Neste estudo o grau de conversão foi determinado via RMN  $^1\text{H}$  sem a purificação prévia das amostras com a finalidade de facilitar a análise e evitar perdas do produto do final. Constatou-se que a espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  foi adequada, pois os resultados para grau de conversão determinados por RMN se equivalem a resultados de trabalhos anteriores determinados por outra técnica, e que aplicaram as mesmas metodologias para a transesterificação, em condições equivalentes. Os valores máximos de conversão atingidos foram 98% para óleo de soja, 96% para óleo de fritura e 90% óleo de linhaça.

Um sistema de instrumentação foi desenvolvido para a planta piloto de produção de biodiesel, disponível no CECOM, que produz biodiesel conforme a metodologia TDSP. Além disso, foi desenvolvida a simulação de um programa de supervisão em automação para esta planta, baseado nos resultados obtidos pelos experimentos realizados em escala laboratorial.

A automação da planta não foi realizada por problemas técnicos referentes à planta piloto. Propõem-se como trabalhos futuros a aplicação deste sistema de supervisão na planta piloto de produção de biodiesel e efetuar o aprimoramento do sistema proposto para posteriormente produzir biodiesel através da planta piloto.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Knothe, G.; *Top Catal* **2010**, 53, 714.
2. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, 14.
3. Veljkovic, V. B.; Avramovic, J. M.; Stamenkovic, O. S.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16,1193.
4. BRASIL. **Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005**. Disponível em:  
< [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm) >. Acesso em:  
10/12/2012.
5. Canakci, M.; Gerpen, V. J.; *Trans. ASAE* **2001**, 44, 1429.
6. Gerpen, J.V.; *Fuel Process Technol* **2005**, 86, 1097.
7. Reiznautt, Q. B.; Garcia, I. T. S.; Samios, D.; *Materials Science and Engineering C* **2009**, 29, 2302.
8. Knothe, G.; In: *The Biodiesel Handbook*; Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl, J. (Ed.); AOCS Press, Champaign: Illinois, 2005, p. 230.
9. Fangrui, M.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technology* **1999**, 70, 1.
10. Dennis, Y.C.; Leung, X. W.; Leung, M. K. H.; *Applied Energy* **2010**, 87, 1083.
11. Samios, D. ; Pedrotti, F. ; Nicolau, A. ; Reiznautt, Q.B. ; Martini, D.D. ; Dalcin F.M. *Fuel Process Technol* **2009**, 90, 599.
12. Çayli, G.; Küsefoğlu, S.; *Fuel Processing Thechnology* **2008**, 89, 118.
13. Patil, P.; Deng, S.; Rhodes, J. I.; Lammers, P. J.; *Fuel* **2010**, 89, 360.
14. Dixit, S.; Kanakraj, S; Rehman; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 4415.
15. Rafie, S. E.; Attia, N.; *Desalination* **2008**, 228, 168.
16. Santacesaria, E.; Martinez,G. V.; Di Serio, M.; Tessera R.; *Catalysis Today* **2012**, 195, 2.
17. Dorado, M.P.; Cruz, F.; Palomar, J.M.; López, F.J.; *Renewable Energy* **2006**, 31, 1231.
18. Suppes, G.J.; Goff, M.; Burkhart, M.L.; Bockwinkel, K.; *Energy Fuels* **2001**,.15, 151.
19. United States of America. United States Departament of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Oilseeds: World Market and Trade. *Circular Series*, FOP 1-09, January, 2009.
20. Mota, C. J. A.; Silva, C X. A.; Gonçalves, V.L.C.; *Quimica Nova* **2009**, 32, 639.
21. Suppes, G.J.; Dasari, M.A.; *Ind. Eng. Chem* **2003**, 42, 5042.
22. Hespel, L.; Kaifas, E.; Lecamp, L.; Picton, L.; Morandi, G.; Burel, F.; *Polymer* **2012**, 53, 4344.

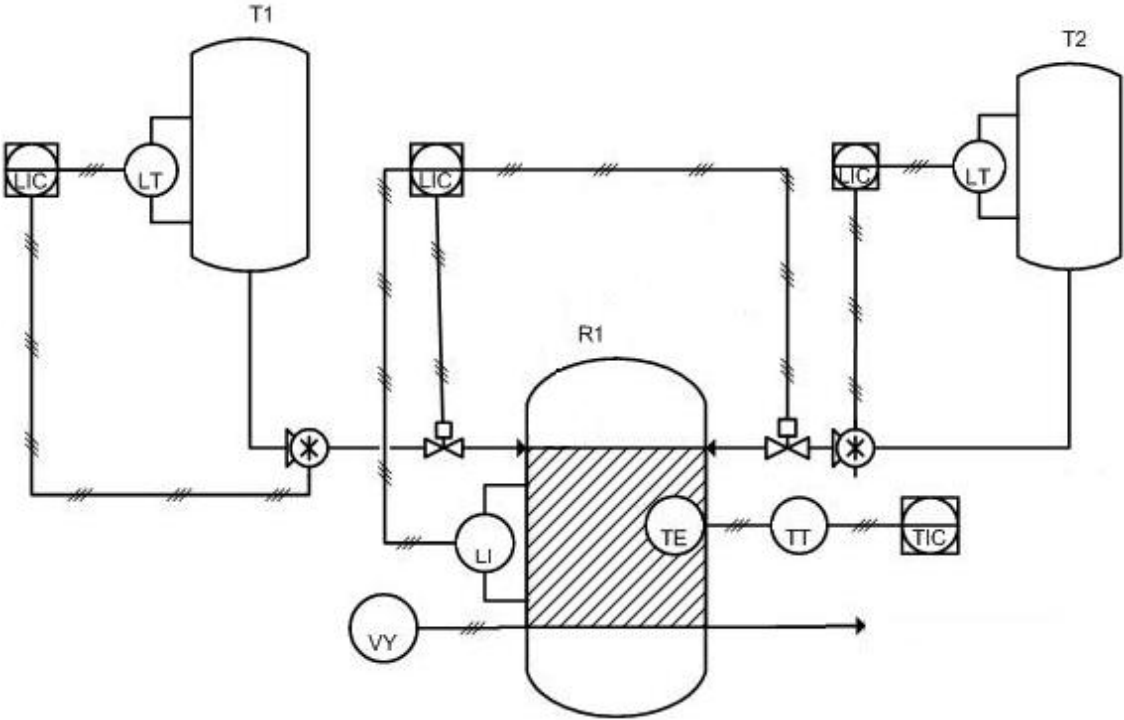
23. Nicolau, A.; Samios, D.; Piatnick, C.M.S.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Chagas, A.L.; *European Polymer Journal* **2012**, 48, 1266.
24. Da Roza, M.B.; Nicolau, A.; Angeloni, L.M.; Sidou, P.N.; Samios, D.; *Molecular Physics* **2012**, 110, 1375.
25. Peters, R.A.; *Inform* **1996**, 7, 502.
26. Nowecki, K. *Hydrocarbon Proc.* **2007**, 86, 83.
27. Schulz, G.A.S.; Silveira, K.C.; Libardi, D.B.; Peralba, M.C.; Samios, D.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol* **2011**, 113, 1533.
28. Drapcho, C.M., Nhuan, N.P., Walker, T.H. *Biofuels Engineering Process Technology*. McGraw Hill Companies, Inc., 2008, p.197.
29. Merçon, F. *Química Nova na Escola* 2010, 32, 78.
30. Khalil, C. N. In: Furlan, L. F. *O futuro da indústria: biodiesel. Coletânea de artigos*. Brasília, 2006, p. 83.
31. Wazilewski, W.T.; Bariccatti, R.A.; Martins, G.I.; Secco, D.; Souza, S.N.M.; Rosa, H.A.; Chaves, L.I.; *Industrial Crops and Products* **2012**, 43, 207.
32. Zhang, Y.; Dube, M.A.; Mclean, D.D.; Kates, M.; *Bioresour Technol* **2003**, 90, 229.
33. Gunstone, F.D.; *The chemistry of oils and fats*. Blackwell Publishing, 2004, p.2-12.
34. Pinzi, S.; Garcia, I.L.; Lopez-Gimenez, F.J.; De Castro, M.D.L.; Dorado, G.; Dorado, M. P.; *Energy & Fuels* **2009**, 23, 2325.
35. Demirbas, A.; *Fuel* **2008**, 87, 1743.
36. Guzzato, R.; De Martini, T.L.; Samios, D.; *Fuel Process Technol* **2011**, 92, 2083.
37. Kasotea, D.M.; Badheb, Y.S.; Hegdeb, M.V.; *Industrial Crops and Products* **2013**, 42, 10.
38. Yang, X.; Luo, J.; *Industrial Crops and Products* **2012**, 41, 437.
39. Dixit, S.; Kanakraj, S.; Rehman, A.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 4415.
40. Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Zhang, Z.; *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, 184.
41. Demirbas, A.; *Biomass and Bioenergy* **2009**, 33, 113.
42. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, 92, 405.
43. Al-Zuhair, S.; *Biofuels Bioprod Bioref* **2007**, 1, 57.
44. Freedman, B.; Butterfield, R.; Pryde, E.; *JAACS* **1986**, 63, 1375.
45. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1984**, 61, 1638.

46. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, 1300.
47. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, 923.
48. Singh, A.; He, B.; Thompson, J.; Gerpen, J. V.; *Applied Engineering in Agriculture* **2006**, 22, 597.
49. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J.G.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 245, 132.
50. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J.A.; *Catalysis Today* **2005**, 106, 190.
51. Ramesh, D.; Sampathrajan, A.; Venkatachalam, P.; *J Phys* **2006**, 18, 1.
52. Bouaid, A.; Diaz, Y.; Martinez, M.; Aracil, J. *Catalysis Today* **2005**, 106, 193.
53. Guzatto, R. Otimização da Metodologia TDSP para Produção de Biodiesel e Projeto de Planta Piloto. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2010.
54. BRASIL. Resolução ANP N° 14. Brasília: Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 18 de maio de 2012.
55. Knothe, G.; *Fuel Process. Techno.* **2005**, 86, 1059.
56. Antoniassi, R.; *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)* **2001**, 19, 353.
57. Smith, C.A.; Corripio, A.B.; *Princípio e Prática do Controle Automático de Processo*; Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008.
58. Richard, C.; Dorf. R.; Bishop, H.; *Sistemas de Controle Modernos*; Editora LTC: Rio de Janeiro, 2001.
59. Fogler, H. S.; *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*; Editora LTC: Rio de Janeiro, 2009.
60. Moraes, C.C.; Castrucci, P.L.; *Engenharia de Automação Industrial*; Editora LTC: Rio de Janeiro, 2007.
61. Rosário, J. M.; *Automação Industrial*; Editora Baraúna: São Paulo, 2009.
62. Aguirre, L. A. S.; Alves, A. P.; Campos, M. F. M.; Amaral, W. C.; *Enciclopédia de Automática: Controle & Automação, Volume II*, Editora Blucher: São Paulo, 2007.
63. Georgini, J.M. Elementos para implementação de sistemas automatizados de produção. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas/SP, 1999.

64. Valdman, A.; Souza, M.B.; Folly, R.; Valdman, B.; *Chemical Engineering Transactions* **2011**, 24, 277.
65. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1998**, 75, 15.
66. “Instrumentation Symbols and Identification – ISA – S5.1” *Standard, Instrument Society of America*, 1984.
67. ElipseSCADA. **Manual do Usuário**. Porto Alegre: Elipse, 2010. Disponível em: <[www.elipse.com.br](http://www.elipse.com.br)>. Acesso em: 25/11/2012.

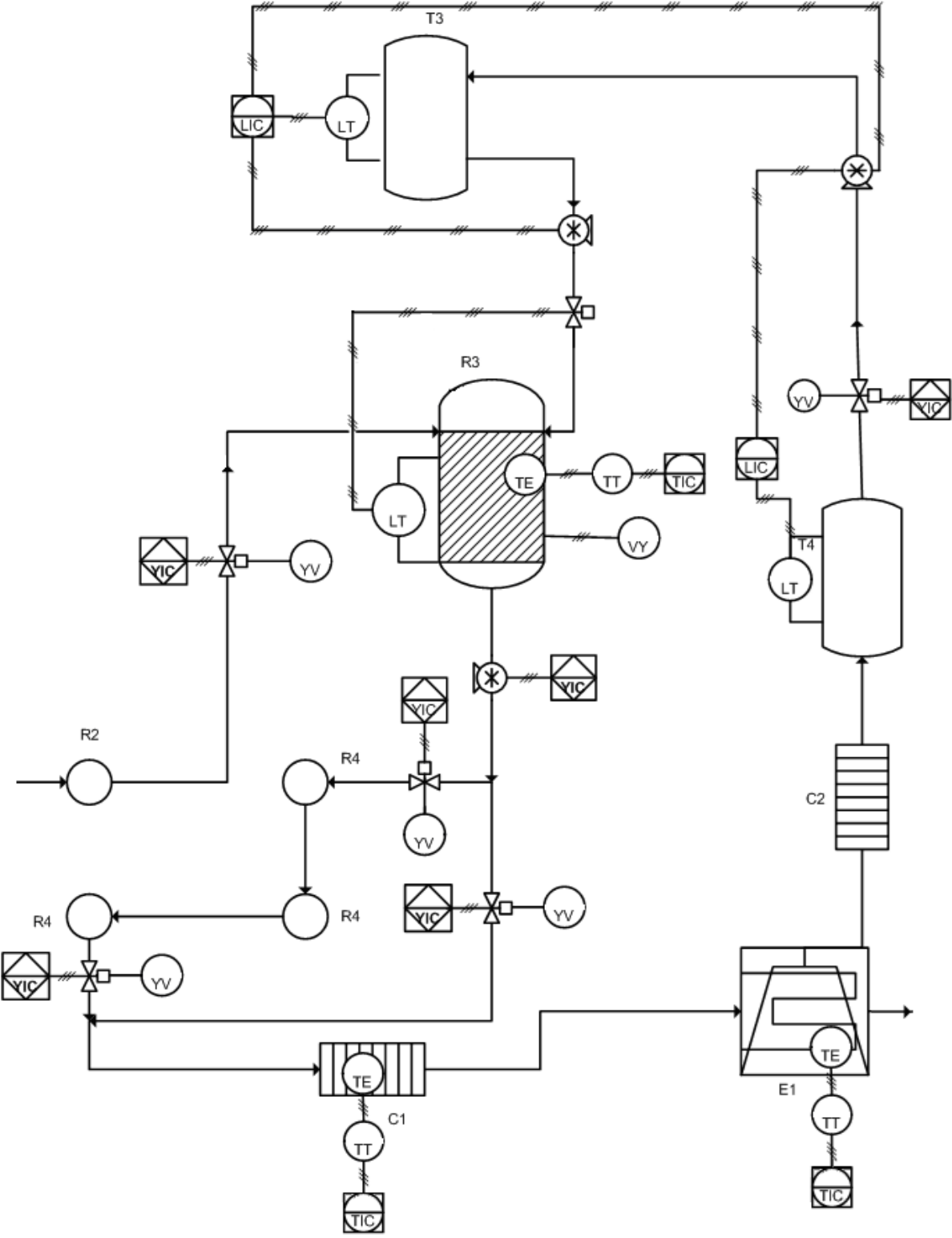
7. ANEXOS

7.1. FLUXOGRAMA DE INSTRUMENTAÇÃO PRIMEIRA PARTE.





**7.2. FLUXOGRAMA DE INSTRUMENTAÇÃO SEGUNDA PARTE.**



7.3. FLUXOGRAMA DE INSTRUMENTAÇÃO TERCEIRA PARTE.

