

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA TDSP PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E
PROJETO DE PLANTA PILOTO

RAFAEL GUZATTO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL GUZATTO

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA TDSP PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E
PROJETO DE PLANTA PILOTO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Porto Alegre, Junho de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2008 e junho de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Profa. Dra. Marcia Martinelli

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Rafael Guzatto

AGRADECIMENTOS

A minha família, por sempre apoiarem minhas escolhas e estarem ao meu lado em todos os momentos.

Ao Professor Dimitrios Samios, pela oportunidade, por acreditar em meu potencial, pelos ensinamentos, discussões, confiança e carinho.

À Gabi, pelo carinho, companheirismo e compreensão.

Aos Professores Luiz Carlos Mazzini, Maria do Carmo Ruaro Peralba e Márcia Martinelli, pelas discussões e sugestões.

À Joyce Cristina Espíndola, pelas análises de RMN.

Aos funcionários do LABCOM, pelas análises referentes às especificações da ANP.

À Professora Elina Bastos Caramão e suas alunas, Candice e Márcia, pelas discussões referentes à purificação do biodiesel e pelo fornecimento das cascas de arroz.

Aos funcionários da Metalúrgica Sulinox, em especial ao diretor Paulo e Sr. Artioli, pelas sugestões e ensinamentos durante a construção da planta piloto.

Aos colegas do LINDIM e CECOM, pela convivência e amizade, em especial ao Tiago, Diego e Ígor pela colaboração durante a realização deste estudo.

Aos demais amigos, pelos momentos de descontração e confraternização.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Trabalho Submetido Para Publicação

R. Guzatto, T.L. de Martini, D. Samios. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. Enviado a Fuel Processing Technology, 2010. Encontra-se sob revisão.

Trabalhos Apresentados em Congressos

R. Guzatto, T. Martini, D. Samios. Aplicação da metodologia TDSP (Transesterification Double Step Process) na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE. Resumos da 32ª RASBQ, 2009.

R. Guzatto, T. Martini, D. Samios, M.C.R. Peralba, A.M. Nucci. Proposta Integrada Científico-Tecnológica e Ambiental para Produção De Biodiesel: I - O aspecto tecnológico da produção. In: III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009, Brasília - DF. 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnicos-científicos. Brasília - DF : MCT/MBC, 2009. v. 3.

R. Guzatto, I. Cadore, D. Samios. Purificação de biodiesel obtido via metodologia TDSP a partir de óleo residual. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP. Resumos da 33ª RASBQ, 2010.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS.....	5
2.2. OUTRAS APLICAÇÕES PARA ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS	6
2.3. APLICABILIDADE COMO COMBUSTÍVEL	7
2.4. NORMAS PARA ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL	8
2.5. PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO	13
2.5.1. Catálise Básica.....	13
2.5.2. Catálise Ácida.....	14
2.5.3. Metodologia TDSP	15
2.6. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO.....	16
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	17
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	17
3.2. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	18
3.2.1. Testes Preliminares.....	19
3.2.2. Síntese do Biodiesel	21
3.2.3. Purificação do Biodiesel.....	22
3.2.4. Caracterização do Biodiesel Produzido.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. GRAU DE CONVERSÃO E RENDIMENTO DO PROCESSO	24
4.1.1. Conversão nos Testes Preliminares	29
4.1.2. Conversão e Rendimento do Biodiesel Produzido	33
4.2. ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL.....	34
4.3. PROJETO DA PLANTA PILOTO	37
5. CONCLUSÕES	43

6. BIBLIOGRAFIA	44
7. ANEXOS	50
7.1. FLUXOGRAMA DO PROCESSO EM PLANTA PILOTO	51
7.2. LAYOUT DA PLANTA PILOTO	53
7.3. LAYOUT E DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS.....	54
7.3.1. Tanque de Óleo Vegetal (T1)	54
7.3.2. Tanque de Álcool e Base (T2).....	55
7.3.3. Tanque de Álcool e Ácido (T3).....	56
7.3.4. Armazenamento de Metanol recuperado (T4).....	57
7.3.5. Armazenamento de Biodiesel (T5).....	58
7.3.6. Armazenamento de Glicerina (T6).....	59
7.3.7. Reator Batelada Básico (R1) e Reator Batelada Ácido (R3).....	60
7.3.8. Reator Contínuo Básico (R2) e Reator Contínuo Ácido (R4).....	62
7.3.9. Evaporador (E1)	63
7.3.10. Filtro (F1)	65
7.3.11. Decantador (D1)	66
7.4. FOTOS DA CONSTRUÇÃO DA PLANTA PILOTO	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo da catálise básica.	14
Figura 2.2: Mecanismo da catálise ácida.	15
Figura 3.1: Esquema simplificado de uma reação de transesterificação.	20
Figura 4.1: Espectro de ^1H -RMN do óleo residual de fritura.	24
Figura 4.2: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo residual de fritura.	25
Figura 4.3: Espectro de ^1H -RMN do óleo de soja.	25
Figura 4.4: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo de soja.	26
Figura 4.5: Espectro de ^1H -RMN do óleo de linhaça.	26
Figura 4.6: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo de linhaça.	27
Figura 4.7: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se a quantidade de metanol em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.	30
Figura 4.8: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se a quantidade de catalisador em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.	31
Figura 4.9: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se a temperatura do meio reacional em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.	32
Figura 4.10: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se o tempo de reação em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Especificações do biodiesel de acordo com os padrões norte-americanos, europeus e brasileiros.	9
Tabela 3.1: Composição em ácidos graxos (% mássica) dos óleos utilizados.	18
Tabela 3.2: Parâmetros estudados para definição das condições de reação.	21
Tabela 4.1: Massa molar dos óleos utilizados e dos biodieseis obtidos.	29
Tabela 4.2: Resultados das análises do biodiesel não purificado.	34
Tabela 4.3: Resultados das análises do biodiesel de óleo de fritura purificado.	36
Tabela 4.4: Resultados das análises do biodiesel lavado.	37

LISTA DE ABREVIATURAS

TDSP	Transesterification Double Step Process
LINDIM	Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular
CECOM	Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos
OGRs	Óleos e Gorduras Residuais
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN ISO	European Standards - International Organization for Standardization
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CCA	Cinzas de Casca de Arroz
C _{ME}	Conversão em Ésteres Metílicos
BD	Biodiesel

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a otimização da metodologia TDSP (Transesterification Double Step Process) para produção de biodiesel. Para realizar o aprimoramento do processo, estudou-se a influência de oito parâmetros sobre a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, sendo eles: razão molar álcool/óleo e catalisador/óleo, temperatura e tempo de reação, para as duas etapas (catálise básica e ácida). Definidas as quantidades ótimas a serem utilizadas, passou-se para a síntese de biodiesel a partir do processo modificado utilizando-se três diferentes óleos: soja, linhaça e residual de frituras. A conversão foi calculada através da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio. Para avaliar a qualidade do biodiesel produzido foi realizado um conjunto de dezesseis análises físico-químicas de acordo com metodologia determinada pela ANP. Como o produto sem tratamento não atingiu as especificações em boa parte dos parâmetros, foram estudados três processos de purificação: lavagem com água, adsorção com Celite[®] e adsorção com CCA. Concomitantemente, os dados obtidos a partir das sínteses em laboratório foram utilizados para o projeto de planta piloto seguindo a metodologia proposta. O processo modificado resultou em altos graus de conversão em biodiesel (97% para óleo de fritura e 99% para óleo de soja e de linhaça) e rendimentos significativamente elevados (α_{fritura} : $86\pm 5\%$, α_{soja} : $91\pm 3\%$ e $\alpha_{\text{linhaça}}$: $92\pm 3\%$), para reações realizadas em escala laboratorial. A lavagem demonstrou ser o processo de purificação mais eficiente. O biodiesel lavado atende todas as especificações impostas pela ANP anteriormente a adição de antioxidantes. Apesar da necessidade de algumas alterações e adaptações no projeto original da planta piloto para finalização dos testes, pode-se dizer que este procedimento grande potencial para produção de biodiesel, comprovando a aplicabilidade industrial do processo proposto.

ABSTRACT

This work was carried out to improve the Transesterification Double Step Process (TDSP) methodology for biodiesel production. To achieve the process' improvement, the influence of eight parameters over the conversion of triglycerides into methyl esters were studied, which are: alcohol/oil and catalyst/oil molar ratio, reaction temperature and time, for both steps (basic and acid catalysis). Defined the optimum amounts to be used, biodiesel were synthesized using the modified process from three different oils: soybean, linseed and waste cooking. The conversion was calculated by means of Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. To assess the quality of produced biodiesel a set of sixteen physical-chemical analyses were carried out in accordance with an ANP methodology. As the product without treatment did not reach the specifications in most of the parameters, three purification processes were studied: washing with water, Celite[®] adsorption and rice hull ash adsorption. Concurrently, the data obtained from the syntheses in the laboratory were used for the design of a pilot plant accordingly to the proposed methodology. The modified process resulted in high conversion degrees to biodiesel (97% for waste cooking oil and 99% for soybean and linseed oils) and significantly high yieldings ($\alpha_{\text{waste cooking}}: 86\pm 5\%$, $\alpha_{\text{soybean}}: 91\pm 3\%$ e $\alpha_{\text{linseed}}: 92\pm 3\%$), for the laboratory scale reactions. The washing demonstrated being the most efficient purification process. The washed biodiesel meets all ANP specifications before the antioxidant addition. In despite the needing of some changes and adjustments in the original pilot plant project for completion of testing, can be said that this procedure presents great potential for biodiesel production, testifying the industrial applicability of the proposed process.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de recursos renováveis em substituição aos derivados petroquímicos comumente empregados vem destacando-se nas últimas décadas. A presença cada vez mais acentuada destes produtos no mercado atual é reforçada pelo fato de que seus custos de produção vêm tornando-se menos díspares com relação aos dos derivados petrolíferos, resultado das recentes altas nos preços do petróleo e crescente diminuição de suas reservas, juntamente com o apelo popular de materiais menos agressivos ao meio ambiente, fato corroborado pela característica biodegradável apresentada por estes materiais¹⁻⁴. Avaliando-se estes aspectos, pode-se afirmar que os óleos vegetais apresentam considerável destaque devido ao seu potencial para substituição de derivados petroquímicos na produção de novos materiais.

O biodiesel, alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais e gorduras animais (triglicerídeos)⁵, obtido pela transesterificação destes com alcoóis (comumente, metanol ou etanol), tem atraído considerável atenção como combustível renovável, biodegradável e não-tóxico⁶. Muitos processos têm sido desenvolvidos para produção de biodiesel^{1,3,7-9}, mas a transesterificação usando álcali como catalisador tem gerado altos níveis de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos em curtos tempos de reação, tornando-se o processo com maior interesse industrial. Por essa razão, este processo tem sido adotado para produção de biodiesel em muitos países ao redor do mundo¹⁰⁻¹⁴.

Grande parte das características do biodiesel é similar às do diesel convencional (petrodiesel), o que acentua o seu potencial de competição e eventual substituição. O biodiesel apresenta viscosidade próxima a do diesel e, apesar de seu poder calorífico inferior ser menor, apresenta maior número de cetano e ponto de fulgor^{4,15}. Além de poder ser utilizado como combustível, atuando concomitantemente como substituto e complemento ao diesel, o biodiesel proveniente de alguns óleos específicos pode ser utilizado como matéria-prima na síntese de compostos como resinas, poliuretanas, polióis, epóxidos e polímeros, dentre outros compostos¹⁶⁻¹⁸. Esta variada gama de aplicações do biodiesel, que transpõe sua utilização como combustível, estimula uma maior atenção ao desenvolvimento de novas tecnologias de transesterificação de óleos e gorduras, capazes de agregar um maior valor comercial a estes produtos, o que aumenta ainda mais sua atração do ponto de vista econômico que, juntamente com as inúmeras

vantagens do ponto de vista ambiental, resulta num grande potencial de utilização do biodiesel em lugar de diversos derivados do petróleo^{2,4,19-24}.

Inserido neste cenário, o grupo de pesquisa liderado pelo Professor Dimitrios Samios vem realizando suas atividades concomitantemente no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) e no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM), tendo como objetivo selecionar matérias-primas naturais e renováveis para a produção de novos materiais, além do estudo das suas características químicas e físico-químicas. Dentre os diversos processos estudados pelo grupo volta-se a atenção ao desenvolvimento de um método para produção de biodiesel que leva a altas conversões e elevados rendimentos em ésteres metílicos, consistindo em um procedimento relativamente simples, a metodologia TDSP (Transesterification Double Step Process)¹. A preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizando a metodologia TDSP vem sendo aplicada com sucesso em diferentes óleos vegetais, tais como girassol, linhaça e oliva. Os produtos obtidos foram avaliados tanto como combustíveis¹, bem como na produção de diferentes tipos de oligo e poliésteres em reações com anidridos cíclicos²⁵⁻²⁷.

O presente trabalho encaixa-se neste contexto tendo como objetivo principal a otimização da metodologia TDSP, minimizando etapas do procedimento, tempos de reação e quantidades de reagentes, visando obter um produto de baixo custo de produção e qualidade elevada, permitindo assim, a aplicabilidade comercial deste processo. Para tanto, foram selecionados como matérias-primas para produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais (OGRs), o óleo de soja e o óleo de linhaça. Os dados obtidos a partir das sínteses em laboratório foram utilizados no projeto de planta piloto para produção de biodiesel, a qual será detalhadamente descrita.

A motivação para realizar este estudo com estes materiais vem do fato de que o óleo residual de frituras consiste em um problema ambiental cada vez mais comum na sociedade de consumo atual²⁸⁻²⁹. O uso deste material para a produção de biodiesel tem grande apelo econômico e ambiental, já que, ao mesmo tempo em que este poluente estaria sendo removido do meio ambiente, seria transformado em um produto de alto valor agregado³⁰⁻³¹. O óleo de soja foi escolhido por corresponder a aproximadamente 90% da produção brasileira de óleos vegetais³² e 28% da produção mundial³³. A escolha do óleo de linhaça visou promover a comparação entre os produtos obtidos anteriormente¹ e pelo processo modificado aqui proposto. Apesar de seus ésteres não serem comumente utilizados como combustível devido ao elevado número de ligações

duplas contidas na cadeia, o que diminui sua estabilidade oxidativa^{34,35}, o biodiesel obtido do óleo de linhaça configura-se em uma excelente matéria-prima para síntese de outros compostos, como resinas, poliuretanas e polímeros^{25,36,37}.

A qualidade do produto final foi avaliada através de uma série de análises físico-químicas, com limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)⁵. Os óleos utilizados neste estudo e seus respectivos produtos foram caracterizados utilizando-se a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN), empregada para obtenção dos graus de conversão da reação de transesterificação, bem como do rendimento do processo como um todo.

Com a definição dos parâmetros reacionais e de todas as etapas necessárias para produção e purificação do biodiesel, foi realizado o projeto de planta piloto para testar o processo simulando condições industriais. A aplicabilidade comercial dos produtos sintetizados em planta piloto definirá a possibilidade de sucesso do procedimento proposto em escala industrial. A glicerina, outro produto gerado no processo, apresenta grande valor comercial, necessitando ser adequadamente tratada para remoção de impurezas para permitir sua posterior utilização, sendo que possíveis aplicações tecnológicas vêm sendo estudadas pelo grupo de pesquisa^{38,39}.

Portanto, os objetivos específicos deste trabalho sintetizam-se em:

1. Realizar reações de transesterificação em laboratório, variando-se as condições: temperatura, tempo de reação e composição da mistura reacional;
2. Caracterizar os produtos obtidos nas diferentes sínteses e definir os respectivos rendimentos;
3. Sistematizar a influência da realização da reação segundo as várias condições do meio reacional;
4. Realizar o *scale up* do processo para planta piloto, conjugando alto rendimento e baixo custo de produção;
5. Dimensionar a planta piloto;
6. Acompanhar a construção da planta;
7. Realizar testes preliminares na planta piloto, identificando problemas que impeçam seu funcionamento e corrigi-los.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O biodiesel, alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais e gorduras animais⁵, é obtido através de uma reação química conhecida como transesterificação^{4,6,15}, onde o triglicerídeo é reagido na presença de um catalisador (básico, ácido, enzimático) em álcool (usualmente, metanol ou etanol), resultando em glicerol (1,2,3-propanotriol, glicerina) e ésteres alquílicos (biodiesel) correspondentes ao álcool utilizado.

Óleos vegetais, gorduras animais e até óleos residuais podem ser utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel^{40,41}. A escolha, normalmente, leva em consideração aspectos econômicos e geográficos. As características do produto dependem da origem, qualidade e composição em ácidos graxos das matérias-primas utilizadas⁴². O biodiesel é miscível ao petrodiesel em qualquer proporção⁴³, desde que a mistura ocorra a quente (usualmente, na faixa de 45 °C), o que levou a sua utilização em blendas ao invés de puro. Estes combustíveis são nomeados pelo prefixo “B”, seguido da porcentagem de biodiesel na mistura (B10 corresponde a uma blenda com 10% de biodiesel). Esta miscibilidade deve-se ao fato de que grande parte das características do biodiesel são similares às do diesel convencional. Sua viscosidade é próxima a do petrodiesel e, apesar de seu poder calorífico inferior ser menor, apresenta maior número de cetano e ponto de fulgor^{4,15}.

Além das similaridades citadas, o biodiesel apresenta uma série de vantagens quando comparado ao petrodiesel^{4,19,20,44}: proveniente de materiais renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo (matéria fóssil depositada há milênios); contribui com a ampliação da matriz energética, reduzindo a dependência com relação ao petróleo, além de preservá-lo; biodegradabilidade; pode ser produzido tanto em grandes indústrias como em pequenas unidades, facilitando sua distribuição e até mesmo a produção direta em locais isolados; ponto de fulgor mais elevado, resultando em maior segurança de manuseio e armazenamento; funciona perfeitamente em motores convencionais, necessitando apenas de pequenas adaptações; em motores adaptados (pequenas alterações), gera menores teores de emissão de CO_x, SO_x, hidrocarbonetos e material particulado; excelente lubricidade, aumentando a vida útil do motor, podendo ser utilizado como blenda ao diesel para restabelecer seu poder lubrificante perdido com as recentes especificações relacionadas com a redução de teores de enxofre e,

finalmente, pode ser utilizado sozinho ou em mistura, sendo miscível ao diesel convencional em qualquer fração.

Mesmo com todas as vantagens citadas, ainda existem alguns problemas associados ao uso do biodiesel^{4,19,20,44}: seu preço elevado, com relação ao petrodiesel, é o maior problema, mas algumas medidas governamentais, como subsídios e redução de impostos, tem alavancado sua produção em todo planeta; baixa estabilidade à oxidação quando exposto ao ar e luz, contornada com a hidrogenação de parte das duplas ligações ou então, pela adição de antioxidantes para protegê-las; solvente de compostos elastoméricos, como borrachas, então estes componentes devem ser trocados ou adequadamente protegidos; requer atenção quanto as propriedades de fluxo a baixas temperaturas e, por fim, resulta num ligeiro aumento de emissões de NO_x^{44,45}, sendo que estudos realizados diretamente em motores demonstraram que este aumento não chega a ser muito significativo^{46,47}.

2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS

A utilização de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis é um conceito quase tão antigo quanto o próprio motor diesel⁴⁸. Rudolf Diesel, o inventor da máquina que leva seu nome, afirmou que a utilização de óleos vegetais como combustíveis apesar de parecer insignificante em seu tempo, poderia se tornar tão importante quanto o petróleo e a hulha no futuro^{48,49}. Nos dias de hoje, os ésteres derivados de óleos vegetais ainda não têm a mesma importância que os derivados fósseis na utilização como combustível, mas é inegável a crescente importância destes produtos, confirmando a previsão de Diesel.

Apesar das perspectivas iniciais, a abundância de reservas de petróleo e os baixos custos de seu processamento estagnaram os estudos referentes à utilização de óleos vegetais como combustíveis, que só seriam retomados durante a II Guerra Mundial, devido às dificuldades encontradas no transporte de mercadorias e combustíveis. Países como Brasil, Índia e China investiram consideravelmente em estudos relacionados a este tema⁴⁹. Mas com o final da guerra, o petróleo e seus derivados voltaram a ficar acessíveis, freando mais uma vez o desenvolvimento de metodologias para aplicação de derivados de óleos e gorduras como combustíveis, fato acrescido pela descoberta de inúmeros e substanciosos poços de petróleo em todo mundo, especialmente no Golfo Pérsico (Oriente Médio).

Uma nova crise do petróleo no final dos anos 70 reacendeu as discussões em torno da utilização de triglicerídeos como combustíveis. Nesta época, diversos estudos relatavam as dificuldades encontradas quando do uso de óleos como combustíveis. Devido à sua alta viscosidade cinemática (aproximadamente 10 vezes maior que a do diesel), os óleos apresentavam uma atomização ineficaz na câmara de combustão, resultando em depósitos e outros problemas operacionais⁴⁹, atribuídos à presença do glicerol, que deveria ser removido por não apresentar valor como combustível⁵⁰. Para resolver esta questão, quatro soluções foram investigadas⁵¹: transesterificação, pirólise, diluição e microemulsificação. A transesterificação com alcoóis tornou-se o processo mais utilizado para redução da viscosidade dos óleos, visando sua utilização como combustível, levando a separação do mesmo em ésteres (biodiesel) e glicerol.

Chavanne, em 1937, publicou uma patente⁵² descrevendo o processo de síntese do que pode ser chamado de primeiro biodiesel. Nela é descrita a obtenção de ésteres etílicos do óleo de palma através da transesterificação ácida deste, com o intuito de utilização com combustível. Um trabalho relacionado⁵³ descreve testes realizados em um ônibus abastecido com estes ésteres etílicos, concluindo que o desempenho do mesmo é satisfatório. O artigo faz referência à redução de viscosidade alcançada com a obtenção de ésteres, ressalta a miscibilidade destes com outros combustíveis e ainda faz um estudo do número de cetano. A primeira aparição do termo biodiesel em artigos científicos refere-se a uma publicação chinesa de 1988⁵⁴, voltando a aparecer em 1991⁵⁵ para, desde então, tornar-se cada vez mais comum no nosso dia-a-dia.

2.2. OUTRAS APLICAÇÕES PARA ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS

Além de poder ser utilizado como combustível, o biodiesel apresenta uma série de outras aplicações. Pode ser utilizado com intermediário na produção de alcoóis graxos⁵⁶, que são utilizados como surfactantes em materiais de limpeza. Ésteres de cadeias ramificadas são utilizados como lubrificantes⁵⁷, tendo a vantagem de serem biodegradáveis, o que os torna atrativos do ponto de vista ambiental. A utilização de biodiesel como solvente em reações de polimerização aponta para outra importante aplicação deste produto^{58,59}.

Como descrito anteriormente, os ésteres de alguns óleos específicos podem ser utilizado em outras finalidades, como matéria-prima para síntese de compostos como resinas, poliuretanas, polióis, epóxidos e polímeros^{16-18,60}. No entanto, esta capacidade

advém de um dos maiores problemas para a utilização do biodiesel como combustível, que são as duplas ligações de sua cadeia carbônica. Estas ligações reagem facilmente para formar outros compostos, mas quando o éster metílico é usado como combustível, esta alta reatividade é indesejada, pois diminui sua estabilidade à oxidação^{34,35}. Para contornar esta situação, antioxidantes devem ser adicionados ao biodiesel a ser armazenado, a fim de proteger estas duplas ligações, ou então deve-se hidrogenar parte das ligações, cuidando para que não ocorram grandes perdas nas propriedades de fluidez a baixas temperaturas, já que cadeias saturadas tendem a solidificar-se em temperaturas mais elevadas, como pode ser observado no caso de gorduras animais, as quais apresentam reduzido teor de insaturações. Nos OGRs, esta quantidade de ligações duplas é reduzida se comparada ao respectivo óleo vegetal cru, o que pode resultar em um biodiesel com menor índice de iodo e, por esta razão, maior estabilidade oxidativa¹⁰.

2.3. APLICABILIDADE COMO COMBUSTÍVEL

O maior obstáculo encontrado para difusão generalizada da utilização do biodiesel são os altos preços dos óleos vegetais, quando em comparação com o petróleo, traduzido nos valores dos combustíveis obtidos a partir dos mesmos. O glicerol, co-produto da reação de transesterificação apresenta elevado interesse comercial, o que pode ajudar na compensação de parte dos custos⁶¹.

Legislações provendo incentivos fiscais e regulamentações impulsionando a obrigatoriedade de seu uso, mesmo que em pequenas quantidades, os aspectos ambientais e com relação à segurança energética compensam a inerente desvantagem econômica do biodiesel frente ao petrodiesel. Em parte dos países europeus, o biodiesel não carrega a mesma quantidade de taxas aplicadas aos combustíveis derivados do petróleo⁶², o que o torna competitivo para adição em blendas e até para ser utilizado puro, como acontece na Alemanha. O mesmo tipo de obrigatoriedade de adição em blendas com diesel acontece no Brasil.

O aspecto ético e humanitário da competição entre o uso para fins alimentares ou não dos óleos vegetais vem crescendo consideravelmente com o aumento da produção do biodiesel. O que, inicialmente, poderia servir como alternativa ao excedente de óleo produzido em alguns países⁶³, já que o maior interesse comercial na produção de oleaginosas encontra-se no farelo e não no óleo, passou a preocupar organizações humanitárias em todo planeta, alegando que um material de valor nutritivo e utilizado

como alimento estaria sendo transformado em combustível^{4,19,20}. A busca por fontes alternativas de triglicerídeos pode amenizar este tipo de problemas, como a extração de óleo de algas⁶⁴⁻⁶⁶ e a utilização de óleos e gorduras residuais^{21,67}, sendo que este último resultaria em menores custos de produção, pois a matéria-prima (OGRs) seria adquirida a um custo nulo, pois seria dada uma solução economicamente viável a um resíduo que requer dispendioso tratamento para ser descartado.

A aplicabilidade do biodiesel em motores de ciclo Diesel, onde a ignição ocorre por compressão da mistura ar/combustível, deve-se ao fato de suas cadeias serem semelhantes às do derivado petroquímico, longas e sem ramificações, ao contrário do que é visto no caso da gasolina, composta por cadeias relativamente curtas e ramificadas. Portanto, o biodiesel não apresentaria rendimento satisfatório se aplicado em motores de ignição por faísca (ciclo Otto), aonde o etanol vem sendo utilizado como alternativa à gasolina. As características que determinam a aplicação satisfatória de determinado tipo de combustível em cada um dos motores acima listados são medidas em duas escalas, a octanagem, para motores de ciclo Otto, e o número de cetano, para motores de ciclo Diesel. Compostos que apresentem altos valores de octanagem tendem a possuir baixo número de cetano e vice-versa. Por apresentar uma estrutura semelhante a dos alcanos que compõem o petrodiesel (cadeias longas e lineares), o biodiesel apresenta número de cetano similar a este⁶⁸. O número de cetano aumenta com o aumento do comprimento da cadeia⁶⁹, mas a presença de ligações duplas reduz este valor⁷⁰. Caso haja presença de insaturações, é desejável que estas se encontrem próximas aos finais da cadeia⁷⁰, evitando uma quebra da cadeia do éster em sua metade, gerando dois compostos de cadeias curtas, os quais resultariam em uma redução considerável do número de cetano. A presença de resíduos de glicerol, livre ou ligado a outros compostos (mono, di e triglicerídeos), também resulta em considerável redução do número de cetano⁷⁰, além de causar a formação de depósitos na câmara de combustão^{49,50}.

2.4. NORMAS PARA ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A Tabela 2.1 apresenta as análises realizadas para caracterização físico-química do biodiesel, com suas respectivas normas ASTM (Estados Unidos), EN ISO (União Européia) e ABNT (Brasil). Na mesma tabela estão incluídos os limites com os valores em que se enquadram um biodiesel de qualidade, conforme estipulado pela ANP⁵. A

concordância do biodiesel com os limites estipulados pela especificação faz-se necessária para que o mesmo apresente aplicabilidade comercial e possa ser utilizado como combustível.

Tabela 2.1: Especificações do biodiesel de acordo com os padrões norte-americanos, europeus e brasileiros.

Propriedade	ASTM D 6751		EN 14214		ABNT NBR (ANP 07/2008)	
	Método	Especificação	Método	Especificação	Método	Especificação
Aspecto	Visual	Límpido e isento de impurezas	Visual	Límpido e isento de impurezas	Visual	Límpido e isento de impurezas
Densidade (20 °C)	-	-	EN ISO 3675	860-900 kg/m ³	NBR 14065	850-900 kg/m ³
Ponto de fulgor	ASTM D 93	Mín: 130 °C	EN ISO 3679	Mín: 120 °C	NBR 14598	Mín: 100 °C
Enxofre total	ASTM D 5453	Máx: 50mg/kg	EN ISO 20884 EN ISO 20846	Máx: 50mg/kg	-	-
Viscosidade cinemática (40 °C)	ASTM D 445	1,9-6,0mm ² /s	EN ISO 3104	3,5-5,0mm ² /s	NBR 10441	3,0-6,0mm ² /s
Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D 6371	Anotar	EN ISO 116	Anotar	NBR 14747	Máx: 19 °C
Ponto de névoa	ASTM D 2500	Anotar	-	-	NBR 11346	Anotar
Ponto de fluidez	ASTM D 5949	Anotar	ISO 3016	Anotar	NBR 11349	Anotar
Sódio	UOP 391	(Na + K)	EN 14108	(Na + K)	NBR 15556	(Na + K)
Potássio	-	Max: 5,0mg/kg	EN 14109	Max: 5,0mg/kg	NBR 15556	Max: 5,0mg/kg
Cálcio	-	-	EN 14538	(Ca + Mg)	NBR 15556	(Ca + Mg)
Magnésio	-	-	EN 14538	Max: 5,0mg/kg	NBR 15556	Max: 5,0mg/kg
Teor de água	ASTM D 6304	Max: 500mg/kg	EN ISO 12937	Max: 500mg/kg	NBR 11348	Max: 500mg/kg
Resíduo de carbono	ASTM D 4530	Max: 0,050 (w/w)	EN ISO 10370	Max: 0,30 (mol/mol)	-	-
Estabilidade à oxidação (110 °C)	ASTM D 7462	Mín: 3h	EN 14112	Mín: 6h	-	-
Corrosividade ao cobre (3h, 50 °C)	ASTM D 130	Máx: N° 3	EN ISO 2160	Máx: Class 1 (grau de corrosão)	NBR 14359	Máx: 1

O aspecto caracteriza-se pela análise visual da aparência do biodiesel. Avalia-se a turbidez do mesmo, sua coloração e também se há presença de impurezas sólidas, em muitos casos resultantes da formação de sabões.

O teste de densidade a 20 °C é realizado devido ao fato que os motores são projetados para operar com combustíveis em determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando a densidade varia, o conteúdo energético da porção injetada e a relação ar/combustível, na câmara de combustão, ficam alterados. Valores de densidades acima das faixas de regulação

podem levar à mistura rica em combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a densidade podem favorecer a formação de mistura rica em ar, o que leva à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível. O teste é feito imergindo-se um densímetro de vidro em proveta contendo amostra do produto.

O ponto de fulgor corresponde a menor temperatura na qual o produto gera quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Essa característica está ligada à inflamabilidade do biodiesel e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte e armazenamento do produto. O ponto de fulgor não tem interferência direta no funcionamento dos motores. O teste consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra de biodiesel colocada em um vaso fechado e submetido ao aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem. O alto ponto de fulgor apresentado pelos ésters torna seu transporte e armazenamento mais seguros que o do petrodiesel^{4,15}. A ANP⁵ especifica que quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

O teste de teor de enxofre não chega a caracterizar um problema na especificação do biodiesel, já que seus valores comumente encontram-se muito abaixo dos encontrados no diesel convencional, mesmo após as recentes reduções impostas a presença deste poluente^{20,44}. Aliás, devido a estas recentes reduções, o diesel perde consideravelmente suas características de lubricidade, sendo que a adição de biodiesel mesmo que em frações pequenas (2% em massa) consegue corrigir estas perdas, devido as excelentes características lubrificantes deste biocombustível⁷¹.

A viscosidade cinemática trata da medida da resistência oferecida pelo fluido ao escoamento. Seu controle visa permitir boa atomização e preservar as características lubrificantes. Consistiu num dos parâmetros inicialmente buscados para permitir a aplicação de óleos como combustíveis^{49,50}. Devido aos altos valores de viscosidade encontrados para estes materiais, o que causava uma atomização ineficaz, gerando depósitos na câmara de combustão⁴⁹, diversos processos foram estudados⁵¹ a fim de resolver esta questão. A transesterificação tornou-se a solução de maior aplicação nos dias atuais, mas a viscosidade continua sendo analisada, já que a mesma deve estar inserida entre limites superior e inferior, pois baixos valores acarretam desgastes precoces nos elementos do sistema de injeção que requerem lubrificação, queda na capacidade de pressurização do combustível pelo sistema de injeção, com

comprometimento na combustão. Viscosidade acima dos valores especificados acarreta sobrecarga do sistema de injeção, danos nos bicos injetores, pulverização incorreta do combustível na câmara de combustão. A viscosidade varia com a temperatura e, portanto, a alteração da temperatura pode permitir o seu ajuste. O teste de teor de viscosidade é feito fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada de amostra através do capilar de um viscosímetro. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto.

As propriedades a baixas temperaturas (ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio) consistem em um dos maiores problemas associados à utilização do biodiesel em regiões de clima frio. O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais esco livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool utilizado na reação de transesterificação. São fatores determinantes para a viabilidade técnica e comercial do biodiesel, porque correspondem à temperatura onde ocorre a cristalização do óleo, o que influencia negativamente o funcionamento do motor, assim como o filtro de combustível, principalmente se acionado sob baixas temperaturas. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. Todavia, no Brasil, as temperaturas são amenas, não acarretando em problemas de congelamento do biocombustível.

Os metais (sódio, potássio, cálcio e magnésio) podem estar presentes como sólidos abrasivos ou como sabões metálicos solubilizados. Sólidos abrasivos podem contribuir para o desgaste do sistema de injeção, bomba de combustível, pistão e anel, bem como na formação de depósitos na câmara de combustão. Sabões têm pouco efeito referente ao desgaste, mas podem contribuir para o entupimento do filtro e formação de depósitos no motor. Altos níveis destes compostos também podem ser coletados em dispositivos de remoção de partículas no escapamento, pois geralmente não são removidos durante a regeneração passiva ou ativa, criando uma maior pressão de retorno e reduzindo o tempo de serviço anteriormente à manutenção.

O teor de água deve ser controlado, pois a presença da água compromete seriamente os componentes da injeção, provocando seu desgaste prematuro, além de combustão imperfeita. Permite também o aparecimento de bactérias, que vivem no meio aquoso, e se alimentam do combustível. A água surge em função de depósitos mal

vedados, condensações internas, presença de água oriunda de lavagens de tanques, dentre outros. A eliminação da água nos depósitos pode ser feita com certa facilidade, desde que haja uma sistemática rigorosa de se cuidar para a instalação dos depósitos com inclinação correta, boa vedação e drenagem periódica. A presença de água também facilita o surgimento de sedimentos, como ferrugem e borras, resultantes da solubilização de paredes de depósitos sujos e com processos evoluídos de oxidação interna. Estes sedimentos comprometem o sistema de filtragem e danificam os bicos injetores. O teste é feito centrifugando-se a amostra em mistura com solvente orgânico. No final, lê-se a camada de água e sedimentos presentes na parte inferior do tubo e a seguir calcula-se a percentagem de água e sedimentos em relação à amostra tomada.

A medição do resíduo de carbono estima a quantidade de resíduos gerados na queima do combustível. Apesar de não ser diretamente relacionada com os depósitos no motor, esta propriedade é considerada uma ótima aproximação. A presença de resíduos de glicerol, livre ou ligado a outros compostos (mono, di e triglicerídeos) é um dos principais motivos desta análise, pois este composto prejudica a atomização da mistura ar/combustível e favorece a formação de depósitos na câmara de combustão^{49,50}.

A análise de estabilidade à oxidação corresponde a outro fator importante nas características do biodiesel. Produtos de oxidação podem formar ácidos ou polímeros, que originam depósitos, provocam o entupimento dos filtros e avarias nos sistemas internos de armazenamento e transporte de combustível. Aditivos antioxidantes destinados a proteger as duplas ligações e retardar a formação destes ácidos e polímeros tendem a melhorar significativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel^{34,35}.

A corrosividade ao cobre indica o potencial de corrosão ocasionado pelo biodiesel, no que diz respeito às peças metálicas e confeccionadas em ligas de cobre, que se encontram presentes nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos, além das instalações de armazenamento. A corrosividade é, normalmente, associada à presença do enxofre elementar e gás sulfídrico. O vapor de água, que é um produto da combustão interna, pode associar-se com o gás sulfídrico para formar um líquido corrosivo consideravelmente forte, o ácido sulfúrico. Componentes internos, especialmente guias de válvulas, anéis de pistão e camisas, desgastam-se mais rapidamente se submetidos a ambientes corrosivos, sendo que a vida do motor como um todo acaba sendo encurtada. O teste é feito imergindo uma lâmina de cobre devidamente preparada numa amostra de produto mantida a 50 °C, por três horas. Decorrido esse

tempo, a lâmina é retirada, lavada e sua coloração é comparada com a lâmina padrão, o que permite que se defina o grau de corrosividade do óleo.

2.5. PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação de óleos e gorduras em alquil ésteres constitui-se atualmente no método mais comum para redução da viscosidade dos triglicerídeos a um patamar próximo ao do petrodiesel. Normalmente utiliza-se metanol ou outro álcool de baixo peso molecular, já que resultam em menores tempos de reação e maior estabilidade dos ésteres formados. Os catalisadores alcalinos levam a altas conversões em curtos tempos de reação, enquanto que os catalisadores ácidos, apesar de apresentarem uma reação mais lenta, levam a conversão completa dos triglicerídeos em ésteres⁷²⁻⁷⁴.

As principais variáveis a serem estudadas em um processo de transesterificação são: temperatura e tempo de reação, razão de álcool para óleo vegetal, quantidade de catalisador, tipo de óleo e catalisador utilizados.

A procura por métodos cada vez mais eficazes na produção de biodiesel tem levado ao estudo do uso de diversos óleos e gorduras como matéria-prima, diferentes tipos de alcoóis, bem como a mais variada gama de catalisadores, sejam eles homogêneos ou heterogêneos, ácidos, bases, lipases, argilas, resinas de troca iônica, sais e óxidos⁷²⁻⁷⁴. Apesar disso, as catálises homogêneas, básica e ácida, constituem-se nos processos mais aplicados industrialmente, por atingirem altas conversões e apresentarem baixos custos, enquanto que os processos heterogêneos, apesar de facilitarem a separação dos produtos e também sua purificação, continuam apresentando custos sensivelmente maiores que os processos homogêneos.

2.5.1. Catálise Básica

A catálise básica consiste na metodologia mais utilizada industrialmente para a síntese de biodiesel. Os catalisadores comumente utilizados são os hidróxidos de sódio e potássio, e carbonatos, devido à eficácia, disponibilidade e baixo custo. Como pode ser visualizado na Figura 2.1, primeiramente ocorre a formação do alcóxido, através da dissolução do catalisador no álcool. Na catálise alcalina a transesterificação ocorre de maneira mais rápida em comparação ácida, além de apresentar menores problemas

relacionados à corrosão de equipamentos. No entanto, resíduos alcalinos no biodiesel geram preocupação para os fabricantes de automóveis. A razão molar álcool/óleo utilizada varia de 1:1 até 6:1. No entanto, a razão 6:1 é mais usada por promover uma maior conversão e a quantidade mássica de catalisador varia entre 0,5 a 1%^{6,9,14}.

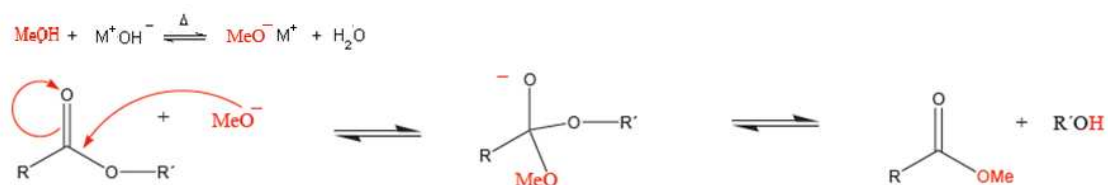


Figura 2.1: Mecanismo da catálise básica.

A temperatura reacional mais utilizada é de 60 °C, mas dependendo dos diferentes catalisadores, diferentes bases apresentam diferentes graus de conversão e, por esta razão, a temperatura pode variar de 25 a 120 °C.

A principal limitação deste processo é a possibilidade de formação de sabão como subproduto devido à presença de ácidos graxos livres, aumentando a viscosidade do meio e elevando os custos de separação dos produtos. Caso a quantidade de ácidos graxos livres for maior que 2% em massa, recomenda-se um tratamento antecipado via esterificação com álcool e ácido sulfúrico⁹.

A utilização de catalisadores heterogêneos fornece reciclabilidade aos sistemas catalíticos, mas o desempenho destes normalmente é inferior às bases comumente empregadas. Neste sentido, óxidos metálicos vêm sendo testados como catalisadores básicos sólidos para a transesterificação de óleos vegetais⁷⁵⁻⁷⁷.

2.5.2. Catálise Ácida

A catálise ácida vem sendo estudada com o intuito de minimizar os custos de produção, devido às exigências quanto à pureza das matérias-primas para as reações catalisadas por bases. Este tipo de reação proporciona elevadas conversões em ésteres, mas a reação é muito lenta ou necessita de temperaturas consideravelmente altas. Os catalisadores comumente utilizados são ácido sulfúrico, fosfórico e clorídrico, além de BF_3 e ácidos sulfônicos orgânicos^{7,72-74,77}, sendo que para a obtenção de grandes conversões é necessária a utilização de elevados volumes de álcool. O tipo de óleo,

assim como o tipo de álcool, são os mesmos utilizados na reação básica, com a vantagem de que os óleos não necessitam de reduzido teor de ácidos graxos livres. A desvantagem da catálise homogênea ácida é o uso de catalisadores agressivos.

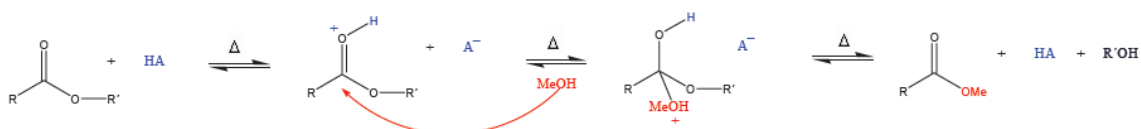


Figura 2.2: Mecanismo da catálise ácida.

As quantidades de catalisador normalmente são as mesmas que na catálise básica, mas alguns autores realizaram testes com maiores quantidades objetivando menores tempos de reação^{7,8}. A catálise ácida é uma forma importante para a produção de biodiesel, sendo adequada quando a amostra de óleo possuir uma quantidade relativamente elevada de ácidos graxos livres⁷⁸, promovendo a esterificação destes ácidos graxos e a transesterificação dos óleos e gorduras.

A utilização de catalisadores ácidos heterogêneos como aluminossilicatos, zeólitas e óxidos metálicos, permite simplificar os processos de separação e purificação dos produtos, bem como a diminuição dos problemas de corrosão ocasionados pelos catalisadores homogêneos⁷⁹⁻⁸².

2.5.3. Metodologia TDSP

Conforme discutido, a catálise básica leva a altas conversões em curtos tempos de reação, mas para isso necessita de produtos de elevada pureza. A catálise ácida contorna a questão da pureza, mas requer tempos de reação excessivamente elevados quando em comparação com a alcalina. Buscando contornar estes empecilhos, a metodologia TDSP¹ conjuga as duas catálises, sendo constituída por uma primeira etapa básica, seguida de uma etapa ácida de reação. Com isso, possíveis sabões formados na catálise alcalina são esterificados quando ocorre adição do ácido e os elevados tempos registrados para a catálise ácida não são necessários, pois a maior parte das moléculas dos triglicerídeos já se encontra quebrada devido ao ataque realizado na primeira etapa da reação.

2.6. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

Para obter-se um produto de qualidade, somente as altas conversões obtidas com o processo proposto não são suficientes. O tratamento adequado do biodiesel produzido faz-se necessário para obtenção de um produto puro e em concordância com os padrões impostos por normas desenvolvidas ao redor do mundo, como ASTM (Estados Unidos), EN ISO (União Européia) e ABNT (Brasil). Para tanto, foram estudados três tipos de tratamento diferentes: lavagem com água, adsorção com Celite[®] e adsorção com cinza de casca de arroz. A lavagem é o procedimento comumente utilizado na purificação do biodiesel e sua eficiência foi comparada com a purificação através dos dois adsorventes, e também com relação ao produto não purificado. A Celite[®] é uma terra diatomácea, mineral originário de esqueletos de algas que se formaram há milhares de anos no fundo de lagos e oceanos. Pode ser natural, calcinado ou fluxo-calcinado. É um filtrante com garantia de qualidade, pois mantém constantes suas características principais, como taxa de filtração e granulometria, além de ser um produto totalmente inerte e de alta pureza, não contendo impurezas ou contaminantes como ferro, arsênio e metais pesados. Devido às suas características de porosidade e formato de partículas, permite boa retenção de sólidos, sendo utilizado também como adsorvente^{83,84}. As cinzas de casca de arroz (CCA) surgem como um resíduo da indústria de arroz com alto teor de sílica (superior a 92%, na forma de SiO₂) e elevada porosidade⁸⁵⁻⁹⁰, o que justifica a sua utilização com adsorvente.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente, foram realizadas diversas transesterificações segundo a metodologia TDSP¹, processo desenvolvido e dominado pelos membros do laboratório. Nestes testes, foi sintetizado biodiesel a partir de diversos tipos de óleos vegetais (soja, canola, linhaça, oliva e girassol) e gordura animal (sebo bovino e banha de porco). A análise preliminar dos produtos obtidos permitiu verificar que o processo a ser utilizado é o mesmo, independente da matéria-prima a ser utilizada, levando a resultados muito próximos, sendo que as diferenças observadas residem nas diferenças inerentes à estrutura das cadeias dos ácidos graxos utilizados, principalmente quanto à presença e número de insaturações. Cabe salientar que a única diferença entre procedimentos é a necessidade de pré-aquecimento da gordura animal, para que esta deixe de ter aspecto sólido, promovendo assim, a dissolução do álcool a ser utilizado na reação de transesterificação.

Conforme descrito anteriormente, após os resultados obtidos a partir destas sínteses preliminares, foram definidos os materiais a serem estudados: óleo de soja, óleo de linhaça e óleos e gorduras residuais. Os baixos preços do óleo de soja frente aos outros óleos crus e sua grande oferta no mercado brasileiro³² motivaram o estudo deste material para a produção de biodiesel. O óleo de linhaça foi selecionado por seu histórico de utilização no laboratório, juntamente com os óleos de oliva e girassol, devido ao seu considerável número de insaturações, o que o torna passível de utilização como combustível, mas também com grande potencial de ser empregado como matéria-prima em outros processos, como a polimerização, resultando em produtos de alto valor agregado^{25-27,58,59}. Já os OGRs foram selecionados devido aos aspectos ambientais, relacionados com a necessidade de propor um destino adequado a este poluidor de mananciais hídricos, utilizando-os para sintetizar o biodiesel, um produto que se apresenta conjugando interesses ambientais e econômicos^{30,31}.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

A composição média em ácidos graxos dos três óleos utilizados neste estudo é apresentada na Tabela 3.1. Para o caso do óleo de linhaça, esta composição foi obtida através de dados contidos em estudos científicos^{91,92}. A composição média do óleo de

soja comercializado no Brasil é estipulada segundo portaria do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária⁹³. A composição do óleo residual de fritura pode variar drasticamente dependendo dos procedimentos realizados durante seu uso e de quais são os óleos de origem. Neste caso, o óleo utilizado provém do restaurante universitário da UFRGS e seu precursor é o óleo de soja. A composição de diferentes tipos de óleos residuais é apresentada em outro trabalho⁶⁷, o qual leva em consideração o tipo de óleo precursor. Normalmente, os óleos e gorduras residuais a serem utilizados em processos de transesterificação para produção de biodiesel necessitam de um tratamento prévio que inclui etapas como filtração, neutralização, lavagem e secagem. Será demonstrado na discussão dos resultados que o processo desenvolvido requer somente uma etapa prévia de filtração para alcançar rendimentos satisfatórios e resultados de qualidade quanto ao biodiesel produzido.

Tabela 3.1: Composição em ácidos graxos (% mássica) dos óleos utilizados.

Ácido Graxo (NC:ND)	Óleo de linhaça ^{91,92}	Óleo de soja ⁹³	Óleo de fritura ⁶⁷
Ácido Palmítico (16:0)	4,5-6	9-14,5	5-14,5
Ácido Esteárico (18:0)	3-5	2,5-5	1,5-6
Ácido Oleico (18:1)	18-23	18-34	53-66
Ácido Linoleico (18:2)	14-18	45-60	15-21
Ácido Linolênico (18:3)	50-65	3,5-8	4-9

Onde: NC: número de carbonos.

ND: número de ligações duplas.

Os óleos utilizados foram: óleo de soja comercial, óleo de linhaça refinado e óleo residual de fritura (Restaurante Universitário, Unidade Campus do Vale, UFRGS). Para realização das reações, o álcool empregado foi metanol (CH₃OH, 99% PA-ACS) e os catalisadores hidróxido de potássio (KOH, 85%) e ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95-98% PA). Clorofórmio deuterado (99,8% D) foi utilizado como solvente nos estudos subsequentes de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN).

3.2. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento a ser realizado consiste na otimização da metodologia TDSP¹. Para isso, foram realizados diversos testes, reações e estudos sobre os processos necessários para obtenção de um produto puro e com baixo custo de produção. Com o intuito de reduzir etapas e gastos de materiais, sem que ocorresse prejuízo na qualidade final do biodiesel sintetizado, foram realizadas inúmeras reações variando-se as

quantidades utilizadas de reagentes, as temperaturas e tempos de reação e os processos necessários para separação e purificação dos produtos, definindo-se, assim, os passos a serem seguidos para a síntese do biodiesel. Primeiramente prepara-se uma solução de hidróxido de potássio (2,1 g) em metanol (80 mL), sob agitação e aquecimento (40 °C), o que promove a formação do catalisador básico (CH_3O^-). Esta mistura é adicionada ao óleo (200 mL), o qual foi previamente aquecido na faixa de 60-65 °C, e o sistema permanece sob agitação e refluxo durante 1 h nesta mesma faixa de temperatura. A razão molar álcool/óleo/catalisador correspondente é de 10:1:0,176. Depois de decorrido este tempo, o sistema é resfriado a temperatura ambiente (25 °C) e observa-se a formação de duas fases. Separa-se o glicerol localizado na fase inferior, o qual encontra-se solubilizado em grande parte do metanol em excesso. Após isto, a fase superior, formada por biodiesel, óleo não reagido (triglicerídeos), di e monoglicerídeos, além de uma pequena parcela do álcool em excesso, é novamente aquecida a 60-65 °C para a realização da catálise ácida. Adicionam-se 3,0 mL de ácido sulfúrico (P.A., 18,77 mol/L) e 120 mL de metanol ao balão de reação, mantendo-se aquecimento e agitação constantes. Somando-se o álcool residual da 1ª etapa que não foi removido ao adicionado no início da catálise ácida, e considerando-se que parte do óleo ainda não reagiu ou reagiu parcialmente, a razão molar álcool/óleo/catalisador é de aproximadamente 20:1:0,5. Após 1 h e 30 min de reação resfria-se o sistema até 25 °C e observa-se uma nova separação em duas fases distintas, ésteres metílicos e glicerol, sendo que o álcool residual encontra-se em ambas as porções.

A fase superior onde se encontra o produto de interesse (biodiesel) é submetida a evaporação para remoção do álcool residual e lavada com água para eliminação de traços de metanol e outras impurezas. Adiciona-se sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para secagem do produto, deixando em repouso por 6 h. Filtra-se o sistema para remoção do sal hidratado e tem-se o biodiesel. A fase inferior é composta por uma pequena quantidade de glicerol formada na segunda etapa da reação e pela maior parte do excesso de metanol. Após a decantação, o metanol é recuperado desta fase por evaporação e estocado a fim de ser utilizado em futuras sínteses.

3.2.1. Testes Preliminares

Os primeiros testes propostos para promoção de aplicabilidade comercial ao processo proposto consistiram na substituição da secagem com sulfato de sódio anidro,

a qual demanda elevados tempos de contato e um reagente de valor considerável, por evaporação sob vácuo e aquecimento, similarmente aos procedimentos utilizados industrialmente para remoção de água, como a utilização de evaporadores de múltiplo efeito, vasos tipo flash e fluxo do biodiesel em uma coluna aquecida e recheada com anéis de aço inoxidável (ou outro metal que não prejudique a qualidade do produto). A etapa de decantação do glicerol entre a catálise básica e ácida foi eliminada e não foi observada variação na conversão dos produtos obtidos, reduzindo-se consideravelmente o tempo total de reação, pois não há a necessidade de resfriar o sistema, aguardar a separação das fases e reaquecer a fase superior para realização da catálise ácida. Portanto, passou-se a adicionar o ácido sulfúrico logo após ser transcorrido o tempo de reação da catálise básica. Além disso, esta não separação evita a retirada de grande parte do metanol do sistema, pois este seria removido com o glicerol da fase inferior, permitindo que, para realização da segunda etapa da reação fosse adicionada uma quantidade inferior de álcool.

Testou-se também a possibilidade de evaporação do álcool em excesso logo depois de findada a catálise ácida, a fim de aproveitar a mistura reacional em alta temperatura, evitando-se assim a elevada perda de calor pelo resfriamento do sistema para separação das fases e o posterior aquecimento dos dois produtos da reação (biodiesel e glicerol) para remoção do álcool. No entanto, a conversão do processo apresentou um leve decréscimo em escala laboratorial, perda que pode ser maior em escala industrial, pois com a remoção do excesso de álcool logo após a reação, restará somente biodiesel e glicerina no meio, permitindo que ocorra a reação no sentido inverso, resultando em pequena formação de triglicerídeos, conforme podemos observar na Figura 3.1, que descreve simplifcadamente o processo de transesterificação de óleos e gorduras em álcool.

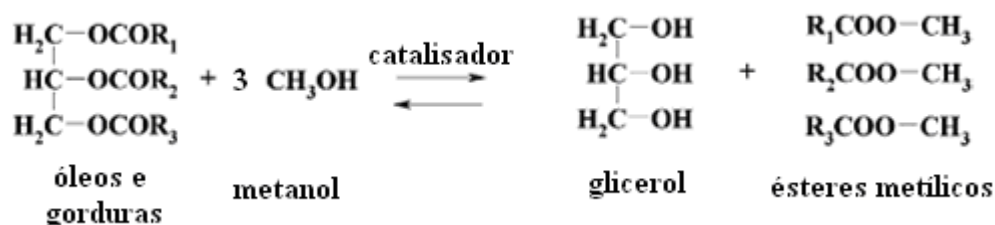


Figura 3.1: Esquema simplificado de uma reação de transesterificação.

Portanto, a separação imediata dos produtos biodiesel e glicerina evita que a reação inversa ocorra. Além destes, uma série de testes foi realizada variando-se a

quantidade de metanol, de catalisador (KOH e H₂SO₄), a temperatura do meio e o tempo de reação nas duas etapas da reação, totalizando oito diferentes estudos do comportamento da reação de transesterificação com as diferentes condições do meio reacional. A Tabela 3.2 sumariza as condições de reação utilizadas em cada um dos estudos, demonstrando os valores utilizados para os parâmetros mantidos constantes e as faixas de variação aplicadas para cada parâmetro, individualmente.

Tabela 3.2: Parâmetros estudados para definição das condições de reação.

Parâmetro estudado	Etapa básica (1ª etapa)				Etapa ácida (2ª etapa)				Faixa de variação
	Metanol	KOH	T (°C)	t (h)	Metanol	H ₂ SO ₄	T (°C)	t (h)	
Metanol (1ª)	Variável	0,25:1	65	1	20:1	0,30:1	65	1,5	(6-20):1
Cat. básico	10:1	Variável	65	1	20:1	0,20:1	65	1,5	(0,05-0,28):1
Temp. (1ª)	10:1	0,094:1	Variável	1	13:1	0,194:1	65	1,5	25-65 °C
Tempo (1ª)	10:1	0,094:1	65	Variável	10:1	0,194:1	65	1	2-60 min
Metanol (2ª)	10:1	0,094:1	65	1	Variável	0,20:1	65	1,5	(8-27):1
Cat. ácido	10:1	0,094:1	65	1	20:1	Variável	65	1,5	(0,09-0,50):1
Temp. (2ª)	10:1	0,094:1	65	1	13:1	0,194:1	Variável	1,5	25-65 °C
Tempo (2ª)	10:1	0,094:1	65	0,5	13:1	0,194:1	65	Variável	15-120 min

Onde: As quantidades de metanol e de catalisadores (KOH e H₂SO₄) estão expressas em razão molar com relação ao óleo.

Cat. corresponde a Catalisador e Temp. a Temperatura.

Na discussão dos resultados serão apresentados os gráficos correspondentes a conversão da reação para os diferentes casos estudados. Após este estudo variando-se inúmeras condições do meio reacional, ficou definida a nova metodologia para síntese do biodiesel.

3.2.2. Síntese do Biodiesel

O procedimento utilizado na síntese foi o mesmo para todos os óleos, baseado no processo anteriormente descrito. Para a primeira etapa da reação (catálise básica), modificou-se a quantidade de hidróxido de potássio, reduzida para 1,1 g, mantendo-se as quantidades de óleo e álcool constantes, resultando em uma razão molar álcool/óleo/catalisador de 10:1:0,094. Reduziu-se também o tempo de reação para 30 min. Com a eliminação da etapa de decantação entre catálises, partiu-se diretamente para a adição de 1,0 mL de ácido sulfúrico (P.A., 18,77 mol/L) e 40 mL de metanol, resultando em uma razão molar álcool/óleo/catalisador de 15:1:0,194. O tempo da reação ácida também foi reduzido para 1 h. Em seguida, o sistema é resfriado até a

temperatura ambiente (25 °C) e observa-se a separação em duas fases distintas, ésteres metílicos e glicerol, sendo que o álcool residual encontra-se em ambas porções.

A fase superior consiste em biodiesel, óleo não reagido (triglicerídeos), di e monoglicerídeos, além de uma pequena parcela do álcool adicionado em excesso para garantir o deslocamento do equilíbrio da reação para os produtos. A fase inferior é composta pelo glicerol e a grande parte do excesso de metanol, bem como outros produtos secundários. Após a decantação, o metanol é removido de ambas as fases por evaporação sob vácuo e aquecimento. O álcool recuperado é estocado a fim de ser utilizado em futuras sínteses. Os produtos são filtrados para remoção dos sais formados durante o processo (K_2SO_4) e outras impurezas sólidas. Como as quantidades de catalisadores utilizados foram reduzidas com relação ao processo inicialmente adotado¹, a formação de sal também diminuiu. A idéia inicial era remover a etapa de lavagem dos produtos obtidos, objetivando a redução da quantidade de resíduos gerados. Para tal, testaram-se diferentes processos de purificação para que os produtos sintetizados atendessem as especificações estipuladas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), comparando-os com o produto não purificado. Foram estudados três possíveis métodos de purificação do biodiesel produzido. Além da lavagem com água, processo amplamente utilizado industrialmente no tratamento do biodiesel, foram estudados os resultados referentes aos tratamentos pela adsorção com Celite[®] e com cinzas de casca de arroz (CCA).

A transesterificação do óleo de fritura seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente. A única diferença reside no fato de que este óleo sofreu uma etapa prévia de filtração, a fim de remover as partículas sólidas resultantes do processo de fritura. A neutralização do óleo de fritura, comumente realizada via subseqüentes lavagens ácidas e básicas não são necessárias, pois os produtos de saponificação que possam ser formados na etapa básica do processo de transesterificação (primeira etapa) transformam-se em biodiesel durante a catálise ácida (segunda etapa). Ressalta-se também que esta saponificação é prevenida, pois a quantidade de base adicionada é reduzida e previamente dissolvida no álcool.

3.2.3. Purificação do Biodiesel

O processo de lavagem realizado consistiu em duas lavagens consecutivas do biodiesel produzido com porções de água destilada equivalentes a 50% em volume de

produto. Após cada lavagem, a água foi separada por decantação e após a separação decorrente da segunda lavagem, o biodiesel foi submetido à evaporação sob aquecimento, agitação e vácuo, a fim de eliminar possíveis resíduos de água. Cada um dos processos de adsorção foi feito adicionando-se uma quantidade de 2,5% de Celite® e 5% de CCA (% em massa) a diferentes alíquotas do biodiesel produzido a partir do óleo de fritura, deixando os adsorventes em contato durante 20 min a temperatura ambiente, agitando-se a mistura no início do processo e na metade deste intervalo de tempo. Após, o biodiesel foi submetido a uma etapa de filtração para remoção dos adsorventes. Os produtos resultantes dos três processos de purificação, juntamente com o produto não tratado, tiveram sua pureza e qualidade avaliadas segundo dezesseis parâmetros estabelecidos pela ANP.

3.2.4. Caracterização do Biodiesel Produzido

Os óleos utilizados neste estudo e seus respectivos produtos obtidos a partir do processo proposto foram caracterizados utilizando-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (Varian – INOVA 300, 300 MHz), em soluções de clorofórmio deuterado (99,8% D). A espectroscopia de ¹H-RMN foi empregada para obtenção dos graus de conversão da reação de transesterificação, bem como o rendimento do processo como um todo. Além disso, foi realizada uma série de análises físico-químicas dos diferentes tipos de biodiesel obtidos: aspecto, densidade, ponto de fulgor, enxofre total, viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa, ponto de fluidez, teor de sódio e potássio, teor de cálcio e magnésio, teor de água, resíduo de carbono, estabilidade à oxidação e corrosividade ao cobre.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. GRAU DE CONVERSÃO E RENDIMENTO DO PROCESSO

O grau de conversão dos óleos utilizados em biodiesel foi obtido através da interpretação de espectros obtidos via $^1\text{H-RMN}$, técnica que surge como um procedimento preciso, rápido e simples, como alternativa às análises cromatográficas, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) e Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography – GC), as quais requerem trabalhosa purificação e preparação prévia da amostra. Na análise por $^1\text{H-RMN}$, as informações de todos os componentes da mistura situam-se em um único espectro, sem a necessidade de derivatizar ou o risco de destruição da amostra⁹⁴⁻⁹⁷.

Na sequência são apresentados os espectros referentes aos óleos utilizados e seus respectivos biodieseis, sintetizados conforme o procedimento descrito no item 3.2.2. A Figura 4.1 apresenta o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do óleo residual de fritura utilizado neste trabalho e seu respectivo biodiesel está na figura. 4.2. As Figuras 4.3 e 4.4 correspondem ao óleo de soja e seu biodiesel e, finalmente, as Figuras 4.5 e 4.6 apresentam o caso do óleo de linhaça e o biodiesel derivado deste.

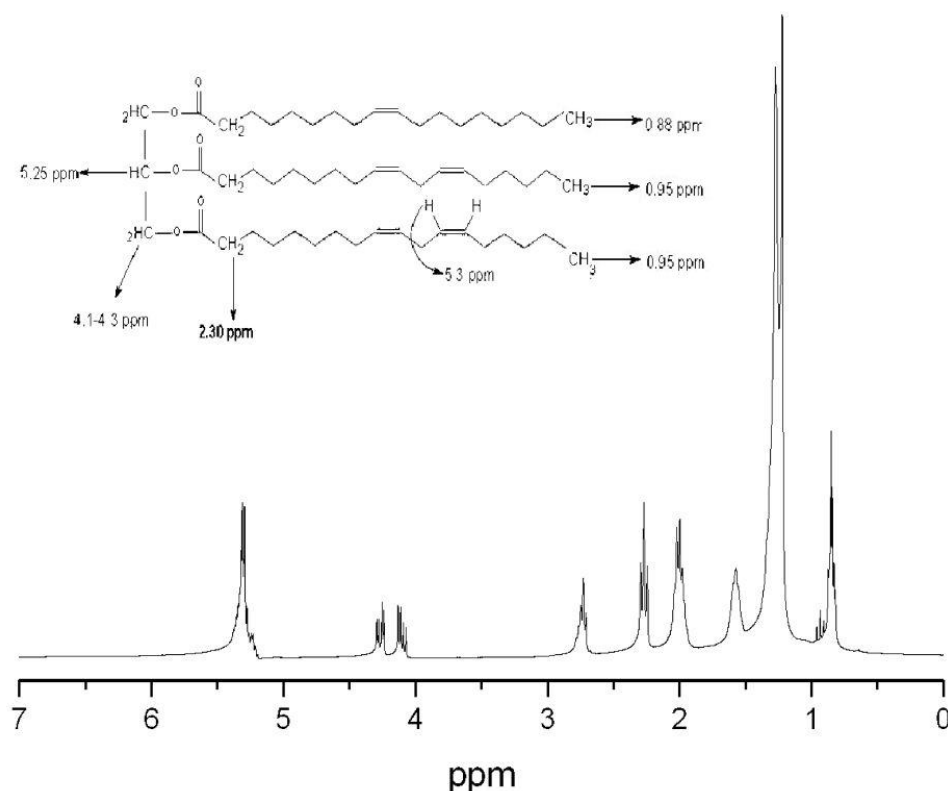


Figura 4.1: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do óleo residual de fritura.

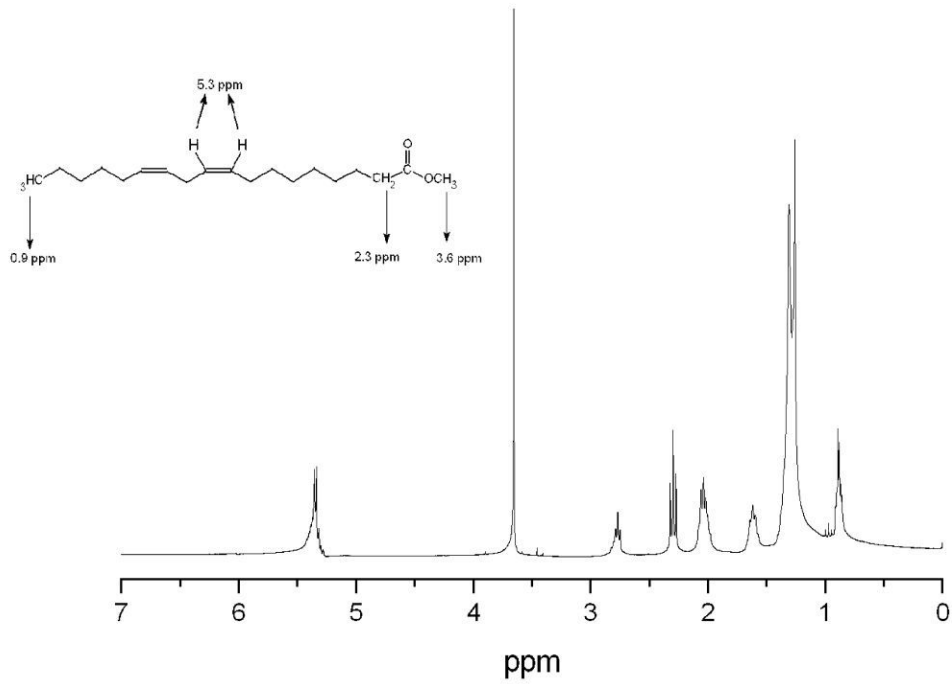


Figura 4.2: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo residual de fritura.

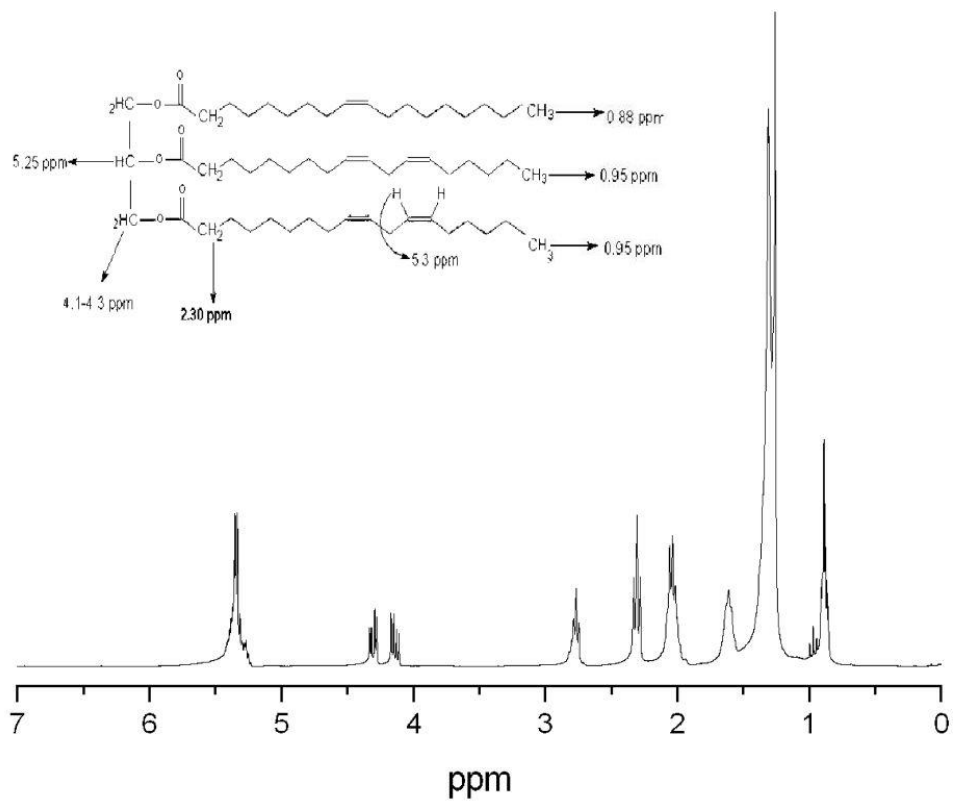


Figura 4.3: Espectro de ^1H -RMN do óleo de soja.

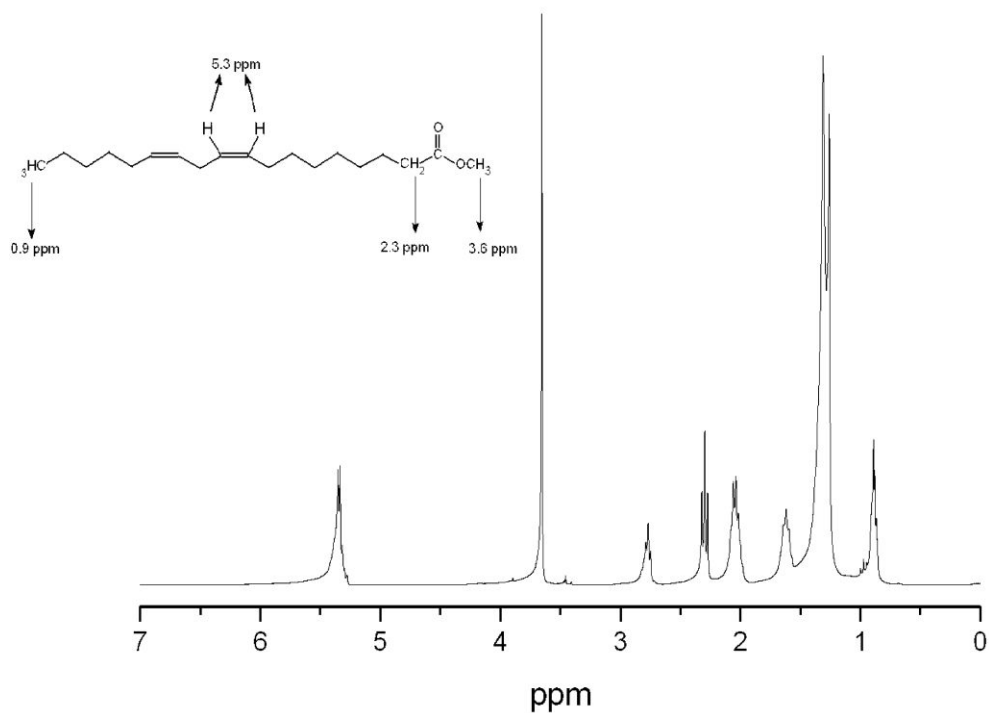


Figura 4.4: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo de soja.

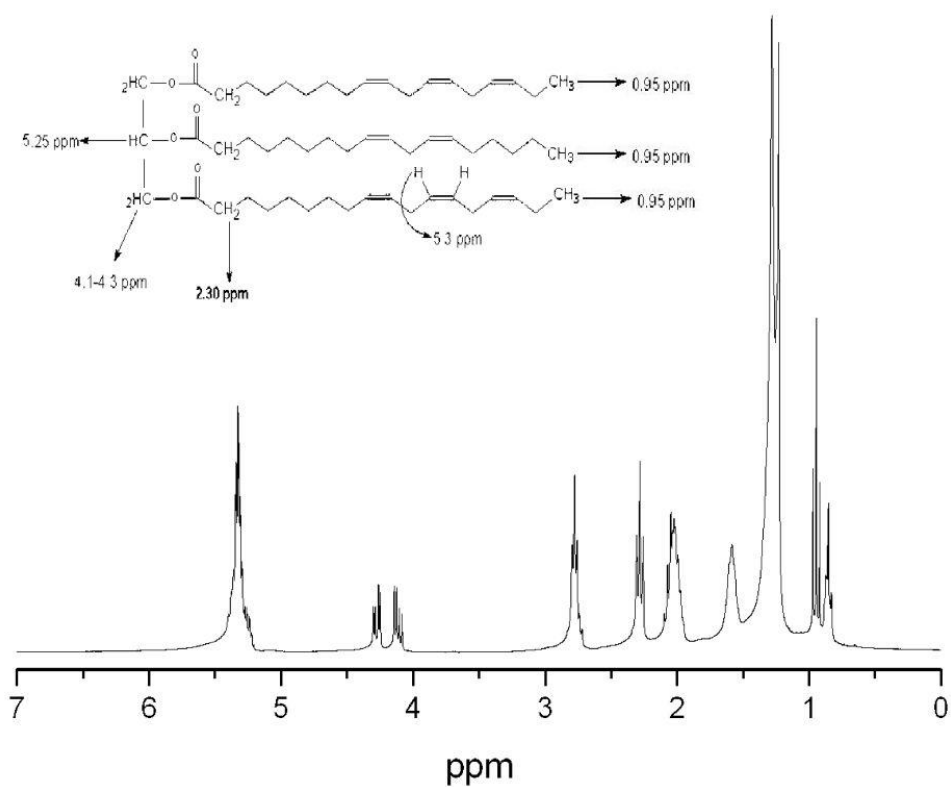


Figura 4.5: Espectro de ^1H -RMN do óleo de linhaça.

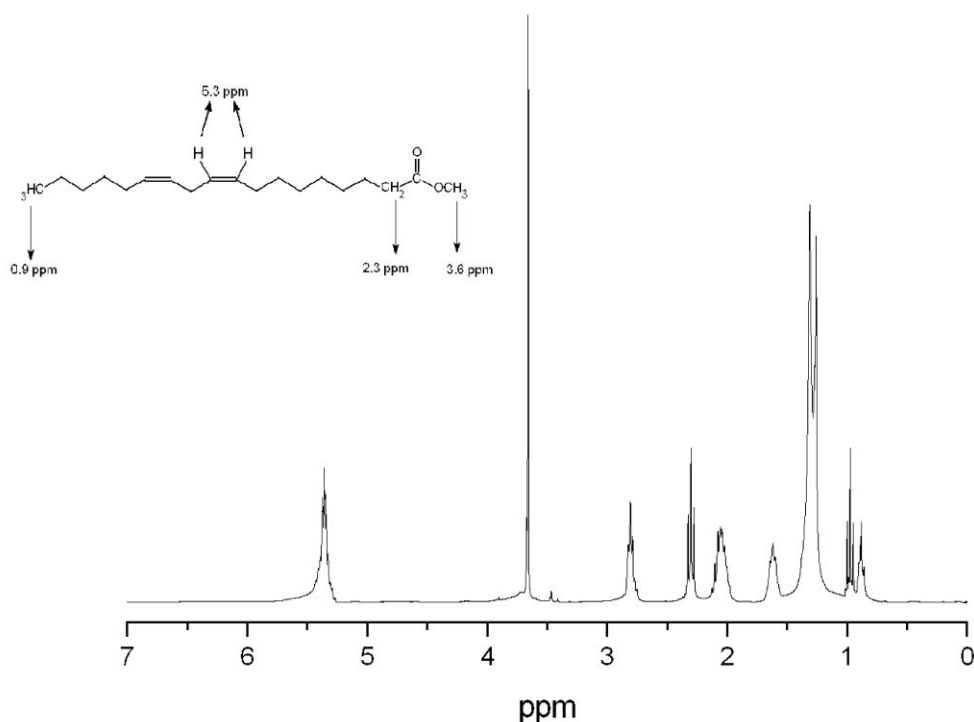


Figura 4.6: Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico de óleo de linhaça.

Para avaliar a quantidade residual de tri, di e monoglicerídeos nos ésteres metílicos produzidos, utilizaram-se os hidrogênios da sequência glicerídica ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$), os quais estão localizados nos espectros acima na faixa entre 4,1 e 4,3 ppm, correspondendo a quatro hidrogênios, pois o hidrogênio do grupo metino ($-\text{CH}-$) está localizado em 5,2 ppm, juntamente com os sinais correspondentes aos hidrogênios das ligações duplas⁹⁸. A primeira etapa consiste em avaliar a quantidade residual de tri, di e monoglicerídeos. Como pode ser visualizado nas Figuras 4.2, 4.4 e 4.6, correspondentes aos biodieseis produzidos, não há detecção de resíduos de tri, di e monoglicerídeos, em consequência do total desaparecimento dos sinais na faixa de 4,1-4,3 ppm. Salienta-se que mono e diglicerídeos, produtos intermediários formados durante a reação de transesterificação, exibem sinais de seus hidrogênios da sequência glicerídica na mesma região que os hidrogênios da sequência glicerídica dos triglicerídeos da matéria-prima. Caso houvesse resíduos destes três compostos, os mesmos apareceriam somados nesta região, trabalhando-se com um limite de detecção de 3% para um equipamento de RMN operando a 300 MHz, evidenciando o fato de que a reação não teria sido completa, fato não observado nos produtos obtidos. A próxima etapa consiste em avaliar a conversão do processo em ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel metílico), pois outros produtos secundários podem ser formados durante o processo. O aparecimento de um

intenso sinal em 3,6 ppm indica a formação dos ésteres metílicos, uma vez que este pico está na região dos hidrogênios do grupo éster metílico (-OCH₃).

Para o cálculo da conversão em ésteres metílicos (C_{ME}) é utilizado como base o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno adjacente a carbonila do éster (α -CH₂), o qual corresponde a dois hidrogênios e surge isoladamente em 2,3 ppm, sem somar-se a sinais de outros hidrogênios do biodiesel produzido e de outros produtos intermediários da reação. A escolha deste sinal deve-se também ao fato deste grupo estar presente em todas as moléculas derivadas de triglicerídeos, as quais incluem o óleo não reagido, di e monoglicerídeos, sabões e quaisquer outras espécies de longa cadeia carbônica que possam ser formadas durante o processo. Portanto, mesmo que a soma de resíduos de mono, di e triglicerídeos seja menor que 3%, estes aparecerão somados ao biodiesel no sinal do grupo α -CH₂, o que aumenta consideravelmente o limite de detecção do método empregado.

A equação 1 expressa a fórmula utilizada para o cálculo da conversão em ésteres metílicos, relacionando as integrais dos sinais de ¹H-RMN dos hidrogênios do grupo metoxila (OCH₃) e do grupo metileno adjacente à carbonila (α -CH₂).

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

Onde I_{ME} é o valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo éster metílico e $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila. Os fatores 3 e 2 são adicionados para correção das integrais conforme o número de hidrogênios correspondentes a cada sinal, sendo que o grupo éster metílico apresenta três hidrogênios (-OCH₃, 3.6 ppm) e o grupo metileno adjacente a carbonila apresenta dois hidrogênios (α -CH₂, 2.3 ppm).

O rendimento α (% mássica), do processo proposto foi calculado através da equação 4, que relaciona o número de mols de produto (biodiesel) obtido com o de reagente (óleo) utilizado (n_{BD}/n_{oil}) em comparação com o rendimento teórico, no qual 1 mol de óleo resulta em 3 mols de biodiesel, levando também em consideração o grau de conversão em ésteres metílicos (C_{ME}) obtidos a partir da técnica de ¹H-RMN. Para tanto, utilizou-se o volume inicial de óleo utilizado (V_{oil}), o volume final de biodiesel obtido

(V_{BD}) e as correspondentes densidades (ρ_{oil} , ρ_{BD}) para o cálculo da massa, conforme demonstrado na equação 2. De posse destes valores (m_{oil} , m_{BD}), calcularam-se os números de mols utilizados de óleo e obtidos de biodiesel (n_{oil} , n_{BD}), dividindo-se as massas pelas respectivas massas molares (M_{oil} , M_{BD}) (equação 3).

$$m_{oil} = V_{oil} \cdot \rho_{oil} ; m_{BD} = V_{BD} \cdot \rho_{BD} \quad (2)$$

$$n_{oil} = \frac{m_{oil}}{M_{oil}} ; n_{BD} = \frac{m_{BD}}{M_{BD}} \quad (3)$$

$$\alpha = 100 \left(\frac{n_{BD} / n_{oil}}{3 / 1} \right) C_{ME} \quad (4)$$

A equação 4 permite uma boa aproximação dos rendimentos obtidos com um reduzido erro. Para a obtenção das massas molares fez-se uso da composição média em ácidos graxos dos óleos utilizados e de seus respectivos produtos, apresentadas anteriormente na seção 3.1. A Tabela 4.1 sintetiza os valores obtidos de massa molar para os diferentes óleos e biodieseis.

Tabela 4.1: Massa molar dos óleos utilizados e dos biodieseis obtidos.

Material	Massa Molar (g/mol)
Óleo residual de fritura	874,4
Óleo de soja	871,1
Óleo de linhaça	872,6
Biodiesel do óleo de fritura	292,8
Biodiesel do óleo de soja	291,7
Biodiesel do óleo de linhaça	292,2

4.1.1. Conversão nos Testes Preliminares

A série de testes efetuada para definição das condições ótimas de reação resultou nos gráficos apresentados a seguir onde, em cada um deles, um parâmetro da reação é variado enquanto os outros são mantidos constantes, conforme apresentado anteriormente na Tabela 3.2. As conversões foram calculadas seguindo o procedimento descrito na seção anterior.

Primeiramente avaliou-se a influência da variação da quantidade de metanol na 1ª e na 2ª etapa da reação, resultando no gráfico da Figura 4.7.

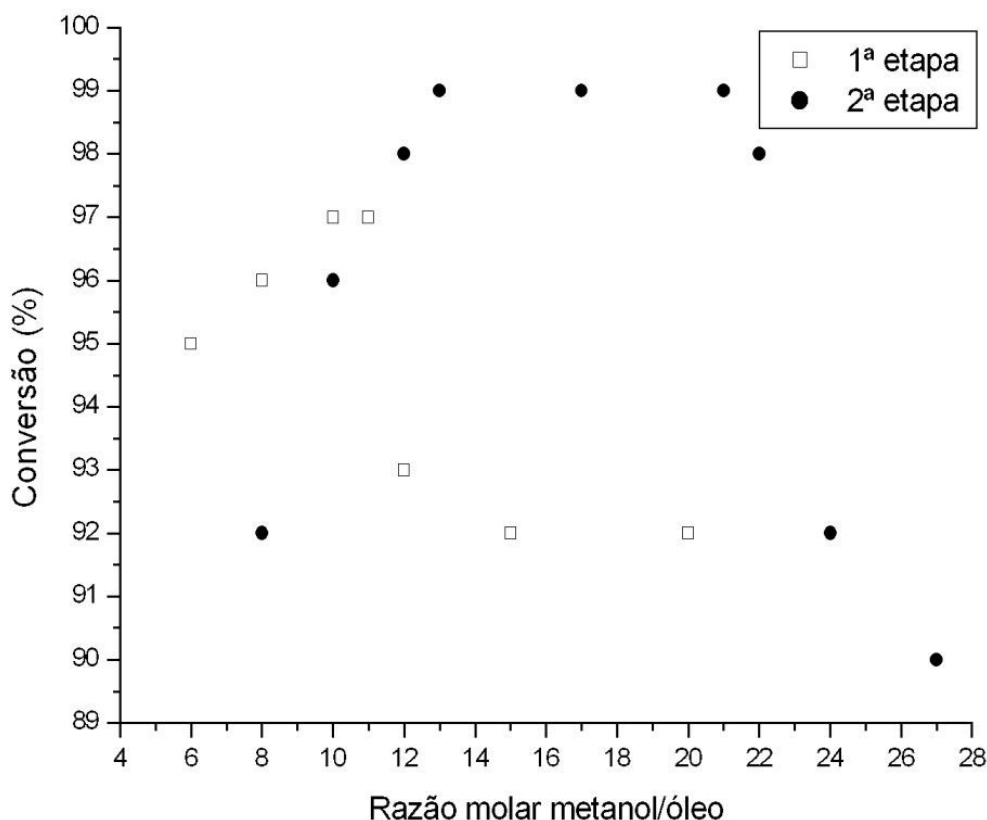


Figura 4.7: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se a quantidade de metanol em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.

Variando-se a quantidade de álcool na 1ª etapa de reação e mantendo-se demais parâmetros constantes, conforme definido anteriormente na Tabela 3.2, observam-se conversões muito próximas a 100% desde a razão molar álcool/óleo de 6:1 até 11:1. A partir da razão de 12:1 verifica-se uma diminuição da conversão, fato explicado por uma quantidade excessiva de metanol no meio, dificultando o ataque do óleo e seus intermediários pelo catalisador básico (CH_3O^-), pois ocorre uma diluição demasiada destes no álcool. Um comportamento similar é observado para a variação da quantidade de metanol na 2ª etapa a partir da razão molar álcool/óleo de 22:1. Nota-se também que para quantidades de metanol abaixo de 12:1 ocorre um decréscimo da conversão com a diminuição da razão de álcool.

A quantidade de catalisador adicionado em cada etapa foi o próximo parâmetro estudado. Inicialmente, variou-se a quantidade de KOH, catalisador da 1ª etapa da reação, verificando-se que para quantidades abaixo da razão molar de 0,09:1 (razão molar KOH/óleo) há uma queda considerável dos valores de conversão devido a baixa quantidade de catalisador no meio, conforme a Figura 4.8. Paralelamente, para razões

acima de 0,25:1 ocorre uma diminuição menos abrupta, explicada pelo favorecimento da reação de saponificação devido ao baixo pH originado quando há excesso de base. Esta queda é reduzida devido ao fato de ocorrer uma catálise ácida posteriormente, a qual esterifica a maior parte dos sabões possivelmente formados.

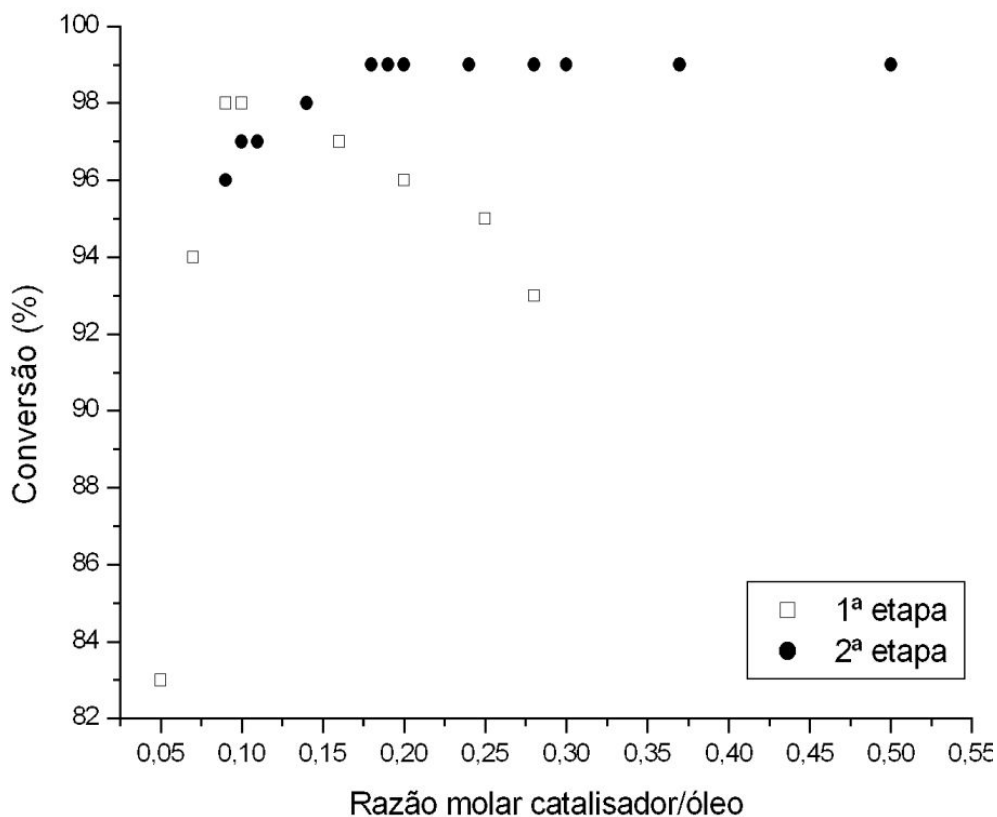


Figura 4.8: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se a quantidade de catalisador em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.

Para o H_2SO_4 , catalisador da 2ª etapa, registra-se uma redução na conversão para razões molares ácido/óleo abaixo de 0,15:1. Ao contrário do observado no caso da catálise básica, não foi registrado um limite superior de ácido sulfúrico, pois sua conversão mantém-se praticamente constante na faixa entre 0,19:1 e 0,50:1. Contudo, não se aconselha uma adição excessiva deste, pois isto acarretará em problemas no índice de acidez dos produtos obtidos, bem como no gasto desnecessário de reagentes.

A temperatura do meio reacional foi a próxima variável estudada e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.9. Em ambos os casos verifica-se uma queda na conversão com a diminuição da temperatura do meio, sendo que a catálise ácida é mais sensível ao abaixamento da temperatura de reação. Decidiu-se pela utilização de

temperaturas de reação próximas a 65 °C para as duas etapas, já que a faixa entre 60 e 65 °C demonstrou ser a mais eficiente para as condições de reação estipuladas.

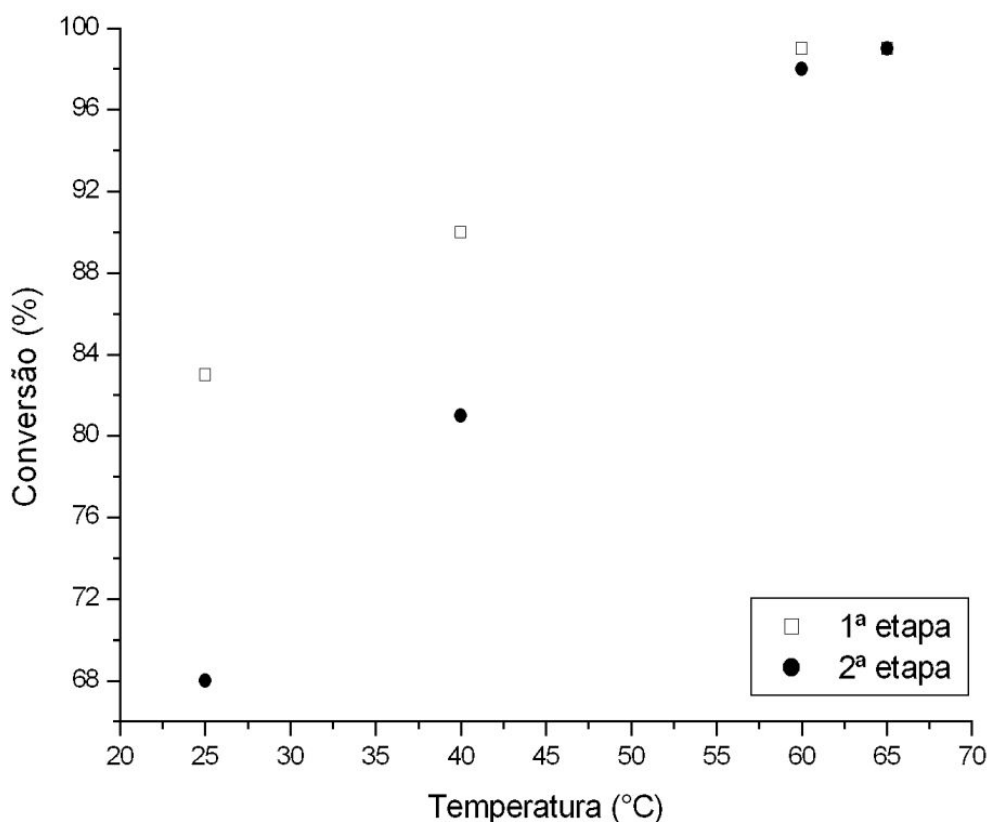


Figura 4.9: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se a temperatura do meio reacional em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.

O tempo de reação foi o derradeiro parâmetro avaliado. As diferentes conversões obtidas com a variação do tempo de reação em cada etapa podem ser visualizadas na Figura 4.10. Para a catálise básica, observou-se que tempos de reação abaixo dos 15 min resultam em decréscimo na conversão, sendo que para os tempos de 5 e 2 min estes valores encontram-se longe do mínimo satisfatório (96,5%, estabelecido pela ANP⁵). Acima dos 15 min de reação, a conversão manteve-se praticamente constante, sendo que tempos de reação na 1ª etapa entre 20 e 30 min são suficientes para que se atinjam os resultados exigidos, estimando-se uma margem de erro para a não utilização do tempo de 15 min. Devido a possibilidade de não homogeneidade da mistura nos reatores da planta piloto, optou-se pela utilização de 30 min como sendo o tempo de reação para a 1ª etapa de reação, apesar deste não ser o menor de tempo de conversão próxima ao máximo atingido.

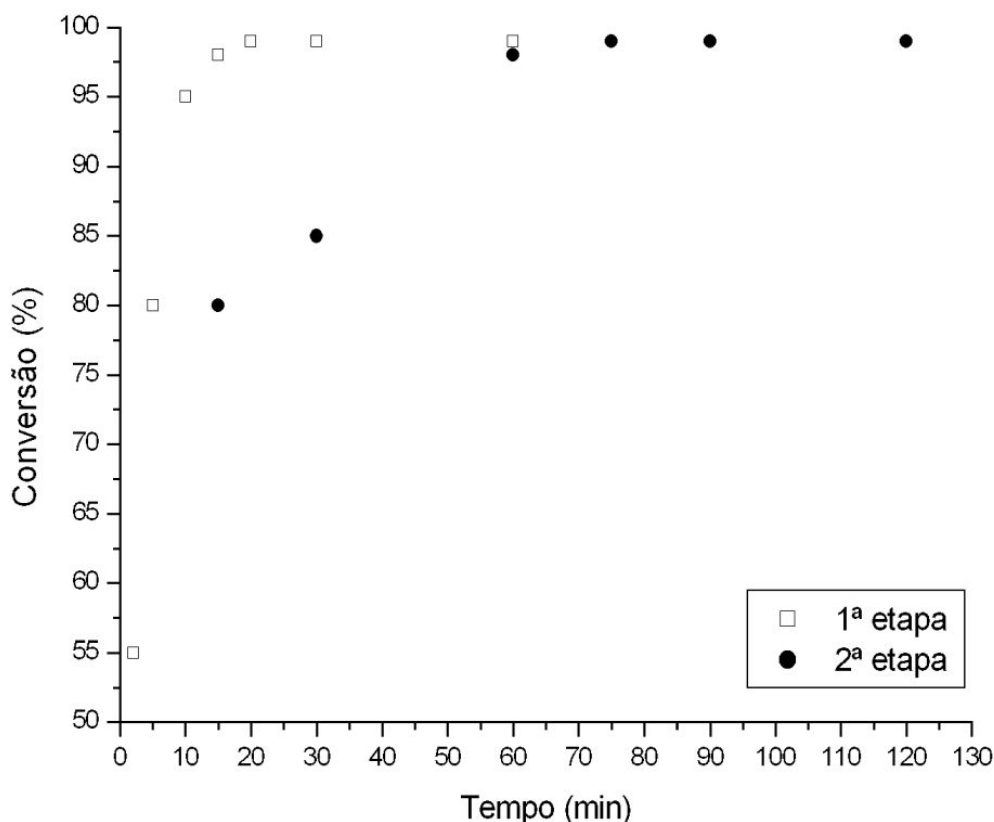


Figura 4.10: Conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, variando-se o tempo de reação em cada etapa individualmente e mantendo-se os demais parâmetros constantes, conforme Tabela 3.2.

Para a catálise ácida verifica-se que tempos de reação abaixo dos 60 min são insuficientes para a total conversão dos óleos em ésteres metílicos, enquanto que tempos de reação muito acima de 90 min demonstraram-se desnecessários, pois se alcançou a máxima conversão com apenas 1 h de catálise ácida.

A análise dos resultados obtidos nos gráficos acima apresentados (Figuras 4.7 a 4.10) levou à definição das condições de reação descritas detalhadamente no item 3.2.2.

4.1.2. Conversão e Rendimento do Biodiesel Produzido

Através dos dados apresentados na seção anterior foram definidas as etapas e as condições do meio reacional para produção de um biodiesel de qualidade e com minimização de custos, conforme procedimento descrito na seção 3.2.2. A utilização das integrais correspondentes aos sinais de $^1\text{H-RMN}$ dos óleos residual de fritura, de soja e de linhaça e seus respectivos biodieseis (Figuras 4.1 a 4.6) indica graus de conversão de óleo em ésteres metílicos de 97% para óleo residual de fritura e 99% para óleo de soja e óleo de linhaça. Apesar dos altos valores de conversão obtidos, os

rendimentos observados são significativamente inferiores. O rendimento médio, obtido através da equação 4, para cinco experimentos foi de: $\alpha_{\text{fritura}} 86\pm 5\%$, $\alpha_{\text{soja}} 91\pm 3\%$ e $\alpha_{\text{linhaça}} 92\pm 3\%$. Estes resultados demonstram claramente a elevada quantidade de impurezas presentes no óleo residual de fritura. Contudo, as modificações propostas ao processo TDSP resultaram em um procedimento capaz de produzir biodiesel com valores de rendimento consideráveis para todos os óleos, inclusive para OGRs.

4.2. ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Os diferentes tipos de biodiesel obtidos através do processo TDSP modificado foram caracterizados através de técnicas especificadas por normas internacionais, a fim de avaliar a qualidade dos produtos obtidos. Primeiramente foi feita a caracterização do biodiesel obtido a partir dos três óleos (residual de fritura, soja e linhaça) não submetidos a processos de tratamento após a separação dos produtos e evaporação do álcool residual. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados das análises do biodiesel não purificado.

Propriedade	Unidade	Biodiesel obtido a partir de			Limites (ANP 07/2008 ⁵)
		Óleo residual	Óleo de soja	Óleo de linhaça	
Aspecto	-	Límpido e com impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Densidade (20 °C)	kg/m ³	882	882	890	850-900
Ponto de fulgor	°C	81,5	69,5	99,5	Min: 100
Enxofre total	mg/kg	19,0	2,3	2,1	Max: 50
Viscosidade cinemática (40 °C)	mm ² /s	4,4	4,1	4,1	3,0-6,0
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-4	-5	-9	Max: 19
Ponto de névoa	°C	3	1	1	Anotar
Ponto de fluidez	°C	0	-3	-3	Anotar
Sódio	mg/kg	3,9	<0,6	<0,6	(Na + K)
Potássio	mg/kg	115,1	<0,4	<0,4	Max: 5
Cálcio	mg/kg	2,3	1,3	0,63	(Ca + Mg)
Magnésio	mg/kg	0,6	0,2	0,32	Max: 5
Teor de água	mg/kg	756	457	656	Max: 500
Resíduo de carbono	% massa	0,126	0,021	0,031	Max: 0,050
Estabilidade à oxidação (110 °C)	h	3,2	4,4	1,1	Min: 6
Corrosividade ao cobre (3h, 50 °C)	-	1a	1a	1a	Max: 1

Pode-se observar que, apesar de não ter sido realizado nenhum processo de purificação, grande parte dos resultados está em concordância com os limites

apresentados, o que confirma a eficiência do processo proposto. No entanto, algumas das análises realizadas demonstraram que o biodiesel produzido necessita de tratamento adicional a fim de se enquadrar à qualidade referida na resolução ANP 07/2008⁵, a qual apresenta os limites ASTM, EN ISO e ABNT estipulados para especificação do biodiesel, transcritos anteriormente na Tabela 2.1 e apresentados na última coluna da Tabela 4.2.

O biodiesel derivado do óleo de fritura não atende às especificações referentes a aspecto, ponto de fulgor, sódio e potássio, teor de água, resíduo de carbono e estabilidade à oxidação. No entanto, mesmo sem tratamento pós-reação, o biodiesel proveniente do óleo residual de fritura está em concordância em nove das dezesseis análises. O biodiesel derivado do óleo de soja não atende às especificações associadas ao ponto de fulgor e estabilidade à oxidação. Finalmente, o biodiesel derivado do óleo de linhaça não atende às especificações relacionadas com ponto de fulgor, teor de água e estabilidade à oxidação.

A análise dos resultados obtidos após todos os ensaios e testes permite apontar que os produtos sem tratamento não satisfazem as especificações. Uma avaliação aprofundada das análises com resultados insatisfatórios indica uma provável relação com a presença de água, metanol e resíduos sólidos nos produtos. A fim de melhorar essas características e alcançar valores aceitáveis de acordo com os padrões internacionais estudou-se a possibilidade de utilização de três diferentes processos de tratamento, conforme descrito no item 3.2.3: lavagem com água, adsorção com Celite[®] e adsorção com cinzas de casca de arroz. Devido ao fato de o biodiesel obtido a partir do óleo residual de fritura ter apresentado as maiores discrepâncias com relação às normas, os três processos de tratamento foram testados somente para este produto, sendo que o processo de purificação que apresentasse os melhores resultados seria também empregado no tratamento dos outros dois biodieseis, de óleo de soja e de óleo de linhaça. A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos nos dezesseis testes realizados com o biodiesel de OGRs tratado segundo os três processos propostos.

A avaliação dos resultados referentes aos três processos de tratamento, em comparação com os produtos não tratados, permite apontar que o produto sem tratamento não satisfaz as especificações, enquanto que o biodiesel submetido a lavagem atende todas as especificações, exceto a estabilidade à oxidação, que somente é corrigida após a aditivação com antioxidantes, ou então, através da hidrogenação de parte das ligações duplas. A lavagem demonstrou ser eficiente e barata, em comparação

com Celite[®], mas a CCA apresenta competitividade como alternativa de baixo custo e geradora de menor quantidade de resíduos. Portanto, a lavagem foi selecionada como sendo o processo de purificação a ser utilizado após a síntese do biodiesel, porém não é descartada a possibilidade de estudos futuros com CCA, a fim de aprimorar este processo de tratamento e possibilitar sua utilização, gerando assim, resultados satisfatórios conforme as normas e minimizando a geração de resíduos, bem como diminuindo os custos com a purificação dos produtos obtidos.

Tabela 4.3: Resultados das análises do biodiesel de óleo de fritura purificado.

Propriedade	Unidade	Tipo de pós-tratamento			Limites (ANP 07/2008 ⁵)
		Lavagem	Adsorção com Celite [®]	Adsorção com CCA	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Densidade (20 °C)	kg/m ³	883	881	880	850-900
Ponto de fulgor	°C	175,5	75,5	60,5	Min: 100
Enxofre total	mg/kg	9	4	1,9	Max: 50
Viscosidade cinemática (40 °C)	mm ² /s	4,9	4,5	4,1	3,0-6,0
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-6	-3	0	Max: 19
Ponto de névoa	°C	3	-5	12	Anotar
Ponto de fluidez	°C	-7	4	-1	Anotar
Sódio	mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2	(Na + K)
Potássio	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	Max: 5
Cálcio	mg/kg	0,90	0,77	0,67	(Ca + Mg)
Magnésio	mg/kg	<0,04	<0,04	<0,04	Max: 5
Teor de água	mg/kg	471	692	1474	Max: 500
Resíduo de carbono	% massa	0,02	0,01	0,01	Max: 0,050
Estabilidade à oxidação (110 °C)	h	5,7	4,3	5,7	Min: 6
Corrosividade ao cobre (3h, 50 °C)	-	1a	1a	1a	Max: 1

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos após análise dos três diferentes biodieseis submetidos ao processo de lavagem, realizado conforme descrito anteriormente (Item 3.2.3). Como pode ser visto, os valores das análises dos três biodieseis submetidos ao processo de lavagem estão completamente de acordo com a resolução da ANP. A única propriedade que não está de acordo com a norma é a estabilidade à oxidação, que está relacionada à ausência de antioxidantes. Os óleos de soja e de linhaça são conhecidos por apresentarem um alto grau de insaturações, o que também foi observado no óleo residual de fritura, já que este tem origem no óleo de soja. O biodiesel obtido possuiu um elevado número médio de ligações duplas por

molécula, sendo este valor superior a um em todos os casos (1,2 para o óleo residual de fritura; 1,4 para o óleo de soja e 1,9 para o óleo de linhaça, de acordo com os espectros de $^1\text{H-RMN}$). O elevado nível de insaturações resulta em alta reatividade e, conseqüentemente, baixa estabilidade à oxidação. Além disso, comparando-se as Tabelas 4.2 e 4.4 observa-se um aumento drástico do ponto de fulgor, fato relacionado a remoção de impurezas solúveis em água, como o metanol, que é o responsável pelos baixos valores de ponto de fulgor encontrados anteriormente à lavagem. A concentração de todos os metais (Na, K, Ca e Mg) presentes no biodiesel foi consideravelmente reduzida. Especificamente, uma diminuição drástica na concentração de potássio foi observada no biodiesel derivado do óleo de fritura. Além disso, os processos de lavagem e secagem reduzem o resíduo de carbono e o teor em água, resultando em valores que atendem a todos os padrões.

Tabela 4.4: Resultados das análises do biodiesel lavado.

Propriedade	Unidade	Biodiesel obtido a partir de			Limites (ANP 07/2008 ⁵)
		Óleo residual	Óleo de soja	Óleo de linhaça	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Densidade (20 °C)	kg/m ³	883	880	887	850-900
Ponto de fulgor	°C	175,5	169,0	163,0	Min: 100
Enxofre total	mg/kg	9,0	1,8	1,7	Max: 50
Viscosidade cinemática (40 °C)	mm ² /s	4,9	4,3	4,2	3,0-6,0
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-6	-8	-10	Max: 19
Ponto de névoa	°C	3	-2	-1	Anotar
Ponto de fluidez	°C	-7	-7	-5	Anotar
Sódio	mg/kg	<0,2	<0,1	<0,1	(Na + K)
Potássio	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	Max: 5
Cálcio	mg/kg	0,90	<0,1	<0,1	(Ca + Mg)
Magnésio	mg/kg	<0,04	<0,04	<0,04	Max: 5
Teor de água	mg/kg	471	408	417	Max: 500
Resíduo de carbono	% massa	0,020	0,012	0,018	Max: 0,050
Estabilidade à oxidação (110 °C)	h	5,7	5,8	3,4	Min: 6
Corrosividade ao cobre (3h, 50 °C)	-	1a	1a	1a	Max: 1

4.3. PROJETO DA PLANTA PILOTO

Após o desenvolvimento do procedimento descrito anteriormente, a caracterização dos produtos obtidos e a definição de todas as etapas necessárias para a obtenção de um produto de qualidade, passou-se para a etapa de *scale up* do processo,

considerando a utilização de diferentes tipos de óleos vegetais e metanol para a produção de biodiesel em modo contínuo ou em batelada.

A rentabilidade do processo está diretamente relacionada com a aplicabilidade comercial e conseqüente potencial de utilização dos produtos obtidos. A aplicabilidade comercial do biodiesel produzido na planta piloto, seja como combustível, seja como matéria-prima na síntese de outros compostos está diretamente relacionada com a possibilidade de aplicação industrial do processo proposto. A glicerina residual do processo é outro produto que apresenta grande valor comercial, necessitando ser adequadamente tratada para permitir sua posterior utilização.

Com os dados adquiridos das diversas sínteses realizadas, passou-se para a etapa do projeto da planta piloto, com capacidade prevista para produção diária de 72 L de biodiesel quando operando de modo contínuo e 50 L diários para operação em batelada, além da geração de 20 e 14 L diários de resíduo glicerinado (mistura da glicerina resultante do processo de transesterificação e de metanol não removido, devido a sua alta afinidade com a glicerina), respectivamente. Para chegar-se nestas capacidades, foi feito um estudo cuidadoso avaliando-se todas as etapas presentes em procedimentos típicos de produção industrial de biodiesel e também das informações obtidas através dos experimentos em bancada.

Para realização dos cálculos do projeto da planta a ser instalada no CECOM foram utilizados os dados provenientes das transesterificações realizadas em laboratório. Empregou-se como base para o projeto a quantidade de óleo vegetal utilizada para as reações de transesterificação. A partir das proporções molares utilizadas de álcool metílico e catalisadores, básico (KOH) e ácido (H_2SO_4), foram realizados os cálculos para projetar uma planta com capacidade de produção diária de 72 L de biodiesel, operando em regime contínuo e considerando uma jornada de trabalho de oito horas diárias. Considerando-se as mesmas 8 h diárias para um processo em batelada, o que possibilita a realização de três bateladas por dia, o projeto da planta permite a produção diária de 50 L de biodiesel.

O principal fator limitante para o projeto da planta piloto foi a área de instalação, a qual será nas dependências do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Óleos e Lubrificantes, no Instituto de Química da UFRGS. A planta foi projetada para ser dividida em módulos, a fim de facilitar o transporte da mesma para exposições, congressos e demonstrações, e também, eventuais manutenções. Com isso, a altura máxima proposta foi de 2,0 m, largura de 0,7 m e comprimento de 1,5 m para cada

módulo. Salienta-se que o projeto da planta piloto está vinculado ao Projeto 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).

O processo de produção proposto é de caráter contínuo. Sua diferença em relação a outros processos comerciais existentes reside na facilidade de obtenção dos equipamentos para a planta industrial. Com isso, não há necessidade de equipamentos caros e o custo da produção tem valor inferior. O processo em batelada também pode ser realizado, o qual pode ser conveniente em vista da escala produtiva e da qualidade da matéria-prima a ser tratada.

Em anexo, encontram-se o fluxograma do processo proposto para a planta piloto (Item 7.1), o layout da planta piloto (Item 7.2) e os layouts dos principais equipamentos (Item 7.3), acompanhados de breve descrição dos mesmos. Além disso, o Item 7.4 apresenta algumas fotos da construção da planta piloto.

O primeiro módulo corresponde à reação de transesterificação via catalisador básico. Nele estão localizados os tanques de armazenamento de óleo (T1) e da mistura entre metanol e catalisador alcalino (T2), além do reator onde ocorre a etapa básica da reação (R1). No segundo módulo acontece a etapa ácida do processo de transesterificação. Nele localizam-se os dois reatores contínuos (R2 e R4) das etapas básica e ácida, além do reator de mistura do produto da etapa alcalina com o metanol e o catalisador ácido (R3). Também temos o tanque de armazenamento da mistura álcool metílico e catalisador ácido (T3) e a serpentina onde ocorre o resfriamento dos produtos (C1) anteriormente ao decantador. No terceiro módulo ocorre a separação dos produtos da reação, biodiesel e glicerina, no decantador (D1). A fase superior, formada por biodiesel e pequena parte do metanol residual, é encaminhada ao trocador de calor (C2) para pré-aquecimento antes de entrar no evaporador (E1), onde passa por um elemento de evaporação, imerso em óleo térmico aquecido, para remoção do álcool. Os vapores do álcool chegam ao condensador (C3), passando para o estado líquido e sendo armazenados no tanque de álcool recuperado (T4). A fase inferior que sai do decantador corresponde ao glicerol e grande parte do metanol residual, sendo encaminhada diretamente para E1 e passando por dois elementos de evaporação. Os vapores do álcool metílico chegam a C3, condensam e seguem para T4. No quarto módulo estão localizados os tanques de armazenamento de biodiesel e glicerina (T5 e T6, respectivamente). A glicerina que sai do evaporador é encaminhada diretamente a T6. Já

o biodiesel é previamente filtrado (F1) para remoção dos sais gerados no processo de transesterificação (K_2SO_4), além de outras possíveis impurezas sólidas, sendo então encaminhado para T5. Os dois produtos necessitam ainda de um processo de purificação a ser realizado posteriormente, para eliminação do excesso de metanol e eventuais impurezas (sal resultante da neutralização, água, entre outros). Como ainda não havia definição entre lavagem ou adsorção, o módulo correspondente ao processo de purificação não foi apresentado no layout. Com a definição da utilização do processo de lavagem com água para realização da purificação deve-se adicionar um quinto módulo a fim de que o biodiesel seja adequadamente tratado para atingir as especificações da ANP. Salienta-se que caso sejam realizados testes com adsorventes, o cesto interno do sistema de filtração (F1) pode funcionar como suporte para as CCA, provável adsorvente a ser testado.

Os módulos são ligados entre si por chaves do tipo alavanca, facilitando sua desmontagem para deslocamento e a tubulação que liga os equipamentos é flangeada, o que permite sua fácil separação para o transporte da unidade e também a rápida substituição para testar-se uma diferente ordem de equipamentos na reação e no processo de tratamento, conferindo uma versatilidade considerável a planta piloto.

Os reatores (R1 e R3) são dotados de sistema de aquecimento realizado por resistências inseridas no fundo do mesmo, imersas em um banho com óleo térmico (XcelTherm 600[®]). Além disso, possuem um agitador localizado no centro, o qual garante a homogeneização da temperatura e também da composição do meio reacional. O rotor que realiza a agitação está localizado no topo do mesmo. Ao lado do rotor estão instalados condensadores do tipo refluxo, fazendo com que os vapores de metanol, oriundos do processo, sejam condensados e retornem ao reator.

O diâmetro de toda a tubulação utilizada é de meia polegada ($1/2''$), mesmo diâmetro dos dois reatores contínuos (R2 e R4), sendo o básico (R2) de extensão igual a 100 m e o ácido (R4) de 290 m. Ambos apresentam formato de serpentina, sendo uma externa e interna, a fim de aproveitar ao máximo o espaço sobre o módulo. Para manutenção da temperatura no interior dos tubos, os mesmos serão revestidos por uma camada de material isolante térmico (poliuretana). Os tanques de álcool e catalisador (T2 e T3) são dotados de sistema de agitação, que promove a homogeneização do catalisador (KOH ou H_2SO_4) no álcool, evitando assim, gradientes de concentração de catalisador.

Inicialmente, o sistema de evaporação era constituído por pratos, mas em testes preliminares verificou-se que o aquecimento destes era ineficaz, resultado do pequeno contato entre os mesmos e as paredes aquecidas, bem como da composição dos mesmos, pois o aço inoxidável não constitui um bom condutor de calor. A alteração do tipo de material de composição dos pratos foi descartada, devido à dificuldade de encontrar metais que não fossem atacados pelo metanol e originassem bons resultados. Portanto, a proposta recorrente destas adversidades foi a alteração do sistema para uma composição similar a cestos (elementos de evaporação), conforme pode ser visualizado no Anexo 7.3 (Item 7.3.10). Este novo sistema de evaporação encontra-se em construção na metalúrgica responsável pela confecção da planta e, tão logo for finalizado entrará em funcionamento a fim de que seja testada sua eficácia.

Outra modificação realizada com relação ao projeto inicial remete a sequência de determinados equipamentos no processo. O sistema de evaporação que, inicialmente foi colocado logo após a reação, a fim de aproveitar a mistura reacional em alta temperatura, proveniente do sistema de reatores foi postergado para localizar-se posteriormente ao decantador, que passou a ser colocado logo após a reação. O motivo para esta mudança reside no fato de que com a evaporação do álcool, restará somente biodiesel e glicerina no meio, permitindo que ocorra a reação no sentido inverso, resultando em pequena formação de triglicerídeos (reação inversa), conforme demonstrado anteriormente (Seção 3.2.1. Testes Preliminares).

O novo sistema de evaporação proposto encaixa-se melhor que o anterior, pois no caso do evaporador tipo pratos, seria necessária a construção de mais um sistema, enquanto que no proposto, os elementos de evaporação que separam o álcool de ambas correntes ficarão localizados no mesmo compartimento, para o qual será utilizada a estrutura já existente do antigo evaporador, sendo que serão colocadas resistências no fundo deste aquecendo o óleo térmico (XcelTherm 600[®]) que preencherá o tanque. Os cestos estarão circundados pelo óleo térmico que aquecerá a mistura que adentrar neles, promovendo assim a evaporação do álcool, já que este óleo permite um excelente controle de temperatura e garante uma uniformidade de temperatura em todas as regiões. A última modificação a ser realizada no projeto anteriormente proposto consiste na adição da etapa de lavagem e posterior secagem do biodiesel produzido, já que o processo de purificação a ser utilizado foi recentemente definido, pois estudava-se a possibilidade de utilizar adsorção como processo de purificação. Embora não será utilizada neste momento, caso o aprimoramento da adsorção com cinzas de casca de

arroz demonstrar resultados satisfatórios, este processo de purificação pode ser agregado na planta piloto e será então promovida a comparação entre ambos os processos de purificação.

5. CONCLUSÕES

A otimização da metodologia TDSP para produção de biodiesel foi alcançada com sucesso. O aprimoramento do processo foi satisfatoriamente efetuado com o estudo da influência de oito parâmetros sobre a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, sendo eles: razão molar álcool/óleo e catalisador/óleo, temperatura e tempo de reação, para as duas etapas (catálise básica e ácida). A análise dos espectros de ^1H -RMN do procedimento modificado apontou altos graus de conversão de óleos em biodiesel (97% para óleo de fritura e 99% para óleo de soja e de linhaça) e rendimentos significativamente elevados do processo como um todo (α_{fritura} : $86\pm 5\%$, α_{soja} : $91\pm 3\%$ e $\alpha_{\text{linhaça}}$: $92\pm 3\%$), para reações realizadas em escala laboratorial.

A avaliação das propriedades dos biodieseis produzidos segundo dezesseis análises físico-químicas, de acordo com metodologia definida pela ANP, demonstrou que é necessária uma etapa de purificação dos biodieseis produzidos, a fim de que os mesmos atendam todos os parâmetros analisados. A lavagem demonstrou ser o processo de purificação mais eficiente, considerando-se as condições aplicadas. O biodiesel lavado atende todas as especificações impostas pela ANP anteriormente a adição de antioxidantes. O processo de tratamento com CCA deve ser aprimorado, considerando-se os resultados promissores encontrados em seu uso, bem como o caráter ecológico e econômico deste adsorvente.

O *scale up* do processo para planta piloto vem para demonstrar a viabilidade de realização do procedimento proposto em escala industrial. Apesar da necessidade de algumas alterações e adaptações no projeto original, pode-se dizer que este procedimento apresenta grande potencial para a produção de biodiesel. Para prosseguir com o aprimoramento do processo é necessário que sejam efetuadas as mudanças propostas na planta piloto e a posterior utilização da mesma na síntese do biodiesel.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Q.B. Reiznautt, D.D. Martini e F.M. Dalcin. A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology* **90** (2009) 599-605.
- [2] E.S. Lipinsky. Chemicals from Biomass: Petrochemical Substitution Options. *Science* **212** (1981) 1465-1471.
- [3] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management* **48** (2007) 184-188.
- [4] S. Pinzi, I.L. Garcia, F.J. Lopez-Gimenez, M.D. Luque de Castro, G. Dorado e M.P. Dorado. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. *Energy & Fuels* **23** (2009) 2325–2341.
- [5] Brasil. Resolução ANP N° 7. Editado por H. B. R. Lima. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 19 de março de 2008, Diário Oficial da União de 20 de março de 2008.
- [6] A. Demirbas. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* **50** (2009) 14-34.
- [7] S. Zheng, M. Kates, M.A. Dubé e D.D. McLean. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* **30** (2006) 267-272.
- [8] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean e M. Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* **89** (2003) 1-16.
- [9] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11** (2007) 1300-1311.
- [10] A.V. Tomasevic, S.S. Siler-Marinkovic. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology* **81** (2003) 1-6.
- [11] J.M. Encinar, J.F. González e A. Rodríguez-Reinares. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 5491-5499.
- [12] D.Y.C. Leung e Y. Guo. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* **87** (2006) 883–890.
- [13] X. Liang, S. Gao, H. Wu e J. Yang. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Fuel Processing Technology* **90** (2009) 701–704.
- [14] X. Meng, G. Chen e Y. Wang. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology* **89** (2008) 851-857.
- [15] A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A.P. Pereira e J.B. de Andrade. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **16** (2005) 1313-1330.
- [16] R.P. Wool e X.S. Sun. *Bio-Based Polymers and Composites*, First edition. Elsevier Academic Press, 2005.
- [17] L.P. Mazur, D.D. da Silva, V.H. Grigull, M.C.F. Garcia, T.O. Magalhães, T.M. Wagner, S. Einloft, J. Dullius, A.L. Schneider e A.P.T. Pezzin. Strategies of

biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) supplemented with biodiesel obtained from rice bran oil. *Materials Science and Engineering C* **29** (2009) 583-587.

[18] V.Sharma e P.P. Kundu. Condensation polymers from natural oils. *Progress in Polymer Science* **33** (2008) 1199-1215.

[19] M. Frondel e J. Peters. Biodiesel: A new Oildorado? *Energy Policy* **35** (2007) 1675-1684.

[20] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky e D. Tiffany. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103** (2006) 11206-11210.

[21] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean e M. Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* **90** (2003) 229-240.

[22] A.F.P. de Lucena, A.S. Szklo, R. Schaeffer, R.R. de Souza, B.S.M.C. Borba, I.V.L. da Costa, A.O.P. Júnior e S.H.F. da Cunha. The vulnerability of renewable energy to climate change in Brazil. *Energy Policy* **37** (2009) 879-889.

[23] S. Soimakallio, T. Mäkinen, T. Ekholm, K. Pahkala, H. Mikkola e T. Paappanen. Greenhouse gas balances of transportation biofuels, electricity and heat generation in Finland - Dealing with the uncertainties. *Energy Policy* **37** (2009) 80-90.

[24] J.M. Marchetti, V.U. Miguel e A.F. Errazu. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* **89** (2008) 740-748.

[25] D.S. Martini, B.A. Braga e D. Samios. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer* **50** (2009) 2919-2925.

[26] Q.B. Reiznautt, I.T.S. Garcia e D. Samios. Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering C* **29** (2009) 2302-2311.

[27] A. Nicolau, R.M. Mariath e D. Samios. Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques. *Materials Science and Engineering C* **29** (2009) 452-457.

[28] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando e J. Kim. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology* **90** (2009) 1502-1514.

[29] A.B. Chhetri, K.C. Watts e M.R. Islam. Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. *Energies* **1** (2008) 3-18.

[30] J.M. Encinar, J.F. González e A. Rodríguez-Reinares. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* **88** (2007) 513-522.

[31] P. Patil, S. Deng, J.I. Rhodes e P.J. Lammers. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. *Fuel* **89** (2010) 360-364.

[32] M. Osaki e M.O. Batalha. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: *XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural*, Rio Branco/AC, Brasil 2008.

- [33] United States of America. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Oilseeds: World Market and Trade. *Circular Series*, FOP 1-09, January 2009.
- [34] G. Knothe. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* **88** (2007) 669-677.
- [35] L.M. Du Plessis, J.B.M. De Villiers e W.H. Van Der Walt. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* **62** (1985) 748-752.
- [36] L.L. Monteavaro, E.O. da Silva, A.P.O. Costa, D. Samios, A.E. Gerbase, C.L. Petzhold. Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization. *Journal of the American Oil Chemists Society* **82** (2005) 365-371.
- [37] D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad. Development and Characterization of Boron Incorporated Linseed Oil Polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **116** (2010) 499-508.
- [38] D. Samios, G.A.S. Schulz, K.C. da Silveira, B.C. Zell, M.C.R. Peralba. Proposta Integrada Científico-Tecnológica e Ambiental Para Produção do Biodiesel: III. A síntese de monoglicerídios a partir de Biodiesel. In: *III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília/DF. 3º RBTB, 2009.
- [39] M.C.R. Peralba, M.A.Z. Ayub, D. Samios, J.B. da Costa, D.M. Rossi. Proposta Integrada Científico-Tecnológica e Ambiental Para Produção do Biodiesel: II. O aspecto ambiental da transformação biológica do Glicerol. In: *III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília/DF. 3º RBTB, 2009.
- [40] M.G. Kulkarni e A.K. Dalai. Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45** (2006) 2901-2913.
- [41] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13** (2009) 2205-2224.
- [42] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozin, L.M. Lião, A.G. Ferreira. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta* **77** (2008) 593-605.
- [43] M. Balat, H. Balat. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management* **49** (2008) 2727-2741.
- [44] G.A. Reinhardt e N. Jungk. Pros and cons of RME compared to conventional diesel fuel. Institute for Energy and Environmental Research (IFEU), Heidelberg. *Proceedings of the International Colloquium on Fuels*, January 2001, Esslingen.
- [45] J. Krahl, G. Knothe, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schroder, E. Hallier, G. Westphal e J. Bunger. Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel* **88** (2009) 1064-1069.
- [46] J.F. McDonald, D.L. Purcell, B.T. McClure, D. B. Kittelson. Emissions Characteristics of Soy Methyl Ester Fuels in An Idi Compression Ignition Engine. *Society of Automotive Engineers* **SP-1093** (1995) 191-207.
- [47] R. J. Last, M. Krueger. Emissions and Performance Characteristics of a 4-Stroke, Direct Injected Diesel Engine Fueled With Blends of Biodiesel and Low Sulfur Diesel Fuel. *Society of Automotive Engineers* **SP-1093** (1995) 9-21.

- [48] R. Diesel. The Diesel Oil-Engine. *Engineering* **93** (1912) 395-406.
- [49] G. Knothe. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. *Industrial Oils Inform* **12** (2001) 1103-1107.
- [50] J. Walton. The Fuel Possibilities of Vegetable Oils. *Gas Oil Power* **33** (1938) 167-168.
- [51] A.W. Schwab, M.O. Bagby, B. Freedman. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* **66** (1987) 1372-1378.
- [52] G. Chavanne, Procédé de Transformation d'Huiles Végétales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants, Belgian Patent 422,877 (August 31, 1937); *Chemical Abstracts* **32** (1938) 4313.
- [53] M. van den Abeele. L'Huile de Palme: Matière Première pour la Préparation d'un Carburant Lourd Utilisable dans les Moteurs à Combustion Interne. *Bulletin Agricole du Congo Belge* **33** (1942) 3-90; *Chemical Abstracts* **38** (1944) 28051.
- [54] R. Wang. Development of Biodiesel Fuel, *Taiyangneng Xuebao* **9** (1988) 434-436; *Chemical Abstracts* **111** (1989) 26233.
- [55] J. Bailer. e K. Hueber. Determination of Saponifiable Glycerol in "Bio-Diesel" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **340** (1991) 186; *Chemical Abstracts* **115** (1991) 73906.
- [56] R.A. Peters. Fatty Alcohol Production and Use. *Inform* **7** (1996) 502-504.
- [57] A. Willing. Oleochemical Esters - Environmentally Compatible Raw Materials for Oils and Lubricants from Renewable Resources. *Fett/Lipid* **101** (1999) 192-198.
- [58] S. Salehpour e M.A. Dubé. The use of biodiesel as a green polymerization solvent at elevated temperatures. *Polymer International* **57** (2008) 854-862.
- [59] S. Salehpour, M.A. Dubé e M. Murphy. Solution polymerization of styrene using biodiesel as a solvent: Effect of biodiesel feedstock. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **87** (2009) 129-135.
- [60] V. Sharma, P.P. Kundu. Addition polymers from natural oils - A review. *Progress in Polymer Science* **31** (2006) 983-1008.
- [61] S. Claude, M. Heming, K. Hill. Development of glycerol market. Part I. Markets and applications. *Lipid Technology Newsletter* **6** (2000) 105-113.
- [62] F. Staat, E. Vallet. Vegetable Oil Methyl Ester as a Diesel Substitute. *Chemistry and Industry* **21** (1994) 863-865.
- [63] A.R. Ranases, L.K. Glaser, J.M. Price, J.A. Duffield. Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. *Industrial Crops and Products* **9** (1999) 151-162.
- [64] A.B.M.S. Hossain, A. Salleh, A.N. Boyce, P. chowdhury e M. Naqiuddin. Biodiesel Fuel Production from Algae as Renewable Energy. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **4** (2008) 250-254.
- [65] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology* **26** (2008) 126-131.
- [66] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* **25** (2007) 294-306.
- [67] B. Rice, A. Fröhlich, R. Leonard e W. Korbitz. Bio-diesel production based on waste cooking oil: promotion of the establishment of an industry in Ireland. Final

Report, Setembro de 1997, ALTENER Contract XVII/4.1030/AL/77/95/IRL, European Commission.

[68] K. Owen, T. Coley. Automotive Fuels Reference Book, Second Edition. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1990.

[69] W.E. Klopfenstein. Effects of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Numbers as Diesel Fuels. *Journal of the American Oil Chemists Society* **62** (1985) 1029–1031.

[70] K.J. Harrington. Chemical and Physical Properties of Vegetable Oil Esters and Their Effect on Diesel Fuel Performance. *Biomass* **9** (1986) 1–17.

[71] J.H. Van Gerpen, S. Soylu, D.Y.Z. Chang. Evaluation of the Lubricity of Soybean Oil-based Additives in Diesel Fuel, em *Proceedings of the Annual International Meeting of the ASAE*, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI, 1996, Artigo Número 996134.

[72] J. Otera. Transesterification. *Chemical Reviews* **95** (1993) 1449-1470.

[73] L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **10** (2006) 248–268.

[74] F. Ma, M.A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **70** (1999) 1-15.].

[75] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux e J. Barrault. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts: I. Relationship between activity and basicity. *Applied Catalysis A: General* **218** (2001) 1–11.

[76] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart. Catalysis and fine chemistry. *Catalysis Today* **75** (2002) 177–181.

[77] M. Verziu, B. Cojocaru, J. Hu, R. Richards, C. Ciuculescu, P. Filip, V.I. Parvulescu. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry* **10** (2008) 373-381.

[78] H. Fukuda, A. Kondo e H. Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **92** (2001) 405-416.

[79] M. Mittelbach, A. Silberholz, M. Koncar. Novel aspects concerning acid catalyzed alcoholysis of triglycerides. *Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research*, The Hague, October 1995, 497-499.

[80] A. Corma, H. Garcia. Organic reactions catalyzed over solid acids. *Catalysis Today* **38** (1997) 257-308.

[81] G. Waghoo, R.V. Jayaram, M.V.Joshi. Heterogeneous Catalytic Conversions with Hydrous SnO₂. *Synthetic Communications* **29** (1999) 513-520.

[82] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin Jr. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 5353-5363.

[83] W.T. Tsai, C.W. Lai, K.J. Hsien. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal of Colloid and Interface Science* **297** (2006) 749–754.

- [84] T.E. Sulpizio. Advances in Filter Aid and Precoat Filtration Technology. *Presentation at the American Filtration & Separations Society Annual Technical Conference*, Boston, MA, 1999.
- [85] C.S. Faccini. Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alere/RS, Maio de 2008.
- [86] M.C. Manique, C.S. Faccini, M.R.A. Rodrigues, E.B. Caramão. Utilização da casca de arroz no processo de purificação de biodiesel de óleo de soja.. In: *XXXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Fortaleza/CE. 32ª RASBQ, 2009.
- [87] M.C. Manique, C.S. Faccini, S.R. Almeida, F. Georges, B. Onorevoli, E.B. Caramão. Processo de purificação de biodiesel de óleo residual de fritura: uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo. In: *XV ENQA e III CIAQA*, Salvador/BA. 15º ENQA e 3º CIAQA, 2009.
- [88] R.R. Menezes, E. Fagury-Neto, M.C. Fernandes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. *Cerâmica* **54** (2008) 245-252.
- [89] M.C. Manique, C.S. Faccini, S.R. Almeida, F. Georges, E.B. Caramão. Uso de adsorventes no processo de purificação de biodiesel. *Química e Saúde* **3** (2009) 9-11.
- [90] S. Özgül-Yücel e S. Türkay. Purification of FAME by rice hull ash adsorption. *Journal of the American Oil Chemists Society* **80** (2003) 373-376.
- [91] A. Jakab, K. Héberger e E. Forgács. Comparative analysis of different plant oils by high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **976** (2002) 255-263.
- [92] M. Holcapek, P. Jandera, P. Zderadicka e L. Hrubá. Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1010** (2003) 195-215
- [93] Brasil. Normas de Identidade, Qualidade, Embalagem, Marcação e Apresentação do Óleo e Farelo de Soja. Editado por D. Dalpasquale. Brasília: Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, 1993 (Portaria n. 795).
- [94] U. Rashid, F. Anwar e G. Knothe. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology* **90** (2009) 1157-1163.
- [95] G. Knothe. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Color Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* **77** (2000) 489-493.
- [96] G. Knothe, J.A. Kenar, Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy, *European Journal of Lipid Science and Technology* **106** (2004) 88–96.
- [97] G. Gelbard, O. Bres, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, ¹H Nuclear Magnetic Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *Journal of the American Oil Chemists Society* **72** (1995) 1239–1241.
- [98] G. Vigli, A. Philippidis, A. Spyros e P. Dais. Classification of Edible Oils by Employing ³¹P and ¹H NMR Spectroscopy in Combination with Multivariate Statistical Analysis. A Proposal for the Detection of Seed Oil Adulteration in Virgin Olive Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51** (2003) 5715-5722.

7. ANEXOS

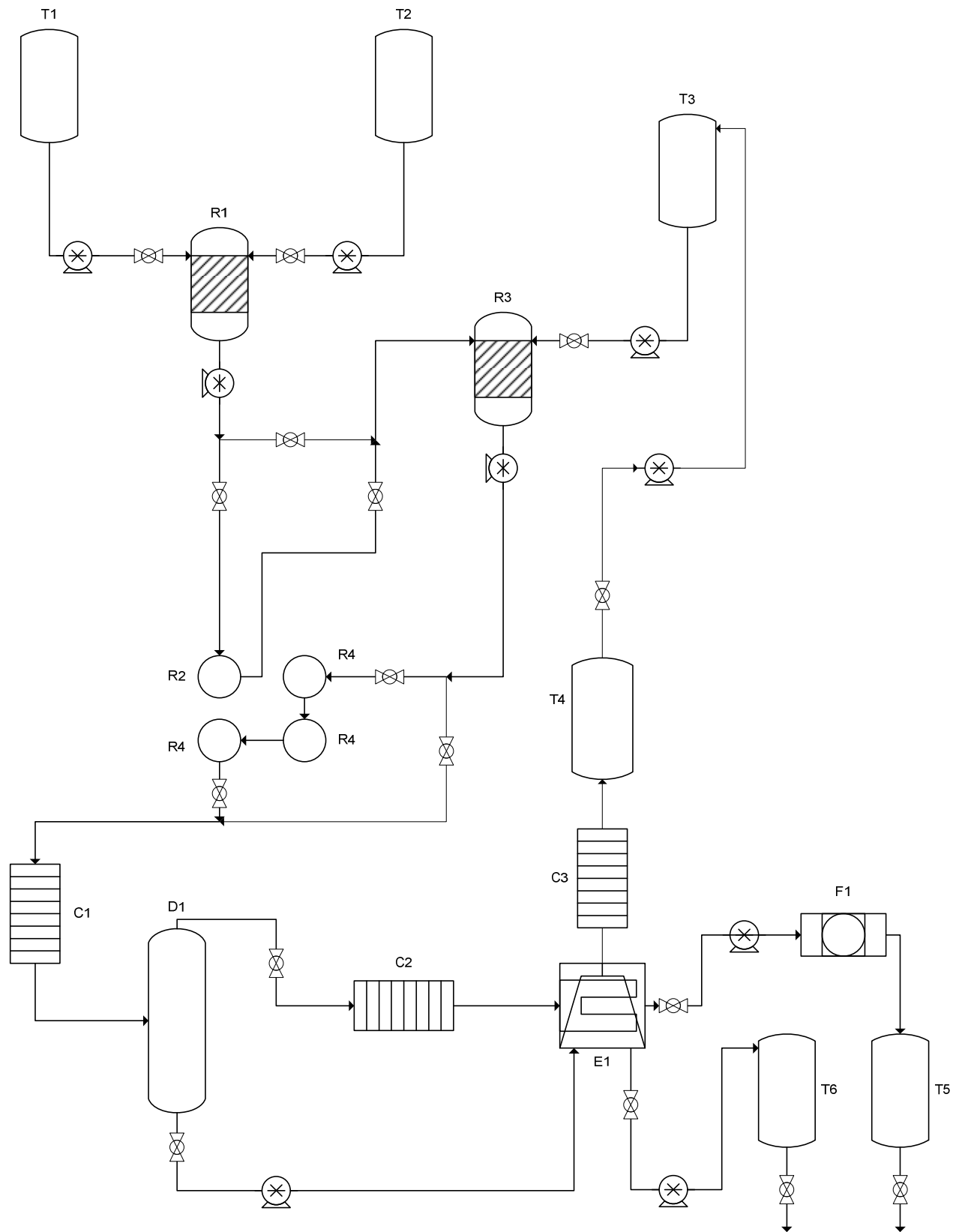
7.1. FLUXOGRAMA DO PROCESSO EM PLANTA PILOTO

7.2. LAYOUT DA PLANTA PILOTO

7.3. LAYOUT E DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

7.4. FOTOS DA CONSTRUÇÃO DA PLANTA PILOTO

7.1. FLUXOGRAMA DO PROCESSO EM PLANTA PILOTO



T1 – Tanque de Óleo Vegetal

T2 – Tanque de Álcool e Base

R1 – Reator Semi-batelada Básico (com condensador de refluxo)

R2 – Reator Contínuo Básico (Serpentina)

T3 – Tanque de Álcool e Ácido

R3 – Reator Semi-batelada Ácido (com condensador de refluxo)

R4 – Reator Contínuo Ácido (3 Serpentinhas)

C1 – Trocador de calor para resfriamento pré-decantação (Serpentina)

D1 – Decantador

C2 – Trocador de calor para aquecimento do biodiesel pré-evaporador (Serpentina)

E1 – Evaporador tipo cestos (elementos de evaporação)

C3 – Trocador de calor para condensação álcool evaporado (Condensador)

T4 – Tanque de armazenamento do álcool recuperado

F1 – Filtro

T5 – Tanque de armazenamento de biodiesel

T6 – Tanque de armazenamento de glicerina



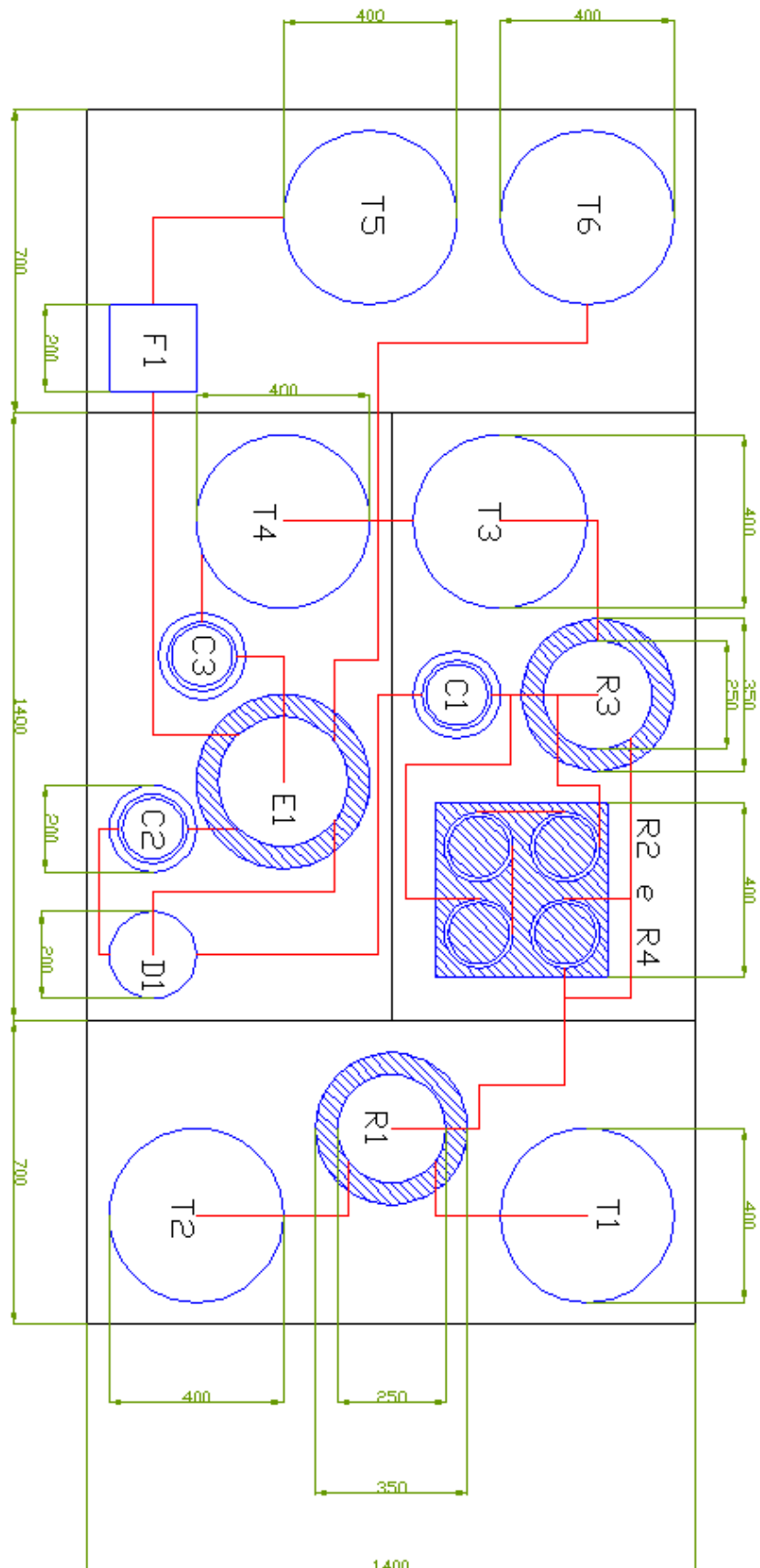
Válvula esfera de 1/2” (16 válvulas)



Bomba (9 bombas)

7.2. LAYOUT DA PLANTA PILOTO

Todas as dimensões estão em milímetros (mm).



7.3. LAYOUT E DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

7.3.1. Tanque de Óleo Vegetal (T1)

$\varnothing = 400$ mm

$h = 800$ mm

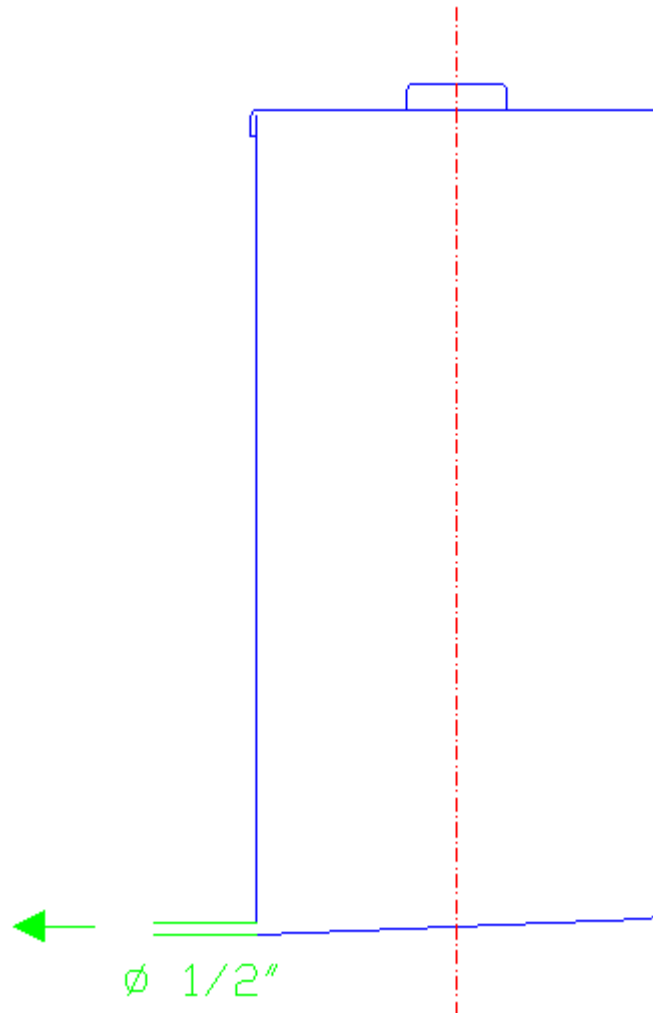
$V = 100,5$ L

$F = 10$ L/h

Tampa removível para alimentação

1 saída – válvula esfera $\frac{1}{2}$ "

Visor de nível



7.3.2. Tanque de Álcool e Base (T2)

$\varnothing = 400$ mm

$h = 400$ mm

$V = 50,3$ L

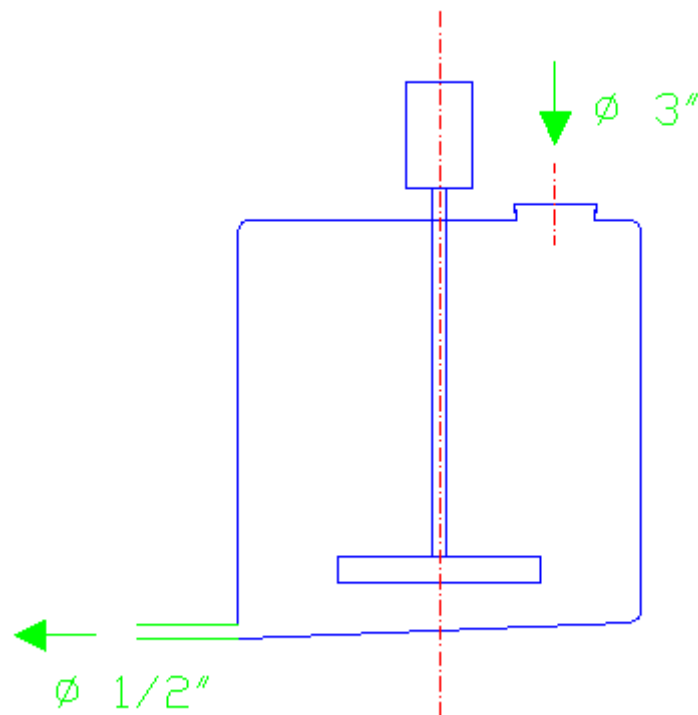
$F = 4$ L/h

Bocal de alimentação – $\varnothing 3''$

1 saída – válvula esfera $\frac{1}{2}''$

Agitação centralizada – motorreductor 15 rpm, sem inversor – fixo no topo

Visor de nível



7.3.3. Tanque de Álcool e Ácido (T3)

$\varnothing = 400 \text{ mm}$

$h = 600 \text{ mm}$

$V = 75,4 \text{ L}$

$F = 6,1 \text{ L/h}$

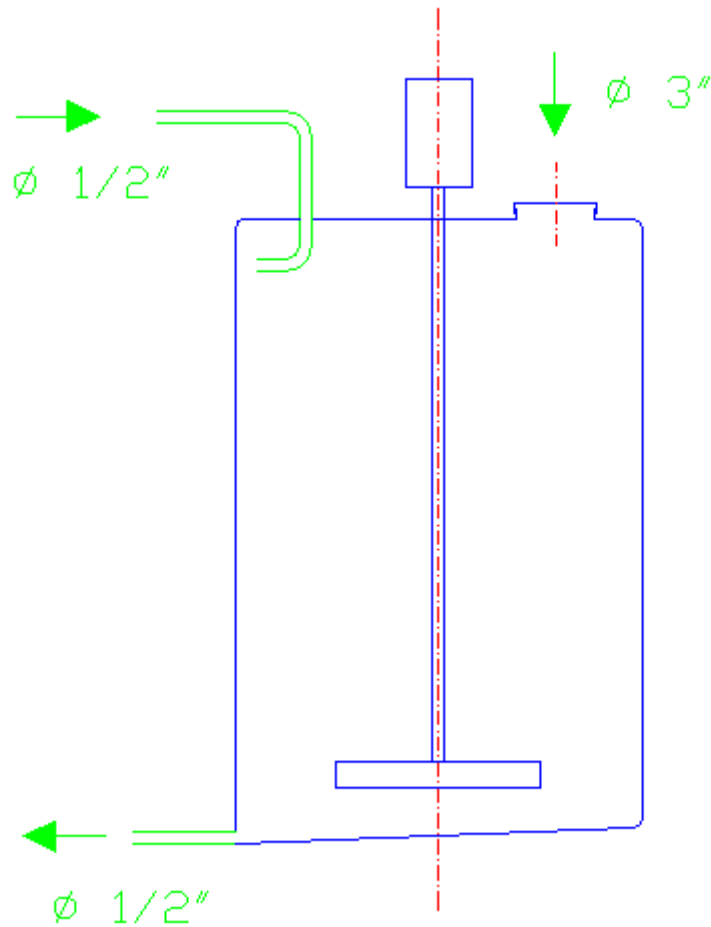
Bocal de alimentação – $\varnothing 3''$

1 entrada (vinda de T4) – tubulação $\frac{1}{2}''$

1 saída – válvula esfera $\frac{1}{2}''$

Agitação centralizada – motorreductor 15 rpm, sem inversor – fixo no topo

Visor de nível



7.3.4. Armazenamento de Metanol recuperado (T4)

$\varnothing = 400 \text{ mm}$

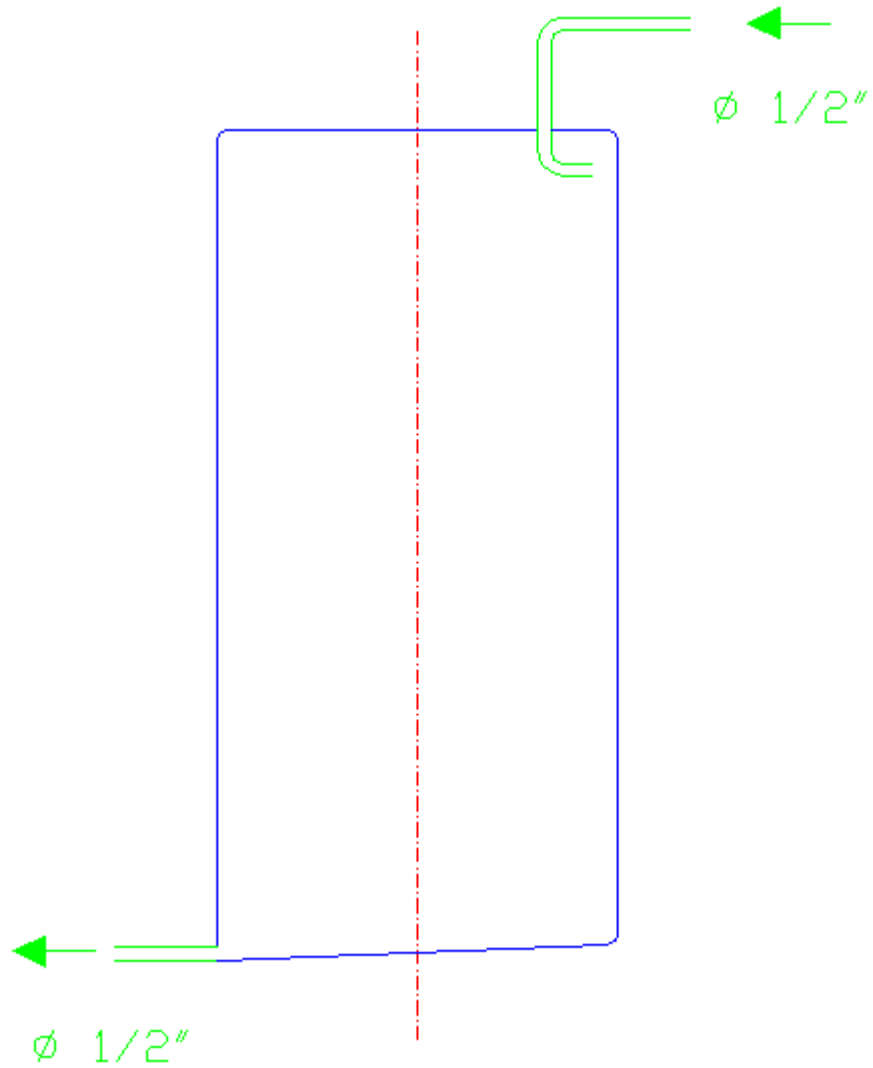
$h = 800 \text{ mm}$

$V = 100,5 \text{ L}$

1 entrada – tubulação $\frac{1}{2}$ "

1 saída – válvula esfera $\frac{1}{2}$ "

Visor de nível



7.3.5. Armazenamento de Biodiesel (T5)

$\varnothing = 400 \text{ mm}$

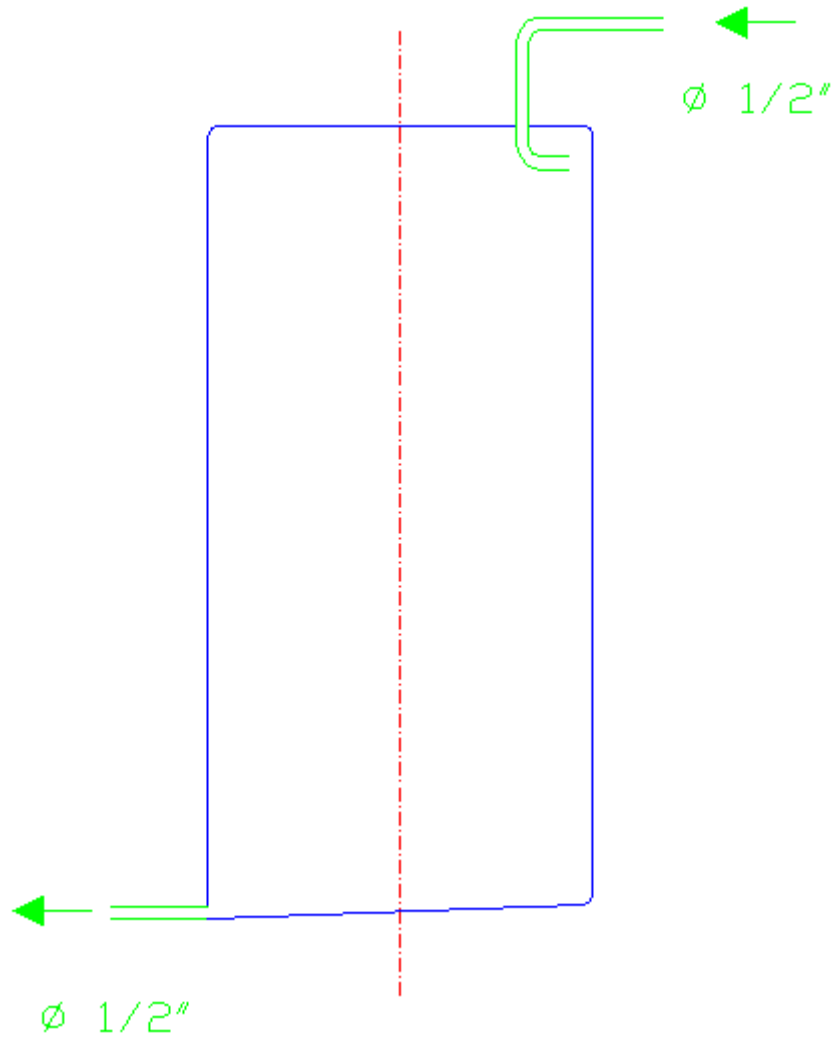
$h = 800 \text{ mm}$

$V = 100,5 \text{ L}$

1 entrada – tubulação $\frac{1}{2}$ "

1 saída – válvula esfera $\frac{1}{2}$ "

Visor de nível



7.3.6. Armazenamento de Glicerina (T6)

$\varnothing = 400 \text{ mm}$

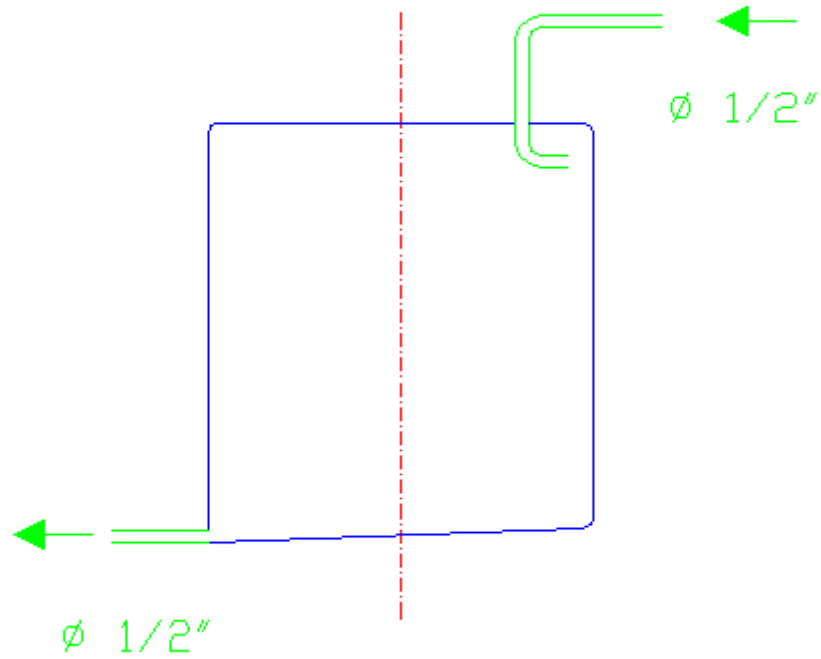
$h = 400 \text{ mm}$

$V = 50,3 \text{ L}$

1 entrada – tubulação $\frac{1}{2}$ "

1 saída – válvula esfera $\frac{1}{2}$ "

Visor de nível



7.3.7. Reator Batelada Básico (R1) e Reator Batelada Ácido (R3)

Batelada Básico (R1):

$\varnothing = 250$ mm

h = 1000 mm

V = 49,1 L

F = 14 L/h

Agitação centralizada, 60 rpm, com inversor. 3 ou 4 hélices e dois quebra-ondas.

Aquecimento (60-80 °C): camisa de óleo térmico, 2 resistências 500W (fundo)

$\varnothing = 300$ mm

h = 1060 mm

Isolamento

$\varnothing = 350$ mm

h = 1100 mm

Condensador de refluxo: 200 mm

Entrada superior de T1 e T2.

Saída em "T", para R2 ou R3.

Batelada Ácido (R3):

$\varnothing = 250$ mm

h = 1000 mm

V = 49,1 L

F = 20,1 L/h

Agitação centralizada, 60 rpm, com inversor. 3 ou 4 hélices e dois quebra-ondas.

Aquecimento (60-80 °C): camisa de óleo térmico, 2 resistências 500W (fundo)

$\varnothing = 300$ mm

h = 1060 mm

Isolamento

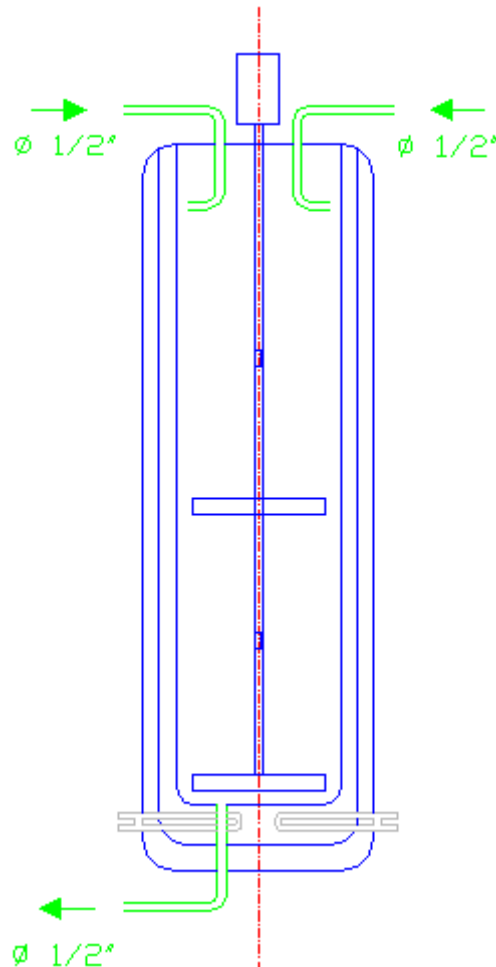
$\varnothing = 350$ mm

h = 1100 mm

Condensador de refluxo: 200 mm

Entrada superior de T3 e R1 (ou R2).

Saída em "T", para R4 ou C1.



7.3.8. Reator Contínuo Básico (R2) e Reator Contínuo Ácido (R4)

Contínuo Básico (R2):

$\varnothing = 3/8''$

L = 100 m

V = 7,1 L

Contínuo Ácido (R4):

$\varnothing = 3/8''$

L = 290 m

V = 20,7 L

Entrada de R1 e saída para R3.

Entrada de R3 e saída para C1.

Formato de serpentina:

$D_{ext} = 16$ cm

$D_{int} = 14$ cm

N voltas = 106

h = 1,02 m

1 serpentina de 106 voltas (internas e externas)

Formato de serpentina:

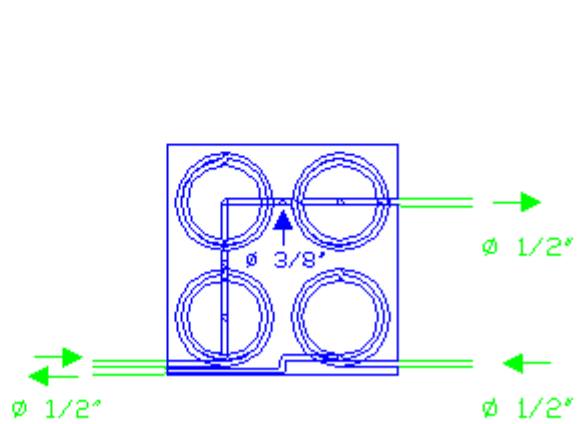
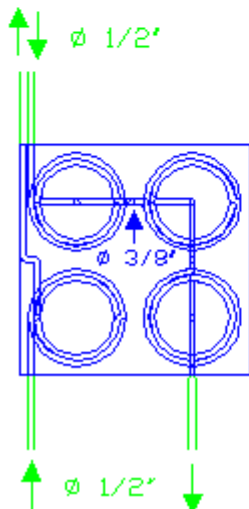
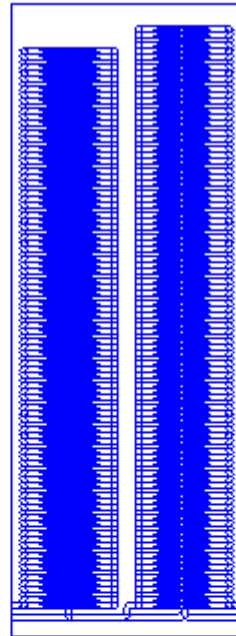
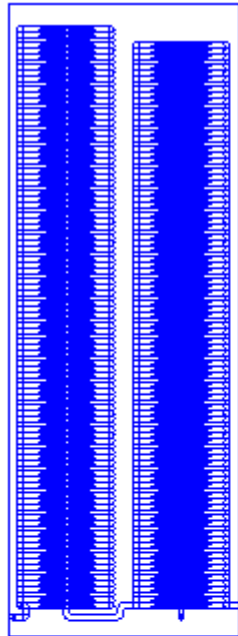
$D_{ext} = 16$ cm

$D_{int} = 14$ cm

N voltas = 307

h = 2,94 m

3 serpentinas: 2 de 102 voltas e 1 de 103 voltas

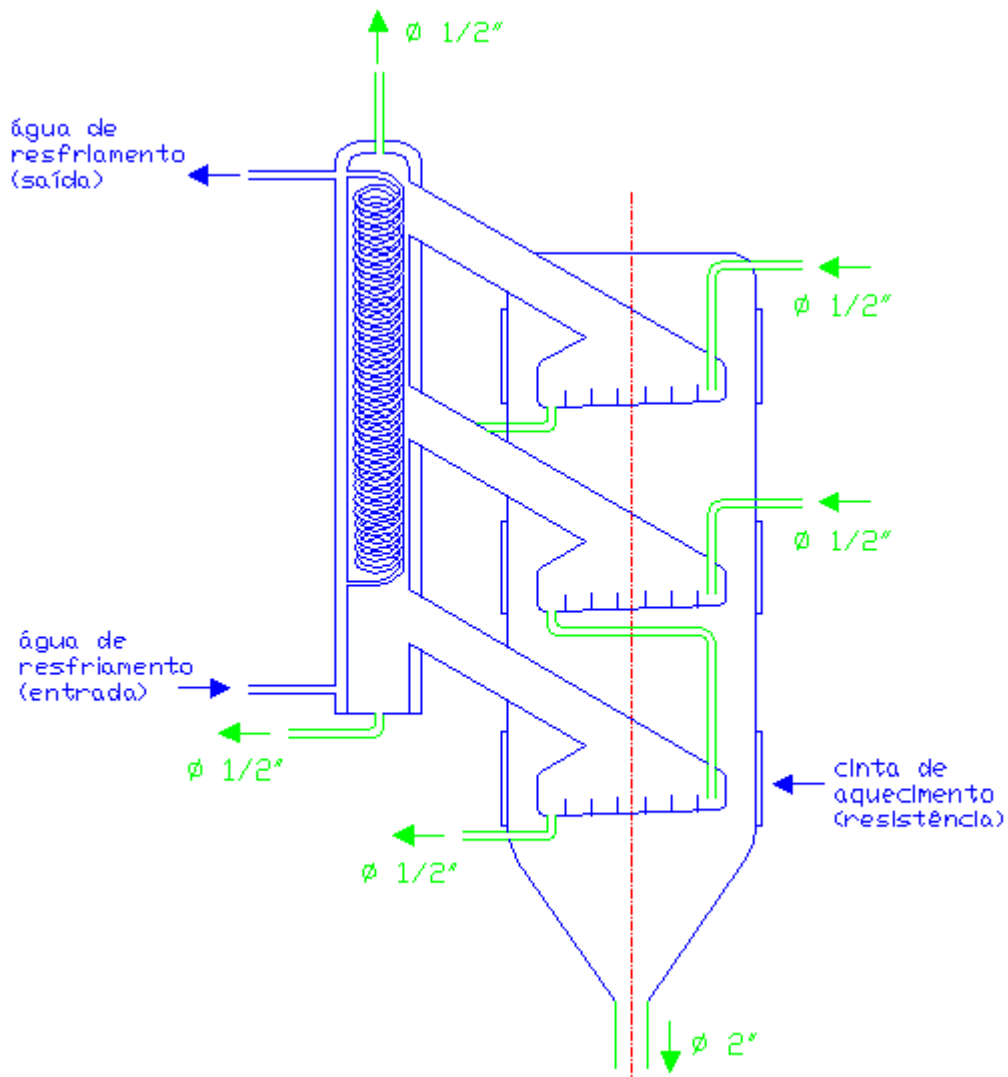


7.3.9. Evaporador (E1)

Sistema de evaporação: Tanque preenchido com óleo térmico e aquecido por cintas elétricas, com três cestos chicanados (elementos de evaporação) e condensador.

Evaporador:
 $\varnothing = 400$ mm
h = 1200 mm

Condensador:
 $\varnothing = 100$ mm
h = 800 mm
Camisa externa e serpentina com
circulação de água.



Detalhamento dos elementos de evaporação (cestos com chicanas):

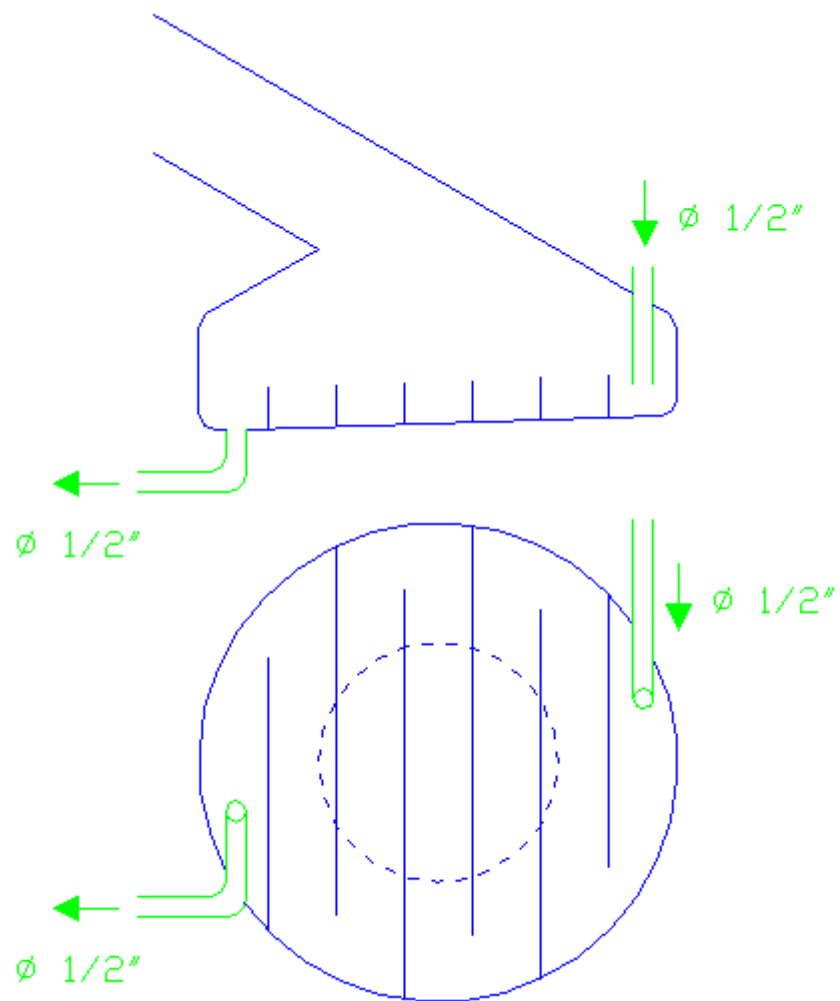
$\varnothing = 300 \text{ mm}$

$h = 200 \text{ mm}$

Saída de vapor: $\varnothing = 3''$

Distância entre chicanas: $1,5''$

Altura das chicanas: $1''$



7.3.10. Filtro (F1)

Suporte:

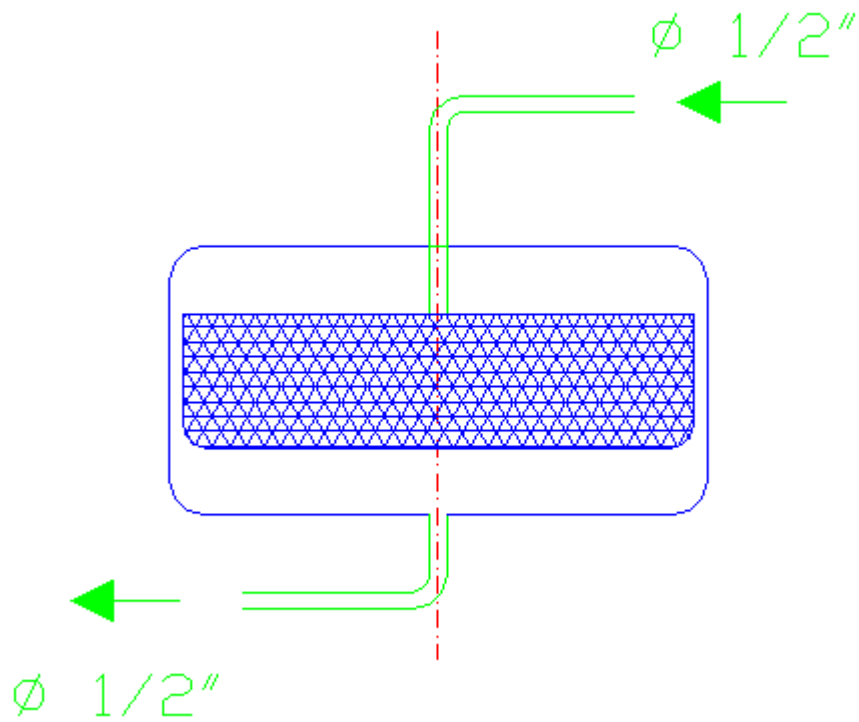
$\varnothing = 400 \text{ mm}$

$h = 200 \text{ mm}$

Cesto:

$\varnothing = 380 \text{ mm}$

$h = 100 \text{ mm}$



7.3.11. Decantador (D1)

$t = 1 \text{ h}$

$\varnothing = 200 \text{ mm}$

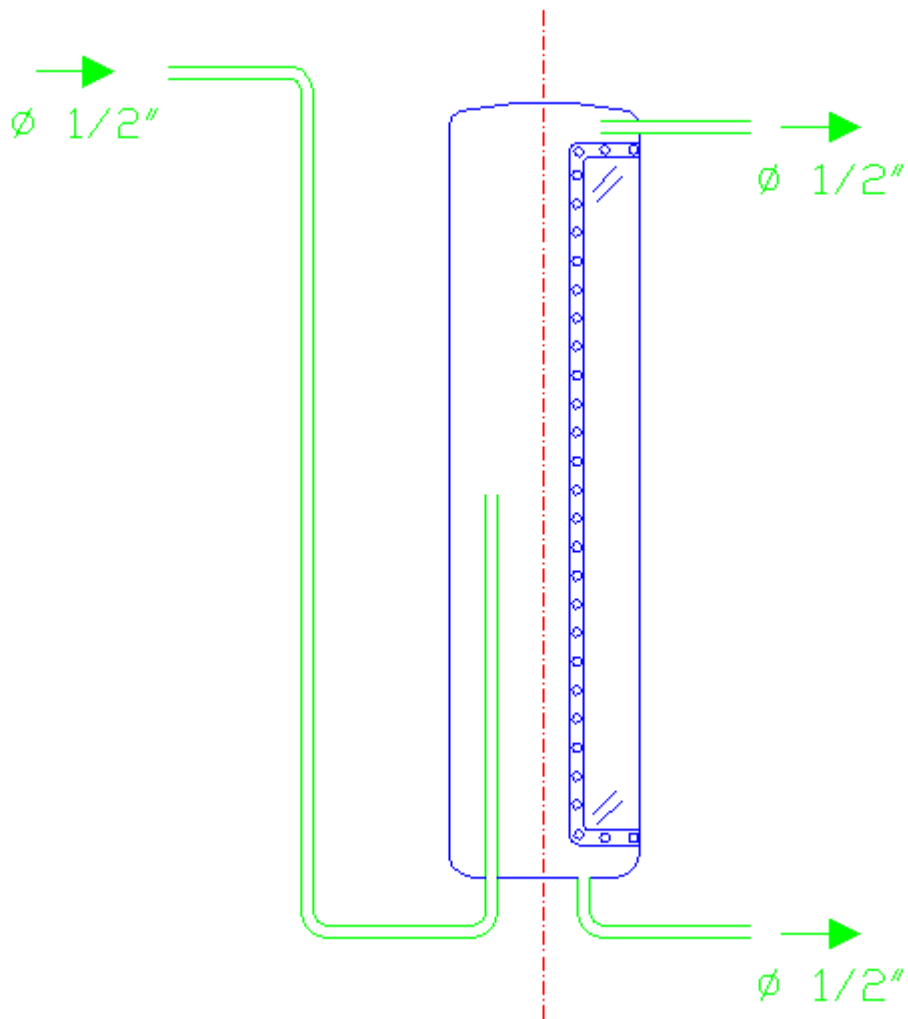
$h = 800 \text{ mm}$

$V = 25,1 \text{ L}$

Entrada pelo fundo, subindo até 400 mm.

Saídas no topo (biodiesel) e no fundo (glicerina).

Vidro para visualização do nível da interface.



7.4. FOTOS DA CONSTRUÇÃO DA PLANTA PILOTO



Fundo e tampa de um dos tanques.



Chapas correspondentes às paredes dos tanques e reatores.



Tampas dos reatores.



Chapa calandrada, formando a lateral de um tanque.



Tanques calandrados com os respectivos fundos e sustentações soldados.



Parte interna de um reator, com agitador e quebra-ondas colocados.



Suportes metálicos correspondentes aos módulos onde os equipamentos serão soldados para montagem da planta.



Módulos dispostos na configuração da planta. Detalhe para as rodas que permitem a locomoção do sistema quando os módulos forem desconectados através das alavancas.



Decantador com visor de nível em toda sua extensão e evaporador circundado por cintas metélicas que promovem seu aquecimento para remoção do álcool residual.



Tanques polidos e com os pedestais soldados para fixação nos respectivos módulos.



Equipamentos soldados em suas posições nos módulos.



Planta piloto montada após a colocação de tubulações, válvulas, bombas e agitadores.



Instalação do sistema elétrico para operação da planta piloto.



Planta piloto em funcionamento.