

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIRTYS SANTOS LESSA DE ANDRADE

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM
REATOR DE MEMBRANA

SALVADOR – BA

2013

SIRTYS SANTOS LESSA DE ANDRADE

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM
REATOR DE MEMBRANA

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Co-orientador: Luiz Carlos Lobato dos Santos

Salvador – BA

2013

AGRADECIMENTOS

ACIMA de todas as coisas agradeço, primeiramente, a **DEUS** por seu amor incondicional, pela sua majestosa benevolência e prestimoso cuidado para comigo, ao longo de toda minha existência. Pela sua Luz que nunca me faltou.

AOS MEUS PAIS, Silvio e Sônia Lessa, que foram precursores da minha existência, e financiadores da minha subsistência. Que me ensinaram a amar e que mesmo ao errarem me ensinaram o caminho certo. Agradeço ainda a possibilidade da minha dedicação exclusiva a minha formação profissional, sem a qual certamente não estaria escrevendo, hoje, essas linhas.

AOS MEUS IRMÃOS, Silvier, Swanne e Silvinho Lessa, que me ensinaram a boa relação interpessoal, me apoiaram e me mostraram que existem diferentes maneiras de amar. Amo particularmente cada um à sua maneira.

AOS MEUS SOBRINHOS, Deleon, Thelder (*in memoriam*), Thierry, Sophia, Maria Luiza e Tarso Lessa, por me ensinarem a ser pai mesmo não sendo. E que a cada abraço e pedido de bênção traz a minha lembrança à fé e o respeito.

AO RAFAEL FALCÃO por ter dado sentido a tudo isso. Por dividir a sua vida e os seus sonhos comigo. Por me permitir dividir os meus e sonhar junto a mim. Pela sua presença primordial ao longo de mais de 1 ano, onde fizemos todos os esforços financeiros para podermos está um ao lado do outro. Por seu amor, respeito, cumplicidade e dedicação.

Aos Meus Demais Familiares, Avós (*in memoriam*), Tio, Tias, Primos, que cada um ao seu modo e em seu canto torceu por mim, para que tivesse sucesso nessa minha jornada.

Aos Meus Amigos, vocês foram a força diária que me trouxe até aqui. Todas as risadas, cervejas, danças, praias, cinemas, etc, etc, etc... Foram essenciais para meu equilíbrio. **Os da Infância** Michelli Barbosa, Chiara Barbosa, Isabela Barbosa, Elizete Soares... Mesmo distantes vocês são partes de mim. **Os Acadêmicos**, Andréa Almeida, Márcio Bezerra, Roberta Viana, Daniel Souza Cruz, Sérgio Oliveira, Andréa Gonzaga, Graciana Dantas, Juliana Azevedo, João Paulo, Gala Rosales, Olivia Bomfim, Lindaura Almeida, Flávia Cavalcante, Bárbara Braga. Vocês, cada um ao seu modo e ao seu tempo, contribuíram para a minha formação intelectual, profissional e acima de tudo pessoal.

Em Especial, a **Débora Carvalho**, que quando tudo parecia impossível, me fez acreditar e acima de tudo, me ajudou a vencer. Rir ALTO com você é simplesmente delicioso.

A **Tatianne Oliveira** e **Erika Thaliane** por tudo, em absoluto. Ser amigo de vocês me faz saber que vale a pena acreditar no ser humano. Obrigado por sempre terem escutado tudo que eu tinha para falar.

Aos Professores Doutores, Gorete Macedo, Everaldo Silvino, Márcia Pedrini, Eduardo Lins, Tereza Neuma, Gilson Medeiros, Fátima Medeiros, Silvana Mattedi, Luís Mário Góes, Carlos Augusto Pires.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e estrutura.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro ao desenvolvimento do projeto.

*Aos queridos amigos **Luiz Carlos Lobatos dos Santos** e **Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato** pela fundamental e respeitosa **orientação**. Pelo convite para trabalhar num projeto, que me encantou e possibilitou o meu desenvolvimento profissional. O meu muito obrigado.*

*Aos **Parceiros** Airton Carneiro, Juraci Santos, Daniel Freire e Erik Almeida pela ajuda e atenção ao desenvolver junto comigo as minhas atividades. Cinco cabeças juntas pensam sempre melhor do que uma.*

A UNIFACS nas pessoas de Selmo Almeida e Iran Santos e a UESC nas pessoas de Rosenira Serpa, Ivon Lobo, pelo apoio na realização de todas as análises.

A minha Eterna Gratidão.

CITAÇÃO

"A escuridão esconde o verdadeiro tamanho dos medos, das mentiras e dos arrependimentos. A verdade é que eles são mais sombra do que realidade, por isso parecem maiores no escuro."

William P. Young, 2007.

"Falou-lhes, pois, Jesus outra vez, dizendo: Eu sou a luz do mundo; quem me segue não andar  em trevas, mas terá a luz da vida."

João 8:12

RESUMO

O crescente desenvolvimento tecnológico implica para os países, desenvolvidos e em desenvolvimento, a busca de novas formas de energias alternativas, que sejam renováveis e menos poluidoras. A substituição dos combustíveis fósseis visa atender as exigências ambientais cada vez mais severas. Nesse contexto o biodiesel aparece como uma fonte promissora para a substituição total ou parcial do diesel fóssil. Atualmente, os reatores de membrana são indicados para produção de biodiesel, visando diminuir os custos de produção, uma vez que direcionam a reação no sentido da produção dos ésteres, minimizam os gastos com processos de purificação, bem como diminuem a geração de efluentes potencialmente poluidores. O presente trabalho buscou avaliar um sistema reacional de fluxo semicontínuo com separação por membrana para a produção de biodiesel. Para tanto, foram realizados testes preliminares em reator de batelada com o intuito de avaliar o conjunto de variáveis escolhidas para o processo. Foram realizados os ensaios em bateladas utilizando-se óleo de soja e dendê. As condições de processamento foram as seguintes: razão molar óleo/álcool de 1/9, temperatura de reação 55°C, concentração de catalisador de 1% (m/m), agitação de 350 rpm e tempo de residência de 30 min. Foram analisadas as amostras dos ensaios e a conversão em éster para os ensaios Soja e Dendê foi de 97,3 e 98,2%, respectivamente. No sistema reacional de fluxo semicontínuo foi utilizada uma membrana cerâmica com composição em α – alumina, com diâmetro do poro de 0,2 μm , a membrana promove a separação triacilglicerol/biodiesel via transesterificação homogênea alcalina a partir de óleo de soja e óleo de dendê. Foi realizado o desenvolvimento de um planejamento fatorial 2^3 a fim de avaliar a influência das variáveis: temperatura, concentração do catalisador e razão molar óleo/metanol na conversão em ésteres. Verificou-se que a conversão máxima em éster foi de 97,93% e foi obtido utilizando a concentração de catalisador de 1% (m/m), a razão molar óleo/metanol de 1/9 e a temperatura reação de 60°C. A qualidade do biodiesel foi avaliada segundo as exigências da ANP, constatando-se que o biodiesel produzido no sistema reacional em estudo apresentou a maioria das propriedades avaliadas dentro das especificações.

Palavras chave: Biodiesel, Óleo de Soja, Óleo de Dendê, Reator de membrana, Sistema reacional de fluxo semicontínuo.

ABSTRACT

The continuous technological development implies for developed and developing countries the search for new forms of alternative energy that are renewable and less polluting, replacing fossil fuels aims to meet the increasingly stringent environmental requirements. In this context biodiesel appears as a promising source for the total or partial substitution of fossil diesel. Currently, the membrane reactors are suitable for biodiesel production in order to reduce production costs, since direct the reaction toward the production of esters, minimize expenses purification processes as well as reduce the generation of potentially polluting effluents. The present study sought to evaluate a reactive system with semi-flow membrane separation for the production of biodiesel. To this end, preliminary tests were performed in batch reactor in order to evaluate the set of variables chosen for the process. In batch tests using soybean oil and palm oil were performed. The processing conditions were as follows: mole oil/alcohol of 1/9, reaction temperature 55°C, catalyst concentration of 1% (w/w), stirring 350 rpm and residence time of 30 min reason. The tests and samples were analyzed for conversion to the ester soybean oil and palm oil test was 97.3 and 98.2 %, respectively. In the semi-continuous flow reaction system with a ceramic membrane composition used was α -alumina with pore diameter of 0.2 microns membrane promotes triacylglycerol/biodiesel via alkaline separation from a homogeneous transesterification of soybean oil and palm oil. The development of a 2³ factorial design was conducted to assess the influence of variables: temperature, catalyst concentration and molar oil/methanol ratio in the conversion to esters. It was found that the maximum conversion to ester was 97.93 % and was obtained using catalyst concentration of 1% (m/m), the molar ratio of oil/methanol 9/1 and reaction temperature of 60°C. The biodiesel quality was assessed according to the requirements of the ANP, noting that biodiesel produced in the reaction system under study showed most of the properties evaluated within specifications.

Keywords: Biodiesel, Soybean oil, Palm oil, Membrane reactor, Semicontinuous flow reaction system.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Velocidade de reação para reações reversíveis.....	27
Equação 2 - Velocidade de reação em função da variação da concentração de A com o tempo.....	27
Equação 3 - Equação de balanço genérica do componente A.....	27
Equação 4 - Constante de velocidade em função da Lei de Arrhenius.....	28
Equação 5 - Equação de balanço para o modelo proposto por JANSRI et al., 2011.....	28
Equação 6 - Equação da continuidade para a camada de polarização.....	35
Equação 7 - Equação da continuidade para região intra-membrana.....	35
Equação 8 - Fator de rejeição assumindo um fluxo de Poiseuille.....	35
Equação 9 - Modelo para transferência de massa de um sistema com duas fases líquidas.....	36
Equação 10 - Índice de acidez.....	52
Equação 11 - Teor de umidade.....	53
Equação 12 - Índice de ácidos graxos livres.....	53
Equação 13 - Teor de insaponificáveis.....	54
Equação 14 - Índice de peróxidos.....	55
Equação 15 - Índice de saponificáveis.....	55
Equação 16 - Índice de iodo.....	56
Equação 17 - Teor de éster para biodiesel.....	70
Equação 18 - Teor de glicerina livre.....	71
Equação 19 - Teor de acilglicerol.....	71
Equação 20 - Teor de glicerina total.....	72
Equação 21 - Índice de acidez para biodiesel.....	74
Equação 22 - Teor de água para biodiesel.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das etapas da transesterificação de triacilglicerol.	24
Figura 2 - Mecanismo de reação de transesterificação.	26
Figura 3 - Vagem da soja, grão de soja e óleo de soja.	28
Figura 4 - Dendzeiro, dendê, óleo do dendê.	29
Figura 5 - Esquema de um reator de membrana catalítica.	30
Figura 6 - Combinação de transesterificação e separação de triglicerídeos.	32
Figura 7 - Coluna de purificação com leito de resina de troca iônica.	37
Figura 8 - Reator batelada, Labmax.	56
Figura 9 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel com separador de membrana. .	60
Figura 10 - Diagrama de blocos.	62
Figura 11 - Sistema de abastecimento.	62
Figura 12 - Sistema de mistura.	63
Figura 13 - Sistema de separação por membrana.	64
Figura 14 - Sistema de decantação.	64
Figura 15 - Sistema de evaporação.	65
Figura 16 - Sistema de purificação com resina de troca iônica AMBERLITE BD10DRY® ...	66
Figura 17 - Sistema reacional de fluxo semicontínuo com reator de membrana em escala de bancada.	76
Figura 18 - Etapas da neutralização do óleo de dendê. A: emulsão; B: óleo sem borra e borra sedimentada; C: lavagem do óleo.	77
Figura 19 - (A) Sistema de evaporação antes da modificação; (B) sistema de evaporação após a modificação.	85
Figura 20 - Gráfico de Pareto.	87
Figura 21 - Curva do valor predito versus valor observado.	89
Figura 22 - Superfície de resposta da interação razão molar versus concentração de catalisador.	90
Figura 23 - Superfície de resposta da interação razão molar versus temperatura.	91
Figura 24 - Superfície de resposta da interação da temperatura versus concentração de catalisador.	92
Figura 25 - Curva de calibração da bomba 01.	115

Figura 26 - Curva de calibração da bomba 02.....	115
Figura 27 - Curva de calibração bomba 03.	116
Figura 28 - Curva de calibração bomba 04.	116
Figura 29 - Cromatograma biodiesel soja amostra C001.	117
Figura 30 - Cromatograma biodiesel dendê amostra C002.	117
Figura 31 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio 004.	120
Figura 32 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio 008.	120
Figura 33 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio com óleo de dendê nas condições otimizadas.	121
Figura 34 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio com óleo de dendê nas condições otimizadas duplicata.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos empregados para a caracterização do óleo.	50
Tabela 2 - Parâmetros da reação conduzida em reator batelada.	57
Tabela 3 - Fatores e níveis do planejamento experimental.	58
Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial 2 ³	58
Tabela 5 – Métodos de caracterização do biodiesel puro (B100), adaptado de RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.	67
Tabela 6 - Resultado do índice de acidez do óleo de dendê.	77
Tabela 7 - Dados da caracterização do óleo de soja e dendê.	78
Tabela 8 – Resultado da análise de conversão do biodiesel produzido no reator batelada Labmax.	79
Tabela 9 - Análises de caracterização do biodiesel de soja e dendê produzido no reator batelada Labmax cedido pela UNIFACS.	80
Tabela 10 – Resultado de conversão do biodiesel produzido no sistema reacional de fluxo semicontínuo.	81
Tabela 11 - Análises de caracterização, do biodiesel produzido em sistema semicontínuo, realizadas na UNIFACS e no CEPED.	82
Tabela 12 - Resposta para a conversão para a matriz fatorial 2 ³	86
Tabela 13 - ANOVA; Var.: Y (%); R-sqr = 0,98844; Adj:0,91905; 2**(3-0) design; MS Residual = 0,09245; DV: Y (%).	88
Tabela 14 - Caracterização do biodiesel correspondente aos ensaios 004 e 008 do planejamento experimental.	93
Tabela 15 - Resultado da caracterização do biodiesel de dendê produzido nas condições otimizadas.	96
Tabela 16 - Reagentes e suas respectivas massas utilizadas na reação.	114
Tabela 17 - Coeficientes de regressão.	118
Tabela 18 - Estimativas de Efeito; Var.: Y (%); R-sqr =, 98844; Adj:, 91905, modelo 2 ** (3-0); MS Residual =, 09245 DV: Y (%).	119

NOMENCLATURA

[Na₂S₂O₅]

Concentração da solução de tiosulfato de sódio,
57

[NaOH]

Concentração do hidróxido de sódio, 55

ΣA

Soma das áreas dos picos C14 a C24, 72

A

Massa de resíduo, 56

ABNT

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 69

AF

Água fria, 64

A_{hept}

Área do pico do heptadecanoato de metila, 72

ANP

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis, 24

AOCS

American Oil Chemists Society, 53

AQ

Água quente, 64

B

Bomba peristáltica, 64

Massa de ácido graxo, 56

Volume para Titular o Branco, 54

BS

Balão de separação, 64

CCD

Central Composite Design, 48

CEPED

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, 82

C_{hept}

Concentração da solução de heptadecanoato, 72

CP

Coluna de purificação, 64

DOU

Diário Oficial da União, 69

EMBRAPA

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 58

EN

Norma Europeia, 69

EUA

Estados Unidos da América, 27

EV

Vaso evaporador, 64

FID

Flame Ionization Detection, 72

FTIR

Espectrometria na região do Infravermelho com
Transformada de Fourier, 47

ISO

International Organization for Standardization,
69

*m*_{amostra}

Massa da amostra, 54

MEV

Microscopia Eletrônica de Varredura, 47

*m*_{final}

Massa da amostra seca, 55

*m*_{inicial}

Massa inicial da amostra, 55

MSR

Metodologia de Superfície de Resposta, 48

NRSP

Nanofiltração Resistentes a Solventes
Poliméricos, 47

RCM

Reator de Membrana Catalítica, 30

RCTA

Reator Contínuo Tanque Agitado, 36

RM

Reator de mistura, 64

RMICA

Reator de Membrana Inerte com Catalisador na
Alimentação, 30

RT

Reator Tubular, 36

S

Volume de titulante, 57

TC

Trocador de calor, 64

TP

Tanque pulmão, 64

UESC

Universidade Estadual de Santa Cruz, 71

UNIFACS

Universidade Salvador, 59, 60

USDA

United States Department of Agriculture, 27

 V_{NaOH}

Volume de hidróxido de sódio, 55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVO.....	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1. Biodiesel.....	23
3.2. Métodos de produção de biodiesel	23
3.2.1. Transesterificação.....	24
3.2.2. Transesterificação alcalina	25
3.2.3. Cinética da transesterificação alcalina	25
3.3. Matéria-prima oleaginosa.....	27
3.3.1. Soja.....	27
3.3.2. Dendê	28
3.4. Reator de membrana.....	30
3.4.1. Tipos de reator de membrana	31
3.5. Membrana	31
3.5.1. Tipos de membrana	32
3.5.2. Membranas aplicadas na produção de biodiesel	33
3.5.3. Membrana inerte	33
3.5.4. Membrana catalítica	35
3.6. Purificação de biodiesel	36
3.7. Processo contínuo de produção de biodiesel.....	37
3.8. Variáveis do processo contínuo via transesterificação alcalina	38
3.8.1. Presença de ácidos graxos e umidade.....	38
3.8.2. Tipo de álcool e razão molar óleo/álcool	39
3.8.3. Concentração e tipo de catalisador.....	39
3.8.4. Tempo e temperatura de reação.....	40
3.8.5. Velocidade de agitação.....	40
3.8.6. Tempo de residência.....	41
3.9. Planejamento experimental	41
3.10. Revisão da literatura.....	42
4. METODOLOGIA	48

4.1. Materiais utilizados	48
4.1.1. Álcool metílico anidro (CH ₃ OH)	48
4.1.2. Hidróxido de potássio (KOH)	49
4.1.3. Óleo de dendê.....	49
4.1.4. Óleo de soja.....	49
4.1.5. Membrana cerâmica	49
4.1.6. Resina para purificação de biodiesel	50
4.2. Caracterização do óleo	50
4.3. Métodos de caracterização do óleo	50
4.4. Neutralização do óleo.....	55
4.5. Produção de biodiesel em sistema reacional por batelada.....	56
4.5.1. Descrição do processo	57
4.6. Planejamento fatorial 2 ³	58
4.7. Desenvolvimento preliminar do processo semicontínuo.....	59
4.7.1 Sistema reacional de fluxo semicontínuo com separação por membrana	59
4.7.2. Equipamentos utilizados	59
4.7.3. Fluxograma.....	60
4.8. Divisão do sistema em subsistemas	61
4.9. Descrição do processo semicontínuo de produção apresentada em subsistemas	62
4.10. Métodos de caracterização do biodiesel.....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1. Montagem do sistema reacional.....	75
5.1.1. Testes de calibração das bombas peristálticas.....	75
5.1.2. Testes de estanqueidade da membrana.....	75
5.1.3. Sistema reacional de fluxo semicontínuo com reator de membrana	76
5.2. Neutralização do óleo de dendê	76
5.3. Caracterização dos óleos de soja e dendê.....	78
5.4. Caracterização do biodiesel.....	79
5.4.1. Produzido por reator em batelada.....	79
5.4.2. Produzido em sistema de fluxo semicontínuo	81
5.4.3. Comparação do desempenho do sistema em batelada com o sistema de fluxo semicontínuo com separação por membrana	83
5.5. Teste de modificação do sistema de evaporação.....	85
5.6. Tratamento estatístico dos dados experimentais	86
5.6.1. Análise de variância (ANOVA)	87
5.6.2. Gráfico do valor predito versus observado.....	89

5.6.3. Modelo de superfície de resposta (MSR)	89
5.7. Resultado da caracterização do biodiesel produzido de acordo com o planejamento experimental	93
5.8. Produção de biodiesel de dendê após avaliação da sensibilidade paramétrica no sistema de fluxo semicontínuo com reator de membrana.	95
6. CONCLUSÕES.....	98
7. REFERÊNCIAS	102
ANEXOS.....	114
1. Quantidades dos reagentes utilizados no processo em batelada.....	114
2. Curvas de calibração das bombas peristálticas.....	115
3. Cromatogramas das amostras de biodiesel.....	117
5. Coeficientes de regressão	118
6. Cálculos dos efeitos para o planejamento fatorial 2^3	119
7. Cromatogramas das análises de teor de éster	120
8. Propriedades físico-químicas do óleo	122
9. Propriedades físico-químicas do biodiesel	125

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

As questões que envolvem os cuidados com a atual situação do meio ambiente têm se tornado cada vez mais relevantes. Estudos científicos mostram que as principais causas dos desastres ambientais ocorridas atualmente devem-se ao fato do aumento crescente da temperatura atmosférica, ao qual se denomina efeito estufa. O principal causador do efeito estufa é o gás carbônico (CO₂) emitido para atmosfera a partir da queima de combustíveis fósseis em motores de combustão interna (SNYDER *et al.*, 2008; VAUHKONEN *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2008).

A utilização desses tipos de motores cresceu consideravelmente com o desenvolvimento tecnológico. Os combustíveis fósseis oriundos do petróleo são hoje a principal fonte de energia para as sociedades desenvolvidas e que buscam desenvolvimento (PIRES *et al.*, 2004). Por se tratar de uma fonte não renovável e significativamente poluidora, a busca de combustíveis alternativos renováveis e mais limpos tem se tornado pauta frequente no meio científico (PRADO *et al.*, 2006; LUENG *et al.*, 2010).

A crise mundial ocorrida na década de 1970, quando o acesso ao petróleo ficou bastante limitado, pois envolvia os países do oriente médio, principais produtores mundiais de petróleo, fez com que o Brasil desenvolvesse o projeto Pro-Álcool; e desde então ocorreu a utilização de combustíveis oriundos de biomassa (HILL, 2000; SILVA, 2008). Atualmente as agências regulamentadoras dos combustíveis já estabelecem um percentual definido do combustível etanol na composição da gasolina comercializada no país. Nesse contexto, na busca de novas alternativas de combustíveis que visam a utilização de fontes renováveis, o biodiesel é um potencial real e promissor para a substituição total ou parcial em motores de combustão interna de ciclo Otto (LOVATELLI *et al.*, 2001).

O biodiesel pode ser obtido a partir de qualquer tipo de ácido graxo, no entanto nem todos os ácidos graxos tem viabilidade industrial para a produção de biodiesel. Sendo assim, a utilização de resíduos graxos, gordura animal e óleos vegetais vêm sendo testados como matérias-primas para a produção de biodiesel (LIN; CHIU, 2009).

A produção de biodiesel é favorecida a partir de oleaginosas, isto porque promove o desenvolvimento da economia local das regiões produtoras, aumentando a geração de empregos, a distribuição de renda e proporcionando melhorias sociais às comunidades produtoras da matéria-prima (SILVA, 2008; RODRIGUES, 2007).

O biodiesel pode ser produzido através da reação de transesterificação (ou alcoólise), essa reação consiste na transformação de um ácido graxo de cadeia longa, em um éster alquílico. A mesma pode ocorrer através de rota catalítica ácida, alcalina ou enzimática. Atualmente nos processos industriais, o biodiesel é produzido via rota alcalina. Os álcalis mais utilizados nos processos são os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio. A utilização de álcoois de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol são predominantes nesse processo, com isso são gerados ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007; DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Atualmente no Brasil e no mundo, o processo predominante na produção do biodiesel, ocorre através da catálise homogênea utilizando o metanol como agente esterificante. O processo acontece em reator batelada ou em reatores contínuos tipo tanque agitado. A busca por novas formas de processos que possam levar à obtenção de biodiesel em larga escala e de maneira contínua, o que tornará o produto mais competitivo frente ao diesel fóssil, tem gerado os mais diversos estudos no campo da ciência e tecnologia (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Os processos contínuos que vem sendo desenvolvidos apresentam alguns problemas bastante significativos, que muitas vezes os tornam econômico e ambientalmente inviáveis. A transesterificação alcalina por ser uma reação reversível necessita de uma elevada concentração de álcool para que a mesma seja deslocada no sentido da formação do produto, no caso, o éster. Isso pode provocar problemas de separação de fases, a não uniformidade na especificação do produto, bem como uma elevada taxa de geração de efluentes nas etapas de purificação do biodiesel (CAO *et al.*, 2008; BAROUTIAN *et al.*, 2012)

Nesse contexto a produção de biodiesel a partir de reatores de membrana tem se tornado cada vez mais estudada, devido ao fato de que esse processo minimiza alguns dos principais problemas encontrados na purificação do biodiesel, tais como: alta umidade, dificuldade na separação das fases biodiesel/glicerina, elevada geração de efluentes, quando o mesmo é obtido na transesterificação via reator tanque agitado (CAO *et al.*, 2007; FALAHATI; TRAMBLEY, 2011).

OBJETIVO

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

- ✓ Avaliar um sistema de produção de biodiesel com reator de membrana, do tipo tubular, de fluxo semicontínuo, a partir de óleos vegetais.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Montagem do sistema reacional.
- ✓ Caracterização dos óleos vegetais de soja e dendê empregados na produção de biodiesel.
- ✓ Produção e caracterização de biodiesel a partir dos óleos de soja e dendê, em sistema de batelada e em sistema reacional de membrana com fluxo semicontínuo.
- ✓ Comparação do desempenho dos processos em batelada e semicontínuo.
- ✓ Desenvolvimento de um planejamento experimental 2^3 , para avaliação preliminar da produção de biodiesel e caracterização do biodiesel.
- ✓ Avaliação da sensibilidade paramétrica, através da análise de variância, modelo de superfície de resposta.
- ✓ Produção e caracterização de biodiesel a partir do óleo de dendê, com a melhor combinação de variáveis obtidas com a realização do planejamento experimental utilizando o óleo de soja.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais tecnicamente designado como B100. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP em sua Resolução ANP nº 7/2008 define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

O biodiesel também pode ser definido como um combustível oriundo de biomassa, ambientalmente correto, renovável e biodegradável; e que é constituído de ésteres alquílicos, oriundos da reação de transesterificação de quaisquer ácidos graxos de cadeia longa com álcoois de cadeia curta, geralmente, metanol e etanol, e que pode assim substituir o óleo diesel de origem fóssil (MEHER *et al.*, 2006).

3.2. Métodos de produção de biodiesel

A utilização de óleos vegetais e gorduras animais, diretamente como combustíveis é inviável, devido a presença de inúmeras impurezas nesses compostos, tais como: esteróis, fosfolípidios, ácidos graxos livres, água, odores, entre outras. Devido a presença desses contaminantes as suas propriedades, tais como acidez, viscosidade, umidade e combustão, inviabilizam a sua utilização, contudo a partir de modificações químicas simples esses compostos podem ser utilizados como biodiesel (CRABBE *et al.*, 2001; BARNWAL; SHARMA, 2005; MEHER *et al.*, 2006; KEGL, 2008).

Existem na literatura alguns tipos de processamento de óleos vegetais e gorduras animais, que são utilizados na produção de biodiesel, tais como: transesterificação ou

alcoólise, esterificação ácida, hidroesterificação, entre outros (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; PARENTE, 2003; MEHER *et al.*, 2006).

3.2.1. Transesterificação

Os processos de transesterificação, de óleos vegetais e gorduras animais, estão baseados em reações estequiométricas, de um triacilglicerol com álcool, na presença de catalisador. A transesterificação ocorre em três etapas de acordo com o esquema de equações reversíveis e consecutivas, apresentadas na Figura 1, onde ocorre a formação dos intermediários: mono e diacilglicerol, (BOUAID *et al.*, 2005; FELIZARDO *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007).

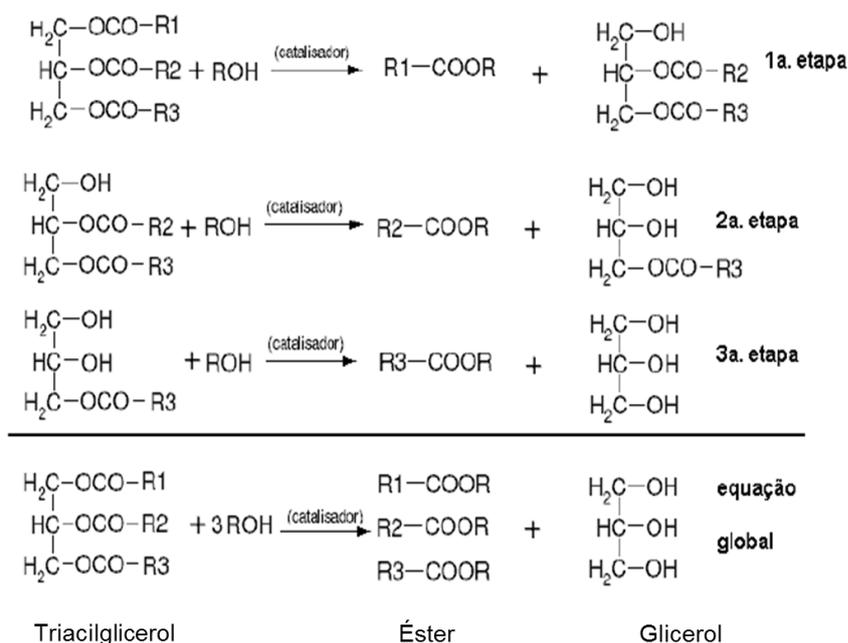


Figura 1 - Esquema das etapas da transesterificação de triacilglicerol.

Na reação de transesterificação são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol. Na prática utiliza-se um excesso de álcool para deslocar a reação no sentido dos produtos, aumentando assim a produção dos ésteres formados e facilitando a separação do

glicerol que também se forma na reação (SCHUCHARDT *et al.*, 1995; TASTOUSH *et al.*, 2004; MARCHETTI *et al.*, 2007).. Todavia deve-se tomar cuidado com o excesso de álcool, pois tal excesso pode a partir de certo ponto dificultar a separação das fases, bem como interferir diretamente em outras propriedades físico-químicas do biodiesel, por exemplo viscosidade ponto de fulgor e densidade (BERRIOS; SKELTON, 2008)

3.2.2. Transesterificação alcalina

Do ponto de vista cinético a reação de transesterificação pode ser realizada utilizando catalisadores homogêneos (alcalinos ou ácidos), enzimáticos ou heterogêneos.

A transesterificação via catálise homogênea alcalina é a mais atrativa, pois esses catalisadores são menos corrosivos do que os catalisadores ácidos. Os catalisadores mais utilizados nos processos industriais são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) (MA *et al.*, 1998; GERPEN, 2005). Apesar de, no Brasil, o KOH ser mais caro do que o NaOH, a vantagem em sua utilização é a menor formação de sabão durante a reação de transesterificação (PARENTE *et al.*, 2003; SANTACESARIA *et al.*, 2007).

A transesterificação alcalina, na indústria, é uma rota mais recomendada quando o óleo vegetal apresenta uma acidez (presença de ácidos graxos livres) de no máximo 0,5%. Caso contrário é recomendado um pré-tratamento antes da utilização do óleo no processo de produção de biodiesel. O pré-tratamento mais utilizado é uma esterificação rápida utilizando ácido sulfúrico e álcool (MARCHETTI *et al.*, 2007).

3.2.3. Cinética da transesterificação alcalina

✓ Velocidade de reação

A velocidade de reação para reações reversíveis em um reator de volume constante, nesse caso para a transesterificação de um triacilglicerídeo é dada genericamente pelo balanço de massa para uma reação genérica apresentada na Equação 1 (FOGLER, 2006).

$$r_a = k_{-a}[C]^c[D]^d - k_a[A]^a[B]^b \quad (1)$$

$$r_a = \frac{d[A]}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-a}[C]^c[D]^d - k_a[A]^a[B]^b \quad (3)$$

✓ Modelo cinético

O conhecimento da cinética da reação é uma importante ferramenta para o desenvolvimento dos processos químicos.

Cheng et al. estudaram a reação de transesterificação de óleo de canola em reator de membrana, onde as variáveis estudadas foram razão molar óleo/álcool, temperatura de reação e concentração de catalisador, para a avaliação cinética utilizaram um modelo matemático aproximado proposto por Vicente et al., 2005. O modelo apresenta seis constantes cinéticas levando em consideração as três reações diretas e as três reações inversas que compõe o modelo proposto para a transesterificação de triacilglicerídeos. O modelo considerado por Cheng et al. 2010 é apresentado a na Figura 2.

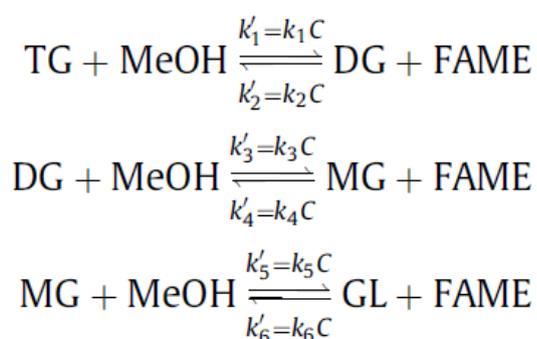


Figura 2 - Mecanismo de reação de transesterificação.
Fonte: Adaptado de CHENG *et al.*, 2010.

MCFARLANE *et al.*, 2010 considerou a Lei de Arrhenius para a constante de velocidade de reação na reação de transesterificação mostrando que a mesma depende apenas da temperatura da reação segunda a Equação 4.

$$k = AT^n e^{-E_a/(RT)} \quad (4)$$

Dessa forma, JANSRI *et al.*, 2011, considerando as etapas reversíveis para a reação de transesterificação propôs um modelo para a equação de balanço de massa para a produção de éster metílico de ácido graxo, apresentado na Equação 5.

$$\begin{aligned} \frac{d[FAME]}{dt} = & k_1[TG][MEOH] - k_2[DG][FAME] + k_3[DG][MEOH] \\ & - k_4[MG][FAME] + k_5[MG][MEOH] - k_6[GL][FAME] \end{aligned} \quad (5)$$

3.3. Matéria-prima oleaginosa

Algumas espécies vegetais oleaginosas, presentes no Brasil, são usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso.

3.3.1. Soja

Soja (*Glycine max*) é um grão rico em proteínas, cultivado como alimento tanto para humanos quanto para animais. Pertence à família *Fabaceae* (leguminosa), assim como o feijão, a lentilha e a ervilha. Amplamente empregada na alimentação, sobretudo na indústria de óleos comestíveis, é originária da China e do Japão (MACIEL *et al.*, 2005; WIKIPÉDIA).

O óleo de soja é o mais utilizado pela população mundial no preparo de alimentos.

Também é extensivamente usado em rações animais. Outros produtos derivados da soja incluem: farinha, sabão, cosméticos, resinas, tintas, solventes e biodiesel.

De acordo com o *United States Department of Agriculture* – USDA, os maiores produtores mundiais de soja, atualmente, são os Estados Unidos da América – EUA, o Brasil, a Argentina, a República da China e a Índia. O Brasil, juntamente com os EUA, é responsável por cerca de 60% da produção mundial do grão de soja, sendo o Brasil o segundo maior produtor, apresentando uma produção de cerca de 78 milhões de toneladas na safra de 2012/2013 (USDA, 2012). A região Centro-Oeste é a maior produtora nacional e foi responsável por cerca de 45% da produção nacional. A Figura 2 apresenta imagens da vagem da soja, do grão de soja e do óleo de soja.



Figura 3 - Vagem da soja, grão de soja e óleo de soja.

Fonte: (Adaptado de PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2013; DREAMSTIME, 2013).

3.3.2. Dendê

O dendezeiro (*Eleais Guineensis Jaquim*) planta de origem africana trazida para o Brasil, através dos escravos, durante o século XVII; e que conseguiu uma excelente adaptação ao clima local, tem a maior capacidade de produção de óleo por unidade de área plantada, dentre todas as oleaginosas existentes e mapeadas no Brasil (FURLAN JUNIOR *et al.*, 2004).

Existem duas variedades predominantes: a Dura e a Tenera. A Dura, por ser mais resistente a pragas e doenças, é a mais abundante nas áreas de dendezeiro. Porém, apresenta uma menor produtividade de óleo por hectare produzido, quando comparado a Tenera. A

Tenera, apesar de ser menos resistente a pragas e doenças e ter uma exigência maior de nutrientes, apresenta uma produção de 30 t/ha.ano e tem um percentual de 22% em massa na produção de óleo (SILVA, 2008).

Os principais produtores mundiais de dendê são a Malásia, a Indonésia e a Nigéria, sendo o Brasil o décimo primeiro nesse *ranking*. No Brasil, as regiões Norte e Nordeste são grandes produtoras de óleo de dendê, sendo a Bahia o segundo maior produtor, com uma produção de 155.651 t/ano, ficando atrás apenas do Pará, que produz cerca de 747.666 t/ano (BAROUTIAN *et al.*, 2010).

O óleo de dendê é o principal composto obtido a partir da polpa do dendezeiro. A sua elevada produção industrial tem diversas aplicações, tais como, indústria de alimentos, cosméticos e siderurgia; devido à sua elevada resistência térmica. Busca-se também a utilização do óleo de dendê na produção de biodiesel (SILVA, 2008).

O óleo de dendê tem se mostrado como um insumo em potencial na produção de biodiesel, isto se deve ao fato de que a produção ocorre de forma perene, suas propriedades físico-químicas são bastante semelhante as do seu respectivo biodiesel. A sua alta produtividade e o potencial comprovado para a sua produção em larga escala também constituem um ponto favorável em sua utilização.

O Brasil possui tecnologia capaz de aumentar ainda mais a área plantada da cultura do dendezeiro. O custo com a produção da tonelada é inferior ao de muitas outras oleaginosas, e o retorno com o valor de venda é significativo, apresentando ainda uma grande área com potencial para o plantio dessa cultura (SILVA, 2008). A Figura 3 apresenta imagens do dendezeiro, do coco do dendê e do óleo de dendê.



Figura 4 - Dendezeiro, dendê, óleo do dendê.

Fonte: (Adaptado de PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2013; DREAMSTIME, 2013).

3.4. Reator de membrana

Atualmente os fatores que mais limitam o processo de produção de biodiesel em larga escala industrial são de aspectos econômicos, relacionados ao custo da matéria-prima que chega a ser 80% do custo da produção, as etapas de purificação e o grande número de equipamentos que envolvem essas etapas. Toda reação química tende ao equilíbrio químico, e promover o deslocamento dessa reação na direção dos produtos é um ponto chave na viabilização de determinados processos. Convencionalmente isso é obtido utilizando-se catalisadores especiais, altas temperaturas e pressão de operação. Esses fatores reunidos promovem a inviabilização técnico-econômica do processo (GEORGOGIANNI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010; FALAHATI; TRAMBLEY, 2011).

Os reatores de membrana possibilitam um aumento na conversão de reações altamente reversíveis, devido ao fato de provocar o deslocamento da reação no sentido de formação do produto. Isto é possível devido à alta permeabilidade seletiva da membrana empregada no sistema reacional. Dessa forma possibilita a obtenção de elevadas conversões mesmo em temperatura e pressão de operação mais baixa, ou ainda favorecendo reações termodinamicamente desfavoráveis (RANGEL, 1997; CAO *et al.*, 2007). A Figura 4 apresenta o esquema de um reator de membrana catalítica, ilustrando a permeabilidade dos compostos da mistura reacional através da membrana catalítica.

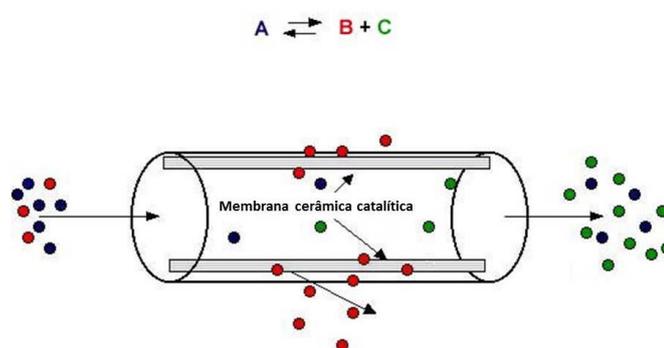


Figura 5 - Esquema de um reator de membrana catalítica.
Fonte: (Adaptado de FOGLER, 2005)

3.4.1. Tipos de reator de membrana

Reatores de membrana são especialmente usados quando a reação envolve algum tipo de catalisador. Existem dois tipos principais de reator de membrana: os inertes e os catalíticos. Os reatores de membranas inertes são aqueles cuja membrana não participa diretamente da reação elas atuam apenas como uma barreira para alguns reagentes e produtos. Esses reatores cujo catalisador flui juntamente com os reagentes diretamente na alimentação são denominados de Reator de Membrana Inerte com Catalisador na Alimentação – RMICA (FOGLER, 2005).

Os reatores de membrana catalítica possuem membranas que contém um sítio catalítico ou são revestidas de material que contém o catalisador, o que significa que, além de ocorrer a permeação dos produtos através da membrana, a mesma participa da reação química. Esse reator é conhecido por Reator de Membrana Catalítica – RMC (FOGLER, 2005).

A transesterificação em reator de membrana tem sido cada vez mais estudada e tem se mostrado de grande interesse, pois ocorre simultaneamente o processo de reação e separação. Isto faz com que o produto gerado nesse tipo de reator tenha uma excelente qualidade, dispensando assim maiores gastos e transtornos nas etapas de purificação, após a síntese do biodiesel de modo convencional (COUTINHO *et al.*, 2009; BADENES *et al.*, 2011).

3.5. Membrana

Membranas constituem barreiras semipermeáveis capazes de separar uma mistura de várias fases e restringir a passagem de determinadas substâncias (STRATHMANN, 1990; SHUIT *et al.*, 2012). A sua função principal está relacionada com a sua propriedade mais evidente, a alta seletividade. Essa propriedade é inerente ao tamanho dos poros da membrana, que permite a seleção das substâncias a partir do tamanho da molécula. Com isso a difusividade da molécula, em meio a matriz da membrana, e as cargas elétricas associadas às mesmas complementam essa importante propriedade (RANGEL, 1997; TSURU *et al.*, 2004; COUTINHO *et al.*, 2009).

A Figura 5 mostra um esquema da separação de reagentes e produtos, através de uma membrana cerâmica constituída de óxido de titânio e alumina, após a reação de transesterificação. Ocorre a permeação seletiva do fluido para a área externa da membrana, apenas as moléculas de triglicerídeos não permeiam a membrana.

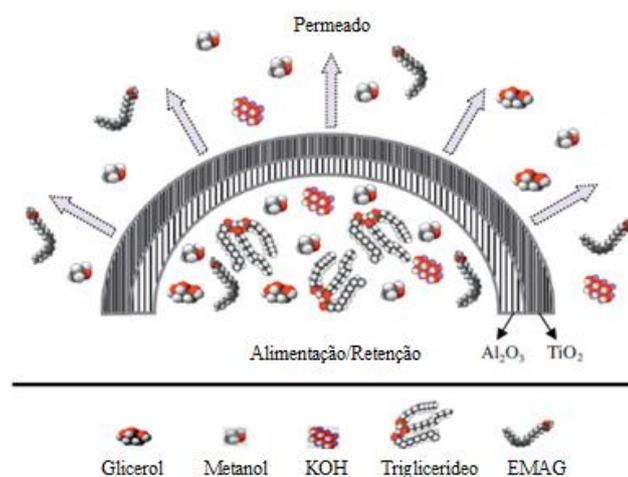


Figura 6 - Combinação de transesterificação e separação de triglicerídeos.
Fonte: (Adaptado de BAROUTIAN *et al.*, 2006).

3.5.1. Tipos de membrana

As membranas se dividem em duas classes distintas: orgânicas e inorgânicas. Dentre as orgânicas, as poliméricas são as que apresentam maior destaque, tais como acetato de celulose, polisulfonas e difluoreto de polivinilideno; já entre as inorgânicas as que apresentam maior destaque são as de materiais cerâmicos. No entanto, a produção de biodiesel tem uma maior aplicação das membranas cerâmicas. O fator mais relevante para essa aplicação é que as mesmas apresentam uma boa resistência física, química e térmica (COUTINHO *et al.*, 2009; SHUIT *et al.*, 2012).

3.5.2. Membranas aplicadas na produção de biodiesel

Nos processos de produção de biodiesel, atualmente desenvolvidos, as membranas mais utilizadas são as de composição cerâmica. Membranas constituídas de óxidos, tais como $\text{TiO}_2/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{SiO}_2/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, zircônio e carbono poroso, são significativamente mais resistentes a solvente orgânicos. Esta característica consiste no principal fator da utilização desse tipo de membrana na produção de biodiesel (BAROUTIAN *et al.*, 2010; BADENES *et al.*, 2011; HASHEMINEJAD *et al.*, 2011). As principais vantagens na utilização de membranas na produção de biodiesel são: seletividade na remoção dos produtos contidos na mistura reacional, o controle na adição de reagentes a mistura reacional e a intensificação do contato entre os reagentes e o catalisador (WESTERMANN; MELIN, 2009; SHUIT *et al.*, 2012).

3.5.3. Membrana inerte

A produção de biodiesel em sistemas contínuos, onde é realizada catálise homogênea, é significativamente favorecida, com a utilização de membrana microporosa, cerâmica e inerte (BAROUTIAN *et al.*, 2011; CAO *et al.*, 2008). A diferença de polaridade das moléculas incorre na formação de uma mistura de duas fases entre o metanol e o óleo, onde gotículas do óleo ficam suspensas em uma fase rica em metanol (DUBÉ *et al.*, 2007; SHUIT *et al.*, 2010). A membrana cerâmica inerte nesse caso, é utilizada com a finalidade de separar componentes específicos da mistura reacional, usando como princípio o impedimento estérico relativo a sua microporosidade.

A imiscibilidade das fases dificulta a transferência de massa entre elas, dessa forma, a transesterificação ocorrerá na interface das gotículas da emulsão (DUBÉ *et al.*, 2007; ATAYA *et al.*, 2006; HASHEMINEJAD *et al.*, 2011). Após a transesterificação os componentes permeiam a membrana quando submetidos a uma pressão adequada. O triglicerídeo permanece no meio reacional sendo continuamente convertido em éster devido a restrição ao tamanho do poro da membrana, possibilitando altas conversões para o sistema reacional de membrana (DUBÉ *et al.*, 2007; CAO *et al.*, 2008; BAROUTIAN *et al.*, 2011).

✓ Influência do tamanho do poro

O modelo proposto por CHONG *et al.*, 2013 é apresentado a seguir. A Equação 6 representa a equação da continuidade para a camada de polarização das mistura reacional durante a reação de transesterificação. A Equação 7 é a equação da continuidade para a região intramembrana.

$$\frac{\partial(C)}{\partial t} = - \frac{\partial(N)}{\partial z} \quad (6)$$

$$\frac{\partial(C)}{\partial t} = - \frac{\partial(N')}{\partial z} \quad (7)$$

Uma vez que a o processo é interativo a estimativa inicial do fator de rejeição R_i^I é obrigatório. A estimativa pode ser feita assumindo um fluxo de Poiseuille nos poros, onde r_{poro} é o raio do poro. Usando os valores calculados para a concentração de soluto na camada limite da interface da membrana ($z=0$), pode-se calcular R_i^I .

$$R_i^I = 1 - \frac{C_{p,i}^I}{C_{b,i}^I} = 1 - 2 \left(1 - \frac{r_{soluto}}{r_{poro}} \right)^2 + \left(1 - \frac{r_{soluto}}{r_{poro}} \right)^4 \quad (8)$$

✓ Transferência de massa

Para a elaboração de um modelo de transferência de massa para um sistema com duas fases líquidas, CHONG *et al.*, se baseou na equação de Maxwell-Stefan apresentada na Equação 9.

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu + \frac{C_i \bar{V}_i}{C_t RT} \nabla P = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{C_t D_{ij}} - \frac{1}{B_0} k_i \Phi_i u_i \quad (9)$$

Onde,

x_i : fração molar

R: constante dos gases

T: temperatura

$\nabla_{T,P} \mu$: gradiente de potencial químico

\bar{V}_i : volume específico

∇P : gradiente de pressão

C: concentração molar

N: fluxo do soluto

D: coeficiente de difusão de Maxwell – Stefan

B_0 : parâmetro de permeabilidade

k: coeficiente de velocidade

Φ : fração volumétrica

u: velocidade

t: subscrito da condição soluto total

3.5.4. Membrana catalítica

Para a produção de biodiesel cada vez mais, buscam-se alternativas que visam à otimização do processo produtivo, dessa forma a utilização de membranas nesse tipo de processo tem sido objeto de estudos (HASHEMINEJAD *et al.*, 2011). A catálise heterogênea tem sido objeto de estudo quanto a sua aplicação ao processo de produção de biodiesel. Objetivando diminuir as etapas de purificação do biodiesel e produzir um biodiesel de melhor qualidade quando comparado ao modo convencional de produção. A imobilização de catalisadores em matriz cerâmica tem um potencial promissor na utilização de membrana catalítica para a produção de biodiesel (MOREIRA *et al.*, 2007; COUTINHO *et al.*, 2009). Todavia, devido aos problemas encontrados com relação à transferência de massa, a

inativação do catalisador e a lixiviação do catalisador da matriz cerâmica, a utilização desse tipo de membrana ainda não atingiu a escala industrial (XU *et al.*, 2007; PRADO, 2009; ZHANG *et al.*, 2010).

3.6. Purificação de biodiesel

As questões ambientais, referentes à geração demasiada de efluentes a partir da produção de biodiesel, têm direcionado diversos estudos que visam a purificação do biodiesel através da utilização de resinas de troca iônica (MORALES *et al.*, 2011). O termo é comumente chamado de lavagem a seco, pois se utiliza da capacidade de troca iônica inerente a resina para eliminar os contaminantes presentes no biodiesel proveniente da mistura reacional. Os contaminantes mais comuns presentes no biodiesel produzido a partir da transesterificação de óleo vegetais são os seguintes: traços de glicerol, metanol, sais e catalisador, provenientes da mistura reacional (ROHM; HAAS, 2006; BERRIOS *et al.*, 2008).

A purificação do biodiesel através da utilização de resinas de troca iônica elimina a geração de efluentes, que são gerados com os métodos de purificação tradicionais, onde é utilizado grandes volumes de água para a remoção das impurezas presentes após a etapa de reação (BERRIOS *et al.*, 2008; MORALES *et al.*, 2011). A utilização desse tipo de resina tem se tornado cada vez mais frequente na produção industrial de biodiesel. Geralmente, são utilizadas colunas com leito fixo de resina, onde é promovida a passagem do biodiesel através do leito, e o contato promove a purificação do mesmo. A Figura 6 mostra o esquema de uma coluna de purificação utilizando resina de troca iônica.

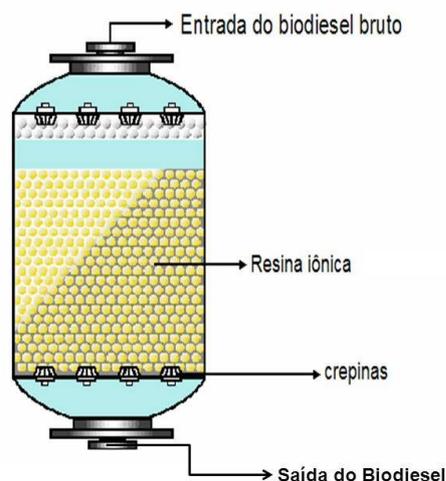


Figura 7 - Coluna de purificação com leito de resina de troca iônica.
Fonte: (Adaptado de ROHM; HAAS, 2006).

3.7. Processo contínuo de produção de biodiesel

A produção de biodiesel em escala industrial vem sendo realizada predominantemente em reatores tipo Reator Contínuo Tanque Agitado – RCTA e Reator Tubular – RT (MINAMI; SAK, 2006; HE *et al.*, 2007). O processo contínuo apresenta significativa vantagem quando comparado ao processo em batelada, que apresenta elevado tempo de processamento, problemas com a qualidade do produto e elevados custos de pós-tratamento. Dessa forma o aumento do volume produzido, via processo contínuo, diminui significativamente os custos de produção do biodiesel.

Contudo o biodiesel produzido ainda apresenta níveis de impureza, que não satisfazem as normas exigidas pela ANP, incorrendo em posteriores tratamentos de purificação para padronizar o biodiesel produzido dentro dessas exigências. Dessa forma encarecendo o produto, tornando-o não competitivo junto ao diesel fóssil.

A produção em reator de membrana tenta minimizar essas etapas de pós-tratamentos, acarretando na diminuição desses custos e viabilizando a competitividade do biodiesel produzido via catálise alcalina homogênea. Isto porque a reação e a separação do produto acontecem de forma simultânea. Assim a avaliação e controle das variáveis de processo durante a produção de biodiesel em fluxo contínuo tem uma importância significativa na obtenção de elevadas conversões (COUTINHO *et al.*, 2009; BADENES *et al.*, 2011).

3.8. Variáveis do processo contínuo via transesterificação alcalina

Nos sistemas de processamento contínuo, onde as paradas do processamento quase não ocorrem, o controle das variáveis ótimas para a obtenção de um produto que esteja dentro das especificações é de fundamental importância (MA *et al.*, 1998; CRABBE *et al.*, 2001).

Na produção de biodiesel, via transesterificação alcalina em sistemas contínuos, a avaliação das variáveis de processo é um ponto importante para obter níveis satisfatórios de conversão durante o processamento. Na literatura inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de determinar as principais variáveis que influenciam na produção de biodiesel em sistemas contínuos (CRABBE *et al.*, 2001; DEMIRBAS, 2008; KRAUSE, 2008).

As variáveis que mais influenciam na transesterificação alcalina em sistema contínuo são: umidade, a temperatura, a concentração do catalisador, tipo de catalisador, razão óleo/álcool, presença de ácidos graxos, o tempo de residência e velocidade de agitação.

3.8.1. Presença de ácidos graxos e umidade

Para a transesterificação alcalina de óleos vegetais os teores de umidade e ácidos graxos são bastante importantes para a viabilização do processo. Na reação catalisada por uma base, o teor de ácidos graxos livres, que indica o índice de acidez do óleo, deve ser de no máximo 0,5%. Isto porque o elevado índice de acidez do óleo na presença da água interfere diretamente na conversão em éster, pois promove a maior formação de sabão. A reação de hidrólise na presença do triacilglicerol promove a formação do ácido graxo. A formação de sabão interfere diretamente na viscosidade do sistema e na separação do glicerol (FREEDMAN *et al.*, 1984; DORADO *et al.*, 2002).

3.8.2. Tipo de álcool e razão molar óleo/álcool

Pela estequiometria, para ocorrer a transesterificação completa de 1 mol de ácido graxo, são necessários 3 mols de álcool. Como a reação de transesterificação é uma reação reversível, a utilização de excesso de álcool é necessária para favorecer o deslocamento da reação no sentido da formação de ésteres. A literatura aponta que uma razão molar óleo/álcool de 1:6 promove uma máxima conversão de ésteres (ZHOU *et al.*, 2003; MEHER *et al.*, 2006).

O excesso de álcool apesar de não interferir diretamente nos índices de iodo, acidez, de peróxido, e de ésteres produzido, aumenta a dificuldade da separação entre os ésteres e glicerol formado na transesterificação de ácidos graxos, bem como aumenta os custos da produção do biodiesel (TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003). A produção de biodiesel através da transesterificação alcalina via rota etílica apresenta uma maior dificuldade, ao ser comparada a rota metílica, devido a formação de emulsões estáveis durante a etanolise.

Devido a imiscibilidade do metanol e do etanol em ácidos graxos, a agitação mecânica da mistura é fundamental na transferência de massa de uma fase para outra. Contudo a estabilidade da emulsão formada com o etanol dificulta a separação das fases ésteres e glicerol após a reação, que não ocorre quando a transesterificação ocorre via rota metílica (ZHOU *et al.*, 2003; TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003).

3.8.3. Concentração e tipo de catalisador

A reação de transesterificação de um ácido graxo via catálise básica ocorre significativamente mais rápida do que quando é realizada via catálise ácida. Devido a esse fator e a menor capacidade de causar corrosão, os catalisadores alcalinos são mais frequentemente utilizados nos processos industriais (FREEDMAN *et al.*, 1986; GRAILLE *et al.*, 1986).

Dentro dessa perspectiva os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos, carbonatos e alcoóxidos de sódio e potássio. Os alcoóxidos alcalinos se apresentam como os catalisadores mais reativos, o CH_3ONa , utilizado em metanolise apresenta conversões acima

de 98%, em tempos relativamente baixos de reação, 30 minutos (SCHWAB *et al.*, 1987; BAJWA *et al.*, 1987; WIMMER *et al.*, 1993).

No entanto, hidróxidos de metais alcalinos são significativamente mais utilizados por serem mais baratos e apresentarem conversões tão satisfatórias quanto os alcoóxidos, quando tem suas concentrações aumentadas em 1 ou 2%, com relação a concentração dos alcoóxidos. A principal desvantagem é a formação de sabão se o óleo apresentar umidade elevada. A reação de saponificação é indesejada, pois diminui significativamente a formação de ésteres (FREEDMAN *et al.*, 1984; KUCEK *et al.*, 2007).

A utilização de carbonato de potássio, em concentrações de 2 a 3% em mols, promoveu a produção ésteres alquílicos com altos rendimentos e possibilitou a diminuição da formação de sabão, isto pode ser explicado devido ao fato de ser formado bicarbonato, que não se hidrolisa, ao invés de água (BAJWA *et al.*, 1987).

3.8.4. Tempo e temperatura de reação

A literatura mostra que estudos realizados com óleos vegetais, utilizando concentração do catalisador metóxidos de sódio de 0,5%, razão óleo/metanol 1:6 e temperatura de 60°C, atinge a conversão de 80% em cerca de 1 minuto de reação, e que após 1h as conversões obtidas ficaram entre 93-98% (FREEDMAN *et al.*, 1984).

A transesterificação de óleo refinado utilizando NaOH a uma concentração de 1%, com uma razão óleo/álcool de 1:6 e temperaturas variando em 32, 45 e 60°C, as conversões obtidas foram respectivamente 64, 87 e 94%, o tempo de reação foi de 15 minutos. Rendimentos iguais para 45 e 60°C e ligeiramente menor para 32°C foram obtidos após 1h de reação (MA *et al.*, 1998).

3.8.5. Velocidade de agitação

A velocidade de agitação da mistura heterogênea álcool e triglicerídeo é de fundamental importância, pois facilita a transferência de massa da interface óleo para a interface álcool, possibilitando assim a ocorrência da reação. Sendo assim uma agitação mais

vigorosa aumenta a transferência de massa e conseqüentemente melhora o rendimento da reação de transesterificação (MA *et al.*, 1999; STAMENKOVIC *et al.*, 2007).

3.8.6. Tempo de residência

A reação de transesterificação alcalina é uma reação muito rápida, vários estudos mostram que altos níveis de conversão de triglicerídeos em ésteres são alcançados, podendo atingir o equilíbrio em tempos relativamente pequenos, e a partir de então não ocorrem mudanças significativas na composição do biodiesel avaliado. Em sistemas de fluxo contínuo com separação por membranas o tempo de residência pode ser avaliado através fluxo de alimentação de matéria-prima entre a sua entrada no sistema e a sua permeação através da membrana (ZHANG *et al.*, 2010; REN *et al.*, 2012).

3.9. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta que permite uma avaliação mais consistente e econômica de um processo. A realização desse tipo de avaliação permite observar uma determinada propriedade de interesse (resposta). No presente trabalho essa resposta foi a conversão do triacilglicerol em éster, através de fatores que podem influenciar essa resposta. Os fatores avaliados nesse trabalho foram as variáveis de processo: concentração de catalisador, razão molar óleo/álcool e temperatura de reação.

A avaliação desses fatores pode ser realizada através de um planejamento fatorial 2^3 , onde os fatores do planejamento são avaliados em dois níveis máximo e mínimo. Com a utilização de softwares pode-se obter as funções que descrevem essa influência, a qual chama-se de superfície de resposta, que possibilita observar a influência individual do fator, bem como suas interações. A metodologia de otimização por superfície de resposta – MSR permite encontrar as condições ótimas do sistema que se deseja avaliar, isso quer dizer maximizar ou minimizar algum tipo de resposta (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2001).

3.10. Revisão da literatura

Em 2007, **Cao et al.** estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de canola e metanol em reator de membrana. A membrana utilizada no reator tinha a função de separar o óleo emulsionado que não reagiu do fluxo de produto, produzindo éster metílico de ácido graxo de elevado grau de pureza. Foram estudados os efeitos do tamanho de poro da membrana utilizada no reator semicontínuo e a carga inicial de óleo de canola/metanol. Quatro membranas de carbono com diferentes tamanhos de poros 0,05, 0,2, 0,5, e 1,4 μm foram testadas, com quatro diferentes frações iniciais de volume de metanol 0,29, 0,38, 0,47, e 0,64. Verificou-se que todas as quatro membranas promovem a retenção do óleo de canola no reator. Foi observada a permeação para as frações iniciais volume de metanol 0,38, 0,47, e 0,64, enquanto que não foi observada para 0,29. As cargas de óleo iniciais representam razões molares metanol/óleo de 11:1, 16:1, 23:1 e 46:1. Para todas as corridas, não foram encontrados triglicerídeos na mistura que permeou a membrana. A mistura rica em éster foi resfriada até à temperatura ambiente, não foi detectado glicerol nessa fase rica. Observaram a possibilidade de diminuir a razão molar metanol/óleo para níveis de 6:1 com um único passo de recirculação.

Em 2008, **Sanli e Canakci** estudaram a produção de biodiesel a partir de óleos de semente de girassol, de milho, de soja, de canola, de avelã, de semente de algodão em reação de transesterificação com os álcoois com metanol, etanol, 2-propanol e 1-butanol. Os catalisadores avaliados foram o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e ácido sulfúrico. Avaliaram as taxas de conversão em éster após a reação de transesterificação e algumas propriedades físico-químicas do combustível, tais como, viscosidade, densidade e teor de glicerina total e livre. Como resultado concluíram que o metanol se mostra como o álcool mais apropriado dentre os estudados para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação alcalina, a conversão em éster foi de 97,85%, para uma concentração de catalisador de 1,0% (m/m), razão molar álcool/óleo 6/1, tempo de reação de 1h, e temperatura de reação ambiente. Os demais álcoois devem preferencialmente ser utilizados com catalisador ácido, sendo, no entanto, o tempo de reação demasiadamente longo, em torno de 48 horas. Concluíram ainda que o catalisador alcalino hidróxido de potássio é superior ao hidróxido de sódio em sua atividade catalítica, para concentração de 1% (m/m), as conversões foram 97,85 e 94,78%, respectivamente. Entre os óleos estudados o óleo de semente de

girassol apresentou os melhores resultados no que se refere as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido, e o óleo de semente de algodão os piores em execução do experimento e propriedades físico-químicas.

Em 2008, **Berrios *et al.*** estudaram a comparação de métodos de purificação de biodiesel a fim de atender ao grau de pureza bastante rigoroso estabelecido na Norma Europeia para o biodiesel (EN 14214). Apontam a purificação através de lavagem com água como o método mais comumente usado na purificação do biodiesel, todavia se faz necessária uma quantidade significativa de purificação pós transesterificação. Avaliaram as formas mais recentes de purificação, que são através de resinas de troca iônica e a utilização de silicato de magnésio como um adsorvente sólido. Os três métodos foram testados sob várias condições de reação (temperatura, concentração, taxa de agitação, etc), a fim de comparar o que dá melhores resultados. As resinas utilizadas no trabalho foram BD10 DRY (Rohm & Hass) e PD206 (Purolite); o silicato de magnésio utilizado foi o (Magnesol[®]) produzido pela britânica Hydrotechnik e pela americana Dallas Corporation. Verificou-se que é necessária a remoção prévia de metanol para evitar a saturação dos adsorventes. O glicerol e o teor em sabão foram removidos em todos os processos. Não foram encontradas diferenças significativas nos outros parâmetros testados.

Em 2009, **Wang *et al.*** estudaram o processo de purificação do biodiesel através da separação por membrana. O processo estudado foi desenvolvido para reduzir o uso da água no processo de lavagem convencional. O biodiesel bruto produzido a partir de óleo de dendê foi submetido a filtração com membrana cerâmica com tamanhos de poro 0,6; 0,2 e 0,1 μ m para remover resíduos de sabão e glicerol livre. A pressão transmembranar foi de 0,15 MPa e a temperatura 60°C. O fluxo através da membrana foi mantido em 300 (L/m².h) quando a razão da concentração volumétrica foi igual a 4. O teor de potássio, sódio, cálcio e magnésio em todo o permeado foram de 1,40; 1,78; 0,81 e 0,20 mg/kg, respectivamente, conforme determinado por espectroscopia de emissão atômica de plasma. Estes valores são inferiores às especificações EN 14538. O glicerol livre residual no permeado foi estimado por extração de água, o seu valor foi de 0,0108 % em massa.

Em 2009, **Cheng *et al.*** estudaram a obtenção contínua de biodiesel de alta pureza, através de um sistema contendo um separador de membrana integrado com uma etapa de extração líquido-líquido para o sistema de óleo-FAME-MeOH. Os dados de equilíbrio de fases líquido-líquido de óleo-FAME-MeOH são determinados experimentalmente e em comparação com a previsão geral do UNIFAC modificado. O teste de linha de amarração

demonstra que a composição da fase rica em metanol é livre de triglicerídeos a 20°C. Usando ultrafiltração de fluxo contínuo cruzado, a fase rica em óleo não pode permear a membrana cerâmica, enquanto a fase rica em metanol permeia através da membrana. Quando a composição mássica da ração é controlada dentro da zona de duas fases, tal como o óleo:FAME:MeOH de 20:30:50 % em peso, o permeado encontrado é livre de óleo, enquanto o fluxo de permeado obtido é maior do que 300 kg/m² h, sob a pressão transmembrana de 600mmHg e a taxa de fluxo de entrada de 300 ml/min a 20°C. Por outro lado, quando a concentração de entrada de óleo-FAME-MeOH localiza sobre a sua linha de contorno ou dentro da zona de fase única mostra quase nenhuma separação das fases. Os ensaios de filtração quantitativos mostram que as composições nas duas fases líquidas e os parâmetros de processo são considerados simultaneamente para impedir o óleo de permear a membrana e obter o produto de alta pureza.

Em 2010 **Baroutian et al.** estudaram a produção de biodiesel de óleo de dendê em um reator de membrana de TiO₂/Al₂O₃ com uma unidade de recuperação de metanol. Foi desenvolvido um modelo de superfície de resposta para avaliar os efeitos da temperatura de reação, da concentração de catalisador e da velocidade de fluxo de permeação na produção de biodiesel. Um biodiesel de óleo de dendê de alta qualidade foi obtido a partir da combinação da transesterificação alcalina do óleo e separação no reator de membrana. As condições ótimas para a conversão de óleo de dendê em biodiesel no reator de membrana foram as seguintes: temperatura de reação 70°C; concentração de catalisador 1,12% em massa e a velocidade de permeação de fluxo 0,211 cm/s. Obteve uma conversão de 97% do óleo. As propriedades físico-químicas do biodiesel foram avaliadas e comparadas com as normas padrão, se apresentando dentro dos limites da ASTM.

Em 2011, **Atadashi et al** revisaram a produção de biodiesel, observaram que a purificação após a reação é um passo importante no processo global. Este artigo é uma revisão crítica dos mais recentes resultados de pesquisas relativas a tecnologias de refino do biodiesel. Ambas as tecnologias de refino convencionais e a mais recente tecnologia de refino de biodiesel a partir de membrana são revisados. Os resultados obtidos através da purificação com membrana mostraram-se promissores em termos de rendimento e qualidade do biodiesel. Além disso, as membranas apresentaram baixo consumo de água e menos descargas de águas residuais. Portanto, pesquisas que visam à utilização da tecnologia de membrana para purificar o biodiesel bruto são necessárias. Além disso, o sucesso da tecnologia de membrana na purificação de biodiesel bruto poderia servir como um impulso para pesquisadores e

indústrias, em um esforço para atingir elevado grau de pureza e de qualidade do biodiesel como combustível capaz de substituir combustíveis fósseis não renováveis, para uma vasta gama de aplicações.

Em 2011, **Faccini et al** estudaram a comparação da eficiência de diferentes adsorventes na purificação de biodiesel produzido por transesterificação alcalina do óleo de soja (metanol/KOH). As metodologias propostas foram baseadas na utilização de Magnesol®, sílica, Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 206® como adsorventes e foram desenvolvidas por adsorção a 65 °C. A eficiência de cada adsorvente foi medida através do teor residual de potássio, álcool, água e sabão, dissolvidos no biodiesel purificado. Como resultado, observamos que Magnesol® e sílica apresentaram melhores propriedades de adsorção que Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 206®, especialmente para remover sabão, glicerina livre e ligada e potássio. Em comparação com a lavagem ácida convencional, estas matrizes foram consideradas adequadas para a remoção de espécies contaminantes inorgânicas e orgânicas do biodiesel. Os principais resultados encontrados para estes dois adsorventes (Magnesol® 1% e sílica 2%) foram valores abaixo de 0,17 mg KOH g⁻¹ de acidez, 1 mg kg⁻¹ de potássio, 61 ppm de sabão, 500 mg kg⁻¹ de água, 0,22% de metanol, 0,30% de glicerina livre e 0,03% de glicerina ligada.

Em 2012, **Atadashi et al.** estudaram a produção de biodiesel de alta qualidade a partir da utilização da tecnologia de membrana. O biodiesel bruto foi purificado utilizando-se uma membrana cerâmica com tamanho do poro igual a 0,02mm com a finalidade de atender as especificações das normas ASTM D6751 e EN 14241. O sistema de purificação com membrana foi desenvolvido e utilizado com êxito no processo de purificação. Foram avaliados os seguintes parâmetros de processo: a pressão transmembrana, a taxa de fluxo e a temperatura. Foi realizado um planejamento experimental *Central Composite Design* – CCD e a metodologia de otimização por superfície de resposta – MSR com a finalidade de avaliar a interação dos parâmetros de processo estudados. Dessa forma os parâmetros de processo foram otimizados. As condições ótimas obtidas foram: pressão transmembrana, 2 bar; temperatura 40°C; vazão de 150L/min com o correspondente fluxo de permeação de 9,08 (kg/m².h). Nessas condições ideais os valores de glicerol (0,007% em massa) e potássio (0,297 mg/L) valores abaixo da especificação da ASTM para o biodiesel. As propriedades físicas do biodiesel produzido nas condições ótimas segundo o planejamento realizado satisfizeram as especificações da ASTM D6751 e EN 14241. Concluíram que a utilização da

membrana cerâmica com tamanho de poro de 0,02mm promoveu a produção de um biodiesel de alta qualidade que atende as especificações mais exigentes atualmente em vigor.

METODOLOGIA

4. METODOLOGIA

A metodologia empregada em um projeto é de suma importância para o desenvolvimento do mesmo. Com isso, a busca de métodos bem definidos e que promovam a execução de um trabalho coerente, bem como o detalhamento dos métodos a serem empregados, é fundamental para torná-lo bem sucedido.

A elaboração de um planejamento experimental que busque atender as necessidades do projeto a ser desenvolvido passa por algumas etapas significativas, tais como: a caracterização das matérias-primas que serão utilizadas, a qualidade dos reagentes, a elaboração da matriz do planejamento, a execução do projeto, a realização dos experimentos e a caracterização dos produtos.

4.1. Materiais utilizados

Um ponto importante para a realização de um planejamento experimental bem sucedido é a utilização de reagentes de boa qualidade. A especificação dos reagentes promove a clareza e a confiabilidade na geração de amostras e nos seus respectivos resultados.

4.1.1. Álcool metílico anidro (CH₃OH)

Álcool metílico anidro, P.A.; fabricante: Vetec Química Fina. Lote: 1101518 Código: 001467.06.; Álcool metílico, P.A.; fabricante: Anidrol Produtos para laboratório. Lote 24.537.; Fabricação 12/2012, validade 12/2016.

4.1.2. Hidróxido de potássio (KOH)

Hidróxido de potássio (em pó) P.A.; fabricante: Vetec Química Fina. Lote: 1102011, Código: 000834.08.

4.1.3. Óleo de dendê

Óleo de dendê refinado e neutralizado; fabricante: Óleos de Palma S/A – Agro-indústria (OPALMA).

4.1.4. Óleo de soja

Óleo de soja refinado Concórdia; fabricante: ADM do Brasil Ltda. Lote: LR00128.

4.1.5. Membrana cerâmica

Foi utilizada a membrana cerâmica Membralox, modelo: ET1-070 (*feasibility test tube*), diâmetro do poro de 0,2 μ m, diâmetro do canal: 7 mm, comprimento: 250 mm, área de filtração: 0,005 m², composição α – alumina, fabricante ©Pall Corporation. A membrana utilizada tem a capacidade de separar o triacilglicerol do biodiesel produzido através da transesterificação pela restrição ao tamanho da molécula. A utilização dessa membrana no sistema reacional desenvolvido está relacionada a sua excelente estabilidade química mediante utilização de solventes orgânicos, possibilidade de controlar a adição de reagentes a mistura reacional, intensificar o contato entre reagentes e catalisador, e ainda por se tratar de uma membrana comercial de fácil aquisição (WESTERMANN; MELIN, 2009; BAROUTIAN *et al.*, 2012).

4.1.6. Resina para purificação de biodiesel

A resina de troca iônica AMBERLITE BD10DRY[®], fabricante Rohm and Haas Company. Por não ser objeto de estudo do trabalho, a escolha da resina está relacionada ao fato de ser uma resina comercial, já utilizada industrialmente, que permite uma fácil regeneração e manuseio seguro.

4.2. Caracterização do óleo

Caracterizar o óleo a ser utilizado na realização dos ensaios é de fundamental importância para obter um biodiesel de qualidade. A Tabela 1 mostra as principais análises de caracterização de óleos e os respectivos métodos baseados nas normas da *American Oil Chemists Society* – AOCS, 1998.

Tabela 1 - Métodos empregados para a caracterização do óleo.

Ensaio	Método AOCS
Ácidos graxos livres (mg ácido oléico/g amostra)	<i>Acid Value</i> Ca 5d-63
Índice acidez (mg KOH/g amostra)	<i>Acid Value</i> Cd 3d-63
Índice de iodo (centigramas I ₂ /g amostra)	<i>Method Wijs</i> Cd 1-25
Índice de saponificáveis (mg KOH/g amostra)	<i>Saponification Value</i> Cd 3-25
Material insaponificável (%)	<i>Unsaponifiable matter</i> Ca 6a-40
Peróxido (meq/kg amostra)	<i>Acetic acid-chloroform</i> Cd 8-53
Umidade (%)	<i>Hot Plate Method</i> Ca 2b-38

4.3. Métodos de caracterização do óleo

A seguir é apresentada uma breve descrição dos métodos empregados para caracterização de óleos vegetais. Essas metodologias foram utilizadas para caracterização dos

óleos de dendê e de soja (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

I. Índice de acidez

O teste de acidez foi realizado pelo método AOCS Cd 3d-63, através do qual se determina o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em uma grama de óleo. Tarou-se e pesou-se num frasco Erlenmeyer, cerca de 5 g da amostra. Anotou-se a massa da amostra; Colocou-se 500 mL de álcool num Erlenmeyer e adicionou-se cerca de 3 gotas de fenolftaleína 1%; Neutralizou o álcool necessário com o KOH 0,1 M, até aparecimento de leve coloração rósea no meio; Adicionou-se à amostra, 50 mL do etanol neutralizado e agitou-se até total dissolução da amostra; Titulou-se com KOH 0,1M na bureta, agitando sempre o frasco, até que a solução apresente coloração rosada persistindo por pelo menos 30 segundos. O resultado para o índice de acidez é obtido a partir da Equação 10.

$$W = \frac{(V - B) * [KOH] * 56,1}{m_{amostra}} \quad (10)$$

Onde,

V = volume de hidróxido de potássio utilizado para titular a amostra, mL.

B = volume de hidróxido de potássio utilizado para titular o branco, mL.

$m_{amostra}$ = massa da amostra analisada, g.

II. Umidade

O índice de umidade foi obtido pelo método gravimétrico, avaliando-se a perda de água por secagem direta em estufa à 105°C, baseado no método AOCS Ca 2b-38. Pesou-se cerca de 5 g da amostra numa cápsula de porcelana, previamente tarada e seca. Aqueceu-se durante 3 horas em estufa a 105 ° C, em seguida resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente. Pesou-se e em seguida repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até

peso constante (aproximadamente constante). O resultado para o percentual de umidade é obtido a partir da Equação 11.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} * 100 \quad (11)$$

Onde,

m_{inicial} = massa da amostra a ser analisada, g.

m_{final} = massa da amostra seca, g.

III. Índice de ácidos graxos livres

O método AOCS Ca 5d-63 foi empregado para o cálculo do índice de ácidos graxos livres. Para a realização da análise pesou-se cerca de 7,5g amostra de óleo em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida foram adicionados 50 mL de etanol a 50°C, para realizar a dissolução do óleo. Adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína 1% e em seguida titulou-se com NaOH 0,25 M. O índice de ácidos graxos foi calculado a partir da Equação 12.

$$AGL = \frac{[NaOH] * V_{NaOH} * 28,2}{m_{\text{amostra}}} \quad (12)$$

Onde,

[NaOH] = concentração do hidróxido de sódio utilizado, M.

V_{NaOH} = volume de hidróxido de sódio gasto na titulação, mL.

IV. Material insaponificável

O método AOCS Ca 6a-40 foi utilizado na determinação do índice de insaponificáveis que é aplicável a gorduras animais e óleos vegetais. Para a realização da análise pesou-se 2,0 a 2,5g da amostra de óleo em um balão de fundo redondo, em seguida adicionou-se 25 mL de etanol 95% e 1,5 mL de solução de KOH 50%. Colocou-se bolinhas de vidro e aqueceu-se até

borbulhar durante 30 minutos. Transferiu-se o produto para um funil de separação utilizando 50 mL de água destilada. Lavou-se o balão com 50 mL de éter etílico e transferiu-se para o funil de separação. Agitou-se bem para ocorrer a interação entre as fases, em seguida separou-se as fases em erlenmeyer diferentes. Repetiu-se esse procedimento com a fase aquosa mais 2 vezes. Lavou-se a fase éter 3 vezes com 20 mL de solução KOH 0,5 Molar. Em seguida lavou-se com 20 mL de água até total remoção do KOH, testando a solução descartada com fenolftaleína. Transferiu-se a fase éter para um béquer e aqueceu-se em estufa a 150°C por 30 minutos, resfriou-se por 15 minutos em dessecador e pesou-se. Repetiu-se a pesagem até peso constante ou erro menor que 0,001%. Dissolveu-se o resíduo em 2 mL de éter etílico, acrescentou-se 10 mL de etanol e titulou-se com NaOH 0,02 Molar, usando fenolftaleína como indicador.

O resultado para o percentual de material insaponificável é obtido a partir da Equação 13.

$$\% \text{ insaponificáveis} = \frac{A - B}{m_{\text{amostra}}} * 100 \quad (13)$$

Onde,

m_{amostra} = massa da amostra, g.

A = massa do resíduo, g.

B = massa de ácido graxo obtida pela relação 1 mL de NaOH [0,02M] → 0,0056g de ácido oléico.

V. Peróxido

A análise do índice de peróxido foi realizada baseada no método AOCS Cd 8-53. Pesou-se (5 +/- 0,05 g) da amostra em um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e deixou-se em repouso e ao abrigo da luz por aproximadamente 1 minuto. Acrescentando, em seguida, 30 mL de água e titulando-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M ou 0,01M, com constante agitação até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Após o desaparecimento da coloração amarela

adicionou-se 0,5 mL de solução de amido 1% e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O índice de peróxido é obtido a partir da Equação 14.

$$\% \text{ de Peróxido} = \frac{V_{Na_2S_2O_5} * [Na_2S_2O_5]}{m_{amostra}} * 100 \quad (14)$$

Onde,

$V_{Na_2S_2O_5}$ = volume de tiosulfato de sódio utilizado na titulação, mL.

$[Na_2S_2O_5]$ = concentração da solução de tiosulfato de sódio, M.

VI. Índice de saponificáveis

Esta análise foi realizada segundo procedimento recomendado pelo método AOCS Cd 3-25. Tarou-se o balão de fundo chato e pesou-se uma amostra de cerca de 2,0 g. Anotou-se o valor; Adicionou-se 25 mL da solução de KOH alcóolico 10g/L; Preencheu-se o fundo do béquer com esferas de ebulição. Adicionou-se água para o banho-maria e levou-se para a chapa de aquecimento; Conectou-se o condensador no balão com a amostra e imergiu-o na água do banho-maria, sobre as esferas; Deixou-se ferver durante 2 horas ou até completa saponificação; Retirou-se do aquecimento e, no mesmo balão, adicionou-se 2 gotas da solução de fenolftaleína; Titulou-se a quente com a solução de ácido HCl 0,5M; Fez-se paralelamente uma determinação em branco num balão volumétrico. O índice de saponificáveis é obtido a partir da Equação 15.

$$VS = \frac{(B - S) * [HCl] * 56,1}{m_{amostra}} \quad (15)$$

Onde,

B = volume de ácido clorídrico utilizado para titular o branco, mL.

S = volume de ácido clorídrico utilizado para titular a amostra, mL.

VII. Índice de iodo

A determinação do índice de iodo de cada amostra foi feita de acordo com o método AOCS Cd 1-25. Pesou-se cerca de 0,25 g da amostra diretamente em erlenmeyer tarado e seco. Adicionou-se 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL solução de Wijs. Agitou-se cuidadosamente, deixou-se em repouso por 30 minutos, ao abrigo da luz e a temperatura de aproximadamente 25°C. Adicionou-se 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% m/v e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, adicionando-o lentamente e, com agitação constante, até uma fraca coloração amarela. Nesse momento adicionou-se 1 a 2 mL de solução de amido 1% e continuou-se a titulação até desaparecimento da coloração azul. O índice de iodo é obtido a partir da equação 16.

$$VI = \frac{(B - S) * [Na_2S_2O_5] * 12,69}{m_{amostra}} \quad (16)$$

Onde,

B = volume de tiosulfato utilizado para titular o branco, mL.

S = volume de tiosulfato utilizado para titular a amostra, mL.

4.4. Neutralização do óleo

Devido ao alto índice de acidez do óleo de dendê foi necessário realizar uma neutralização prévia. O método empregado na neutralização foi o realizado de acordo com manual técnico da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (MANDARINO; ROESSING, 2001). Consistiu na preparação de uma solução aquosa de NaOH 18% em massa/volume, adicionando-se 10% do volume de óleo a ser neutralizado, em temperatura ambiente.

Em seguida agitou-se vigorosamente por 30 minutos até a formação de uma emulsão. Após agitação vigorosa dessa solução aqueceu-se o óleo a 90°C com a finalidade de separar as fases da emulsão, esperou-se 4 horas até decantar. Obteve-se uma recuperação de 86,6% do óleo após a neutralização.

Após a decantação da fase sólida (sabão) formada na reação do óleo com a solução de NaOH, separou-se o óleo e submeteu-o a lavagem com água destilada a 100°C, em um funil de separação até obtenção de uma solução aquosa neutra. Em seguida o óleo foi seco em estufa a 110°C, até não ser mais evidenciada a formação de bolhas.

4.5. Produção de biodiesel em sistema reacional por batelada

Foram realizados testes preliminares em reator batelada, em escala de bancada, para determinação de algumas variáveis importantes no processo. A Figura 7 mostra o reator Labmax utilizado no processo, cedido pela Universidade Salvador – UNIFACS. As variáveis controladas foram temperatura de reação, razão molar óleo/álcool, concentração de catalisador, agitação e tempo de reação. Os experimentos foram realizados com óleo de soja e dendê com a finalidade de avaliar a conversão da reação.



Figura 8 - Reator batelada, Labmax.

A Tabela 2 mostra os valores das variáveis testadas nos experimentos. Estes valores foram determinados através de revisão bibliográfica, de acordo com os trabalhos de BUNYAKIAT *et al.*, 2006; BOUCHER *et al.*, 2009; BAROUTIAN *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2011; REN *et al.*, 2012.

Tabela 2 - Parâmetros da reação conduzida em reator batelada.

Parâmetros reação de batelada	
Agitação (rpm)	350
Catalisador	KOH
Conc. de catalisador (% em massa)	1
Óleo	Soja/Dendê
Razão molar óleo/álcool	1/9
Temperatura (°C)	55
Tempo de reação (min)	30

4.5.1. Descrição do processo

Os reagentes foram pesados em balança analítica, Tecnal modelo: Mark 210^a, Classe II; as suas respectivas massas correspondiam à estequiometria apresentada anteriormente na Tabela 4. As massas dos reagentes utilizados nos experimentos em batelada podem ser observadas no Anexo 1. A solução de metóxido foi preparada na capela e adicionada ao respectivo recipiente do reator. O óleo foi aquecido até a temperatura de reação (55°C), em seguida foi adicionada a solução de metóxido ao óleo sob agitação de 350 rpm, deu-se início a contagem do tempo de reação.

Após a finalização do tempo de reação esperou-se a separação das fases, sendo a fase mais densa composta de glicerol, catalisador e excesso de álcool separadas da fase éster (biodiesel). O biodiesel foi submetido à lavagem com água, até que o pH da mesma se apresentasse neutro; em seguida o mesmo foi aquecido à temperatura de 110°C, por tempo suficiente para que não fosse mais possível observar a formação de bolhas dentro do reator. Esta etapa é utilizada com a finalidade de evaporar traços de álcool e água ainda presentes na fase éster. O biodiesel foi então resfriado a temperatura ambiente e acondicionado em frasco âmbar para posterior caracterização. A realização desse procedimento seguiu o protocolo estabelecido pelo Laboratório de Combustíveis da Universidade Salvador – UNIFACS.

4.6. Planejamento fatorial 2³

Visando realizar uma otimização preliminar do sistema com reator de membrana desenvolvido foi elaborado um planejamento experimental para avaliar a influência das variáveis: razão molar óleo/álcool, concentração do catalisador e temperatura, na conversão em éster.

Foi realizando um planejamento de dois níveis e três fatores (2³), gerando 8 ensaios com diferentes combinações. Inicialmente, definiu-se os valores de cada um dos níveis do sistema os quais estão apresentados na Tabela 3; e utilizando o software Statistica (STATSOFT, 1995), obteve-se a matriz das possíveis combinações dos níveis dos fatores, a qual é apresentada na Tabela 4, assim como, randomicamente, a sequência para a realização dos experimentos. Definiu-se como variável dependente os valores de conversão obtidos na análise de conversão de triacilglicerídeo no processo de caracterização do biodiesel de soja no sistema reacional de fluxo semicontínuo com separação por membrana cerâmica porosa.

Tabela 3 - Fatores e níveis do planejamento experimental.

Fatores	(-1)	(+1)
Conc. Catalisador % (m/m)	0,5	1,0
Razão O/A (M)	1/6	1/9
Temperatura (°C)	45	60

Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial 2³.

Ensaio	Razão O/A	Conc. Catalisador	Temperatura
001	-1	-1	-1
002	+1	-1	-1
003	-1	+1	-1
004	+1	+1	-1
005	-1	-1	+1
006	+1	-1	+1
007	-1	+1	+1
008	+1	+1	+1

Os ensaios apresentados a partir do planejamento fatorial foram realizados em duplicata, com objetivo de quantificar o erro experimental.

4.7. Desenvolvimento preliminar do processo semicontínuo

A idealização do processo semicontínuo, contou com a realização de simulações preliminares de processos genéricos de produção de biodiesel, utilizando reatores tubulares. Este estudo preliminar gerou a elaboração de um artigo publicado no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. O referido trabalho intitulado: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BODIESEL EM REATOR PFR, apresenta as metodologias utilizadas nessa etapa do estudo, bem como os resultados das simulações realizadas, que fundamentaram nosso estudo.

4.7.1 Sistema reacional de fluxo semicontínuo com separação por membrana

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento preliminar do processo, foi projetado o processo final, que é objeto de estudo desse trabalho. Foi então identificado e estabelecido os componentes e as etapas envolvidas no sistema reacional de fluxo semicontínuo com separação por membrana.

4.7.2. Equipamentos utilizados

A seguir estão relacionados os equipamentos que compõe o sistema reacional de fluxo semicontínuo com separação por membrana para a produção de biodiesel representado pelo fluxograma apresentado na Figura 8.

- ✓ Termômetro GULterm 200i (-40-199,9°C) tipo K
- ✓ Manômetro digital ABC instrumentação (0-1,6 kgf)
- ✓ Tubing 3/8 aço inox
- ✓ Válvula de feche rápido Hoke em aço inox
- ✓ Válvula agulha Hoke em aço inox
- ✓ Termômetro Full Gauge TI 02 (-50-150)
- ✓ Aquecedor e agitador magnético IKA C MAG HS 7
- ✓ Agitador mecânico TE 129 Tecnal
- ✓ Bomba peristáltica Watson/Marlow 120 S
- ✓ Sistema para aquecimento HT2811 EKIPAR
- ✓ Banho ultratermostático Quimis Q214M2
- ✓ Reator tubular com membrana cerâmica ET1 - 070 0,2 μ mAl
- ✓ Coluna de purificação com resina de troca iônica AMBERLITE BD10DRY[®]

4.7.3. Fluxograma

A Figura 8 apresenta o fluxograma do processo proposto para a produção de biodiesel a partir de óleo vegetal utilizando separação por membrana.

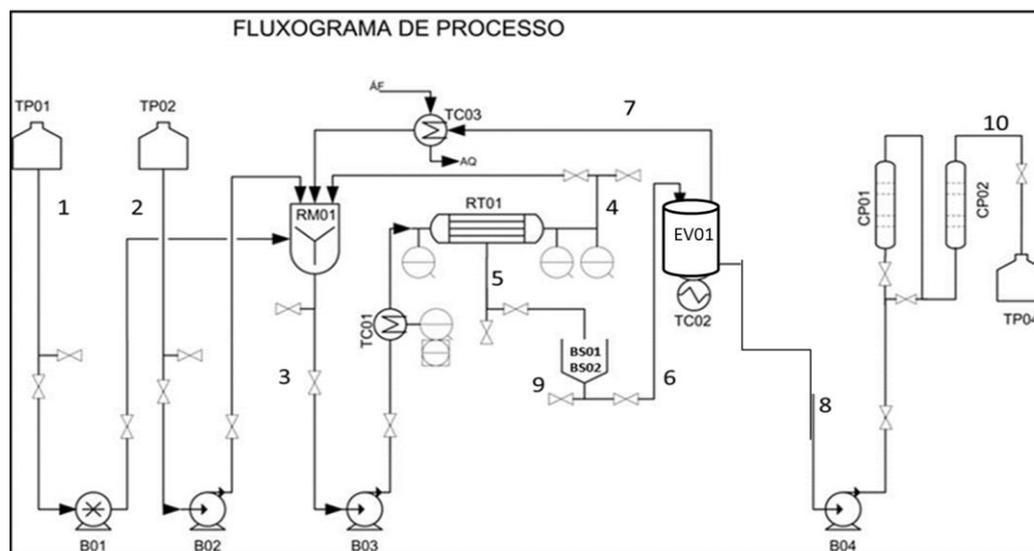


Figura 9 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel com separador de membrana.

Onde,

AF = Água fria

AQ = Água quente

B01 = bomba peristáltica 01 – alimentação do óleo

B02 = bomba peristáltica 02 – alimentação do metóxido

B03 = bomba peristáltica 03 – saída do RM01

B04 = bomba peristáltica 04 – alimentação do sistema de purificação

BS01 = balão de separação 01

BS02 = balão de separação 02

CP01 = coluna de purificação 01

CP02 = coluna de purificação 02

EV01 = Vaso evaporador 01

RM01 = reator de mistura 01

RT01 = reator tubular 01

TC01 = trocador de calor 01

TC02 = trocador de calor 02

TC03 = trocador de calor 03

TP01 = tanque pulmão 01 – armazenamento do óleo vegetal

TP02 = tanque pulmão 02 – armazenamento do metóxido

TP04 = tanque pulmão 04 – armazenamento do biodiesel após purificação

4.8. Divisão do sistema em subsistemas

Para simplificar o entendimento do processo, o sistema foi dividido em subsistemas menos complexos, os quais são apresentados na Figura 9 em forma de diagrama de blocos, especificando as correntes do processo de obtenção de biodiesel, via catálise homogênea, em sistema reacional com separação por membrana.

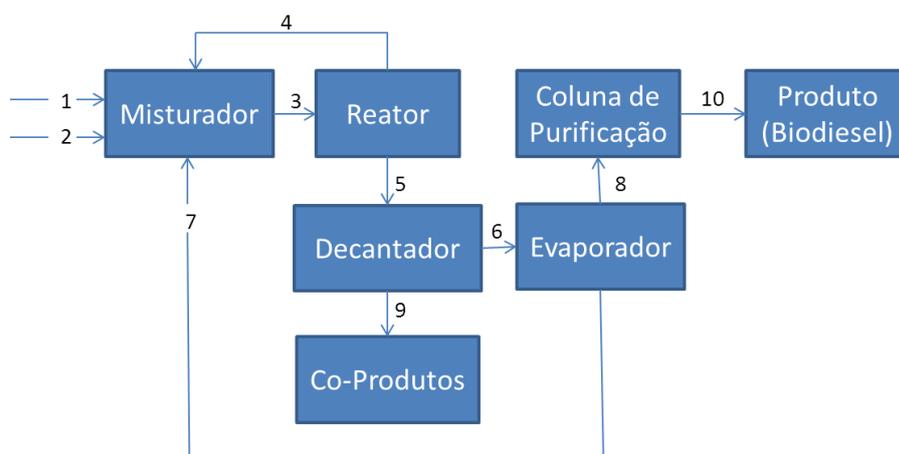


Figura 10 - Diagrama de blocos.

4.9. Descrição do processo semicontínuo de produção apresentada em subsistemas

I. Sistema de abastecimento

O óleo vegetal armazenado no TP01 juntamente com o metóxido armazenado no TP02 são bombeados pelas bombas B01 e B02, respectivamente. A vazão é regulada através da rotação da bomba, obedecendo a estequiometria do processo em andamento. A Figura 10 apresenta o sistema de abastecimento correspondente ao processo reacional desenvolvido.



Figura 11 - Sistema de abastecimento.

II. Sistema de mistura

Esse sistema é composto pelo RM01, com temperatura controlada através de banho termostático, o qual é abastecido com 4 correntes com vazões independentes. A corrente 1 de abastecimento de óleo vegetal; A corrente 2 de abastecimento de álcool e catalisador; A corrente 4 de recirculação saída do RT01 contendo álcool, catalisador, óleo, glicerol e ésteres; A corrente 7 de álcool recuperado, proveniente do sistema de evaporação EV01.

A Figura 11 apresenta os componentes do sistema de mistura que compõe o processo reacional desenvolvido.



Figura 12 - Sistema de mistura.

III. Sistema separação por membrana

A corrente 3 que é proveniente da saída do RM01, e que é composta pela mistura de óleo, metóxido, glicerol e éster é bombeada pela bomba B03. A mesma passa pelo trocador de calor TC01, para manter a temperatura da reação até entrada do reator RT01, onde a membrana cerâmica porosa está acoplada.

As pressões de entrada e saída são verificadas através de manômetros. Devido a perda de carga que acontece no reator a pressão utilizada foi compreendida numa faixa de 0,5 a 0,75 kgf/cm². O sistema se mantém pressurizado para possibilitar a permeação dos componentes

específicos da mistura reacional, cujo diâmetro do poro da membrana possibilita tal permeação. A membrana utilizada no sistema reacional foi a membrana cerâmica ET1 - 070 (*feasibility test tube*) 0,2 μmAl (0,2 microns em alfa-alumina). A Figura 12 apresenta os componentes do sistema de separação por membrana, que compõe o processo reacional desenvolvido.

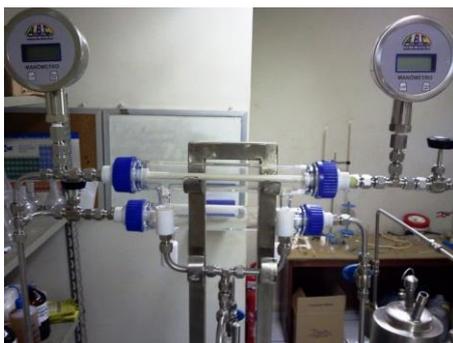


Figura 13 - Sistema de separação por membrana.

IV. Sistema de decantação

O sistema de decantação é composto por dois balões de separação BS01 e BS02 de 500 mL de volume, interligados por linhas de fluxo do sistema, o qual recebe a corrente 5. Após a separação das fases a glicerina é purgada através da corrente 9 e armazenada para posterior purificação. O biodiesel formado é encaminhado para o EV01 através da corrente 6. A Figura 13 apresenta os componentes que compõe o sistema de decantação.



Figura 14 - Sistema de decantação.

V. Sistema de evaporação

A corrente 6 é conduzida ao evaporador EV01 e TC02, onde ocorre a evaporação da água e a recuperação do álcool contido na mesma. A corrente 7 composta pelo álcool evaporado segue através do condensador TC03 retornando para o misturador RM01 onde se junta às correntes 1, 2 e 4. A Figura 14 apresenta os componentes que compõe o sistema de evaporação.



Figura 15 - Sistema de evaporação.

VI. Sistema de purificação

O sistema de purificação é constituído de duas colunas de leito fixo preenchido com a resina AMBERLITE BD10DRY[®]. Recebe a corrente 8 composta do éster (biodiesel) produzido bombeado através da bomba B04, e ao permear, em série, o leito de resina das colunas CP01 e CP02 é purificado por meio da troca iônica. Após a passagem pelas colunas de purificação o biodiesel, que agora compõe a corrente 10, é armazenado no TP04 que compõe o sistema.

A Figura 15 apresenta as colunas que compõe o sistema de purificação, desenvolvido para o processo reacional em estudo.



Figura 16 - Sistema de purificação com resina de troca iônica AMBERLITE BD10DRY®.

4.10. Métodos de caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel segue alguns métodos existentes em associações de padronização dentre estas a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, Norma Europeia – EN, *International Organization for Standardization* – ISO e ASTM. A Tabela 5 mostra os ensaios para a caracterização do biodiesel propostos pela ANP em sua resolução 14, publicada no Diário Oficial da União – DOU, 2012.

Tabela 5 – Métodos de caracterização do biodiesel puro (B100), adaptado de RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

CARACTERÍSTICA	MÉTODO		
	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	-	-
Massa específica a 20° C	7148/14065	1298/4052	EN ISO 3675/ EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor (1)	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (2)	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total	15867	5453	EN ISO 20846/ EN ISO 20884
Sódio + Potássio	15554/15555 15553/15556	-	EN 14108/EN 14109/EN 14538
Cálcio + Magnésio	15553/15556	-	EN 14538
Fósforo	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (3)	-	613/6890 (4)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio	14747	6371	EN 116
Índice de acidez	14448	664	EN 14104 (5)
Glicerol livre	15341 (5)/15771	6584 (5)	EN 14105 (5)/ EN 14106 (5)
Glicerol total (6)	15344/15908	6584 (5)	EN 14105 (7)
Monoacilglicerol	15342 (5) 15344/15908	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol	15342 (5) 15344/15908	-	EN 14110
Triacilglicerol	15342 (5) 15344/15908	-	EN 14111
Metanol e/ou Etanol	15343	-	EN 14112 (5)
Índice de Iodo	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C (7)	-	-	EN 14112 EM 15751 (5)

Nota:

(1) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(2) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(3) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(4) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(7) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Dentre todas as análises que são utilizadas para a especificação do biodiesel escolhemos as seguintes: massa específica a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, teor de água, ponto de fulgor, teor de éster, corrosividade ao cobre, ponto de entupimento a frio, índice de acidez, glicerol livre e total, monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol. Essas análises representam mais de cinquenta por cento das análises exigidas pela ANP, juntas possibilitam uma boa avaliação físico-química do biodiesel produzido, bem como do processo desenvolvido. Um outro fator que levou a escolha das mesmas foi a possibilidade da realização dessas análises nos laboratórios parceiros, nas instituições Universidade Estadual Santa Cruz – UESC, IBTR e UNIFACS.

I. Teor de éster

O teor de éster foi determinado através do método cromatográfico EN ISO 14103. A massa de éster foi obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes aos alquil ésteres com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência. De acordo com a Equação 17:

$$TE = \frac{\sum A - A_{hept}}{A_{hept}} \cdot \frac{C_{hept} \cdot V_{hept}}{m_{amostra}} \cdot 100 \quad (17)$$

Onde,

TE é o percentual de éster em relação à massa da amostra.

$\sum A$ é a soma de todas as áreas dos picos compreendidos de C14 a C24.

A_{hept} é a área do pico do padrão heptadecanoato de metila, mV/min.

C_{hept} é a concentração da solução padrão de heptadecanoato de metila em mg/mL.

m_{am} é a massa da amostra analisada, mg.

V_{hept} é o volume de heptadecanoato de metila, μ L.

A análise foi realizada por cromatografia a gás com detecção por ionização de chama *Flame Ionization Detection* – FID. Foi utilizada uma coluna capilar com fase de polietilenoglicol de 0,25 μ m de espessura, 30 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm, trabalhando em condições isotérmicas de 200 °C.

O injetor trabalhou a uma temperatura de 250 °C, com uma razão *Split* dependente do modelo do injetor, podendo ser de 20 a 100 mL/min. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, com um fluxo de 1,6mL/min.

Conforme o método acima mencionado, pesou-se cerca de 250 mg da amostra de biodiesel em um vial de 10 mL e adicionou-se 5 mL da solução padrão de heptadecanoato a 10 mg/mL, preparada em heptano grau cromatográfico. Após homogeneização, procedeu-se a injeção da solução resultante no cromatógrafo a gás.

O trabalho foi todo executado em um cromatógrafo a gás da Varian, modelo CP-3800, equipado com injetor *split/splitless* CP-1177 e detecção por FID. As injeções das amostras foram realizadas através de um amostrador automático Varian, modelo 8400, programado para operar no modo de injeção *split*.

II. Teores glicerina livre, total, mono, di e triacilglicerol e conversão em ésteres

Para a realização da análise dos teores de glicerina livre, total, mono, di e triacilglicerol, foi utilizada a norma ASTM 6584. Pré coluna: 2-5 m de 0,53 mm, uma coluna

com temperatura limite: 400°C, comprimento: 10-15 m, diâmetro interno: 0,32 mm, espessura do filme: 0,1 µm, o volume de amostra injetada: 0,1 µL, detetor: ionização por chama (T = 380°C), gás de arraste: H₂ e He, vazão de gás: 3mL/min (T = 50°C). O reagente N-Methyl-N-trimethylsilyltri-fluoroacetamide – MSTFA para calibração e o n-Heptano para amostra e calibração. Os padrões internos utilizados foram: glicerina, monooleína, dioleína, trioleína, butanotriol e tricaprina.

A conversão do óleo em éster é obtida através da exclusão dos picos que não são éster, nesse caso foram considerados como biodiesel C14 ao C24. As Equações 18, 19 e 20 permitam o cálculo do teor de glicerina livre, glicéris individualmente e glicerina total.

$$G = \frac{a_g * A_g}{A_{is1} + b_g} * W_{is1} * 100/W \quad (18)$$

Onde

G é a porcentagem em massa de glicerina na amostra.

A_g é a área do pico de glicerina, mV/min.

A_{is1} é a área do pico do padrão interno 1, mV/min.

W_{is1} é a massa do padrão interno 1, mg.

W é a massa da amostra, mg.

a_g é a inclinação da função de calibração.

b_g é a intercessão da função de calibração.

$$G_{li} = \frac{a_{ol} * A_{gli}}{A_{is2} + b_{ol}} * W_{is2} * 100/W \quad (19)$$

Onde

G_{li} é a porcentagem de peso de glicéridos de amostra individual.

A_{gli} é a área do pico do glicérideo, mV/min.

A_{is2} é a área do pico do padrão interno 2.

W_{is2} é a massa do padrão interno 2, mg.

a_{ol} é a inclinação da função de calibração para mono, di, ou trioleína.

b_{ol} é a intercessão da função de calibração para mono, di, ou trioleína.

i = Mono ou di ou triacilglicerídeo.

$$G_T = G + G_b \quad (20)$$

Onde

G_T = Glicerina total.

G = Equação 9.

$G_b = G_{IM} + G_{ID} + G_{IT}$.

$G_{IM} = 0,2591 * \sum$ monoglicérideo,% em massa determinada na Equação 10.

$G_{ID} = 0,1488 * \sum$ diglicérideo,% em massa determinada na Equação 10.

$G_{IT} = 0,1044 * \sum$ triglicérideo,% em massa determinada na Equação 10.

III. Corrosividade ao cobre

Essa análise foi determinada baseando-se no método ASTM D130. Para realização da análise, uma lâmina de cobre previamente polida foi colocada no compartimento com 30 mL de amostra em um banho de 50°C. Após 3 horas de duração a placa foi lavada com água destilada e comparada com a escala de cores padrão estabelecida pela norma.

IV. Massa específica

Para a realização da análise de massa específica baseou-se na norma ASTM D4052. Utilizou-se uma amostra de cerca de 20 mL, a qual foi homogeneizada em um recipiente fechado, esperou-se que as bolhas de ar desaparecem visualmente. A temperatura foi ajustada para 20°C e aguardou-se a estabilização do equipamento. Obteve-se uma alíquota adequadamente homogeneizada, utilizando uma seringa apropriada e transferiu-se diretamente para o tubo de amostra do analisador. O valor da densidade foi disponibilizado na tela do densímetro digital. A densidade é expressa em g/mL ou kg/m³.

V. Ponto de entupimento a frio

Foi baseado no método ASTM D6371. Para análise foram utilizados aproximadamente 50 mL de amostra medidos na marca do recipiente de ensaio do equipamento Auto Cold Filter Plugging Point Tester – Afpk– 101– Tanaka. O início da análise se deu quando o banho externo ao equipamento atingiu aproximadamente -45°C de modo que ao fim do experimento ficou por volta dos -35°C , temperatura de banho mais fria que a requerida pela norma para erro de $0,5^{\circ}\text{C}$.

VI. Ponto de fulgor

O teste foi realizado, baseado na norma ASTM D93, no aparelho Pensky-Martens vaso fechado automatizado, com ponto de fulgor entre 40°C a 360°C . Inicialmente estabilizou-se o equipamento de acordo com o manual de instruções. A amostra deve conter no mínimo 50% do seu volume da cuba de ensaio e, no máximo 85%. A velocidade de aquecimento deve ser de 5°C a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A pressão de gás do equipamento não deve exceder 3 kPa de pressão de água. A velocidade de agitação deve ser entre 90 e 120 rpm, girando no sentido em que o movimento de fluxo seja ascendente. Após inserida a amostra aguardou-se a formação do lampejo no interior da cuba e anotou-se a temperatura em que o mesmo ocorreu.

VII. Índice de acidez

A realização deste teste se baseou na norma ASTM D664 adaptada para ASTM D934. A análise foi feita em triplicata através de uma titulação manual, onde 5g da amostra do biodiesel foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL e misturadas a 50 mL de solvente, 2:1 de heptano e álcool isopropílico. O solvente foi preparado a proporção volumétrica desejada misturando 16,67 mL de heptano e 33,33 mL de álcool isopropílico. No erlenmeyer foram adicionadas 3 gotas do indicador (solução alcoólica de fenolftaleína 0,2%) para titular contra uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1M padronizada. Quando o sistema apresentou coloração rosa permanente, anotou-se valor do volume de KOH lido na bureta. O índice de acidez foi obtido a partir da Equação 21.

$$IA = \frac{(V_{KOHamostra} - V_{KOHbranco}) * 0,08545 * 56,1}{m_{amostra}} \quad (21)$$

Onde,

$V_{KOHamostra}$ = volume de hidróxido de potássio utilizado na titulação da amostra, mL.

$V_{KOHbranco}$ = volume de hidróxido de potássio utilizado na titulação do branco, mL.

$m_{amostra}$ = massa da amostra, g.

VIII. Teor de água

O método utilizado baseou-se na norma ASTM 6304 adaptada para AOCS Ca 2b-38. A análise foi realizada em triplicata e consistiu em inicialmente retirar-se a umidade das vidrarias colocando-as na estufa a 110-120°C por 20 min, no dessecador à vácuo 20 min para resfriamento e posterior pesagem na balança de precisão. Tal procedimento foi repetido até a balança não apresentar variação na 3ª casa decimal. Então, colocou-se 5g de amostra e repetiu-se o mesmo procedimento usando a Equação 22 para cálculo da umidade em mg/kg ou ppm:

$$TA = \frac{(m_{i amostra} * 1000) - (m_{f amostra} * 1000)}{m_{i amostra} / 1000} \quad (22)$$

Onde,

m_i = massa inicial da amostra, g.

m_f = massa final da amostra, g.

IX. Viscosidade

Para esta análise utilizou-se a norma ASTM D445 adaptada. A amostra de aproximadamente 20 mL de biodiesel foi injetada no viscosímetro UBBELOHTE VISCOMETER HVU 481 HERZOG, o qual possui um banho de silicone que se manteve constante a uma temperatura de 40°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Montagem do sistema reacional

Após a realização da compra dos equipamentos e materiais que integram o sistema reacional, iniciou-se a montagem do mesmo.

5.1.1. Testes de calibração das bombas peristálticas

As bombas que compõe o sistema de bombeamento foram testadas, e uma avaliação do perfil de desempenho foi realizada. Foram elaboradas curvas de calibração para cada uma das bombas, possibilitando assim a obtenção da equação da curva, que permite um ajuste da vazão em relação à rotação da mesma, garantindo deste modo, a estequiometria da reação. A curva de calibração bem como a equação da reta pode ser vista no Anexo 2. As bombas peristálticas utilizam mangueiras poliméricas, Watson Marlow Tubing[®], acopladas as linhas de fluxo por conectores específicos.

5.1.2. Testes de estanqueidade da membrana

O teste de estanqueidade da membrana foi realizado com a finalidade de verificar a ocorrência de vazamento através dos encaixes entre a membrana e o seu suporte, bem como verificar se ocorria a permeação do triglicerídeo pelos poros da membrana.

Com isso realizou-se um teste com a passagem de óleo de soja pelo sistema reacional, sem a ocorrência da reação de transesterificação. Após o óleo percorrer o sistema reacional e começar a retornar ao misturador pela válvula de refluxo, a mesma foi submetida ao fechamento gradual, permitindo assim a elevação da pressão do sistema.

A pressão foi avaliada num intervalo de 0 a 1,0 kgf/cm², tendo uma variação de 0,2 kgf/cm². O patamar foi mantido por 5 minutos a fim de identificar a ocorrência de vazamento. Constatou-se não ocorrer permeação do triglicerídeo através dos poros da membrana e não ocorrer vazamento através das junções entre a membrana e o suporte.

5.1.3. Sistema reacional de fluxo semicontínuo com reator de membrana

A Figura 16 apresenta o sistema reacional de fluxo contínuo com reator de membrana, desenvolvido e montado para produção de biodiesel.



Figura 17 - Sistema reacional de fluxo semicontínuo com reator de membrana em escala de bancada.

5.2. Neutralização do óleo de dendê

Após a realização da análise do índice de acidez verificou-se que a acidez do óleo de dendê era muito elevada, sendo necessária uma neutralização prévia do mesmo. Com isso buscou-se uma alternativa de pré-tratamento desse óleo para corrigir esse problema,

realizando a neutralização do mesmo. Os resultados para essa análise estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado do índice de acidez do óleo de dendê.

Índice Acidez (AOCS - Cd 3d-630) (mg de KOH / g de amostra)					
Ensaio	Sem neutralizar	Desvio padrão	Neutralizado	Desvio padrão	Limite
Óleo 1	16,70	± 0,04	0,84	± 0,04	≤ 2,0
Óleo 2	15,30	± 0,25	0,15	± 0,01	≤ 2,0

Foram utilizados dois lotes diferentes de óleo de dendê (Óleo 1 e Óleo 2). O óleo 1 foi cedido pela UESC, e foi utilizado na realização dos ensaios (B002 e C002). O mesmo foi recebido após a neutralização e a análise de acidez foi realizada afim de verificação, o resultado apresentado na Tabela 6 mostra a possibilidade de utilização na reação de transesterificação de acordo com as referências utilizadas. O óleo 2 foi utilizado nos ensaios com as variáveis correspondente ao ensaio 008 do planejamento experimental desenvolvido com óleo de soja. Após a neutralização foi possível a utilização do óleo no processamento do biodiesel no sistema de fluxo semicontínuo em estudo. A Figura 17 apresenta as etapas da neutralização do óleo de dendê.

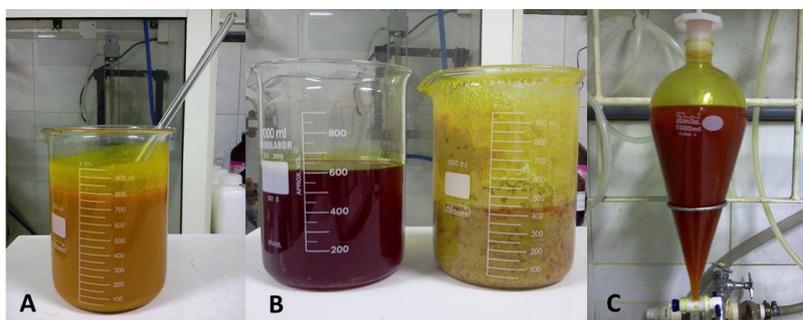


Figura 18 - Etapas da neutralização do óleo de dendê. A: emulsão; B: óleo sem borra e borra sedimentada; C: lavagem do óleo.

5.3. Caracterização dos óleos de soja e dendê

A caracterização dos óleos de soja e dendê foi realizada em conjunto com o grupo de pesquisa da UNIFACS, seguindo as normas oficiais da AOCS.

Os resultados da caracterização do óleo de soja e dendê estão apresentados na Tabela 6, juntamente com os limites desejáveis para utilização desta matéria-prima para síntese de biodiesel. O óleo de soja apresentou seus resultados dentro dos limites estabelecidos na Tabela 7, dessa forma não foi necessária a realização da neutralização do mesmo.

Tabela 7 - Dados da caracterização do óleo de soja e dendê.

Ensaio	Soja	Desvio Padrão	Dendê Óleo 1	Desvio Padrão	Dendê Óleo 2	Desvio Padrão	Limites
Ácidos Graxos Livres (mg ácido oléico/g amostra)	0,19	$\pm 6,7 \cdot 10^{-4}$	5,98	$\pm 0,09$	5,15	$\pm 0,12$	$< 5^3$
Índice Acidez (mg KOH/g amostra)	0,54	$\pm 0,06$	0,84	$\pm 0,04$	0,15	$\pm 0,01$	$< 0,5^1$
Índice de Iodo (centigramas I ₂ /g amostra)	75,84	$\pm 0,49$	51,00	$\pm 0,48$	52	$\pm 0,52$	50-60 ³
Índice de Saponificáveis (mg HCl/g amostra)	192,17	$\pm 0,53$	172,00	$\pm 1,95$	180,50	$\pm 1,80$	190-202 ³
Material Insaponificável (%)	0,74	$\pm 0,02$	0,50	$\pm 0,33$	0,65	$\pm 0,40$	$< 1,2^3$
Peróxido (meq/kg amostra)	0,50	$\pm 5,1 \cdot 10^{-3}$	4,76	$\pm 0,80$	5,05	$\pm 0,70$	$< 10^3$
Umidade (mg/Kg de amostra)	431,35	$\pm 15,20$	300,00	± 10	320,00	$\pm 14,00$	$< 500^2$

¹ Fonte: ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009

² Fonte: NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009

³ Fonte: ANVISA, 1999.

Os resultados para o índice de acidez referentes as amostras dos óleos de soja e dendê (óleo 1 e óleo 2) apresentaram variação por se tratar de matéria-prima de fontes distintas, submetidas a processamentos distintos, todavia se mostraram dentro das especificações

recomendadas pelas referências utilizadas no presente trabalho. Da mesma forma a umidade das referidas amostras se mostraram distintas pelos fatores supracitados.

5.4. Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel produzido, em todos os ensaios, foi realizada de acordo com a resolução de número 14 da ANP, apresentada na Tabela 5 adaptada. Este é um fator primordial para a avaliação do processo desenvolvido, bem como a identificação de possíveis problemas inerentes ao processo e aos reagentes.

5.4.1. Produzido por reator em batelada

As análises foram realizadas na UNIFACS e no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CEPED. Os resultados obtidos para a análise de conversão do óleo em éster e dos teores de acilgliceróis, biodiesel de soja e biodiesel de dendê, produzido em batelada no reator Labmax, cedido pela UNIFACS, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado da análise de conversão do biodiesel produzido no reator batelada Labmax.

Ensaio	Soja	Dendê	ANP*
Monoacilglicerol	0,667	0,469	≤ 0,8
Diacilglicerol	0,657	0,252	≤ 0,2
Triacilglicerol	1,313	1,021	≤ 0,2
Conversão em éster	97,321	98,234	-

*Limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Para os ensaios Soja e Dendê, os teores de di e triacilglicerídeos ficaram fora da especificação da ANP, isto é indicativo de que o tempo de reação pode ter sido insuficiente para conversão completa do óleo. A este resultado podemos ainda associar problemas de separação de fases inerentes ao processamento em batelada, isto porque foi utilizada uma

relação molar álcool/óleo relativamente alta, e esse excesso de álcool interfere diretamente na separação das fases fazendo com que os gliceróis permaneçam na fase éster (TOMASEVIC *et al.*, 2003; MEHER *et al.*, 2006; KRAUSE, 2008).

A Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização do biodiesel produzido em batelada no reator Labmax. Os mesmos mostram que o biodiesel produzido apresentou boa qualidade com relação a maioria dos parâmetros avaliados.

Tabela 9 - Análises de caracterização do biodiesel de soja e dendê produzido no reator batelada Labmax cedido pela UNIFACS.

Ensaio	Soja	Dendê	ANP*
Corrosividade ao cobre	1b	1b	1
Massa específica à 20°C (Kg/m³)	883	873	850-900
Temperatura do Ponto de Entupimento (°C)	-5	10	≤ 19
Temperatura do Ponto de Fulgor (°C)	177	64	≥ 100
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	0,43	0,84	≤ 0,5
Teor de umidade (mg/kg)	117	1294	≤ 350
Valores de viscosidade (mm/s²)	4,3	4,5	3,0-6,0

*Limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

O biodiesel do ensaio Soja apresentou todos os resultados, das análises realizadas, dentro das especificações da ANP. O ensaio Dendê, que além de apresentar os teores de di e triacilglicerídeos fora da especificação, igualmente ao Soja, ainda apresentou o resultado do teor de acidez, teor de umidade e ponto de fulgor fora dos limites da ANP.

Com relação a análise do índice de acidez realizada no óleo de dendê, a mesma mostrou que apesar de está dentro da especificação estabelecida nas referências utilizadas, o mesmo apresenta uma acidez relativamente mais alta, do que a acidez do óleo de soja, o que pode implicar diretamente no resultado da acidez do biodiesel produzido. Este fato é devido a matéria-prima ser de fornecedores distintos, consequentemente sofreram processamento diferentes, o que leva a propriedades físico-químicas distintas.

O resultado mostra que mesmo com uma prévia neutralização do óleo para sua utilização, a mesma pode ainda não ter sido satisfatório para a utilização do óleo no processo de produção de biodiesel. Outros resultados fora das especificações foram: o teor de umidade e o ponto de fulgor. É observado que a umidade ficou muito acima do aceitável este processo em batelada teve a purificação do biodiesel produzido de forma convencional, onde é

utilizado água para a lavagem do biodiesel e conseqüentemente a retirada dos contaminantes. Dessa forma pode ter havido uma secagem ineficiente do biodiesel fazendo com que a evaporação da água não tenha ocorrido de forma eficiente. O valor obtido para o ponto de fulgor também foi significativamente inferior ao especificado, o que leva a indícios da presença de uma concentração elevada do metanol na amostra, visto que a razão óleo/álcool foi bastante elevada, o que promove uma dificuldade na separação das fases, ficando este contaminante em concentrações acima da especificação. Este resultado pode ter sido proveniente de uma evaporação ineficiente (KNOTHE; STEIDLEY, 2005; KRAUSE, 2008).

A presença de uma concentração alta de metanol implica consideravelmente no resultado da umidade, isto porque a mesma foi realizada através do método de *hot plate*, onde é submetida ao aquecimento e sucessivas pesagens até obter massa constante. Ou seja, a perda de massa da amostra pode não estar associada particularmente a perda de água, mas a perda do metanol presente na amostra. O ponto de fulgor corrobora para essa análise, pois uma alta concentração de metanol na amostra implica no abaixamento significativo do ponto de fulgor do biodiesel (KNOTHE; STEIDLEY, 2005; KRAUSE, 2008).

5.4.2. Produzido em sistema de fluxo semicontínuo

Os resultados apresentados na Tabela 10 correspondem à análise de conversão do biodiesel produzido em sistema de fluxo semicontínuo com separação por membrana. Os cromatogramas das amostras Soja e Dendê Figuras 27 e 28, respectivamente, estão disponíveis no Anexo 3.

Tabela 10 – Resultado de conversão do biodiesel produzido no sistema reacional de fluxo semicontínuo.

Ensaio	Soja	Dendê	ANP*
Monoacilglicerol	0,358	0,222	≤ 0,8
Diacilglicerol	0,235	0,100	≤ 0,2
Triacilglicerol	0,139	0,428	≤ 0,2
Conversão em éster	99,198	98,299	-

*Limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

O ensaio Soja apresentou resultados satisfatórios em relação às substâncias avaliadas, mostrando que os teores de mono e triacilglicerol estão dentro das especificações da ANP, e o teor de diacilglicerol ligeiramente acima da especificação da ANP. Já o ensaio Dendê apresentou fora da especificação da ANP apenas o teor de triacilglicerol.

O teor de triacilglicerol deveria aparecer em nível zero, pois a membrana utilizada no processo promove um impedimento estérico à passagem específica dessa molécula, contudo por se tratar de uma reação reversível, na etapa de evaporação onde o excesso de álcool é eliminado da mistura reacional pode ter havido uma reação inversa, fazendo com que esse componente fosse formado e detectado na análise de cromatografia.

A Tabela 11 apresenta os resultados da caracterização dos ensaios Soja e Dendê, correspondentes ao biodiesel produzido em sistema de fluxo contínuo com óleo de soja e dendê, respectivamente.

Tabela 11 - Análises de caracterização, do biodiesel produzido em sistema semicontínuo, realizadas na UNIFACS e no CEPED.

Ensaio	Soja	Desvio Padrão	Dendê	Desvio Padrão	ANP*
Corrosividade ao cobre	1b	-	3a	-	1
Massa específica à 20°C (Kg/m³)	870,7	± 0,58	867	± 0,58	850-900
Temperatura do Ponto de Entupimento (°C)	5,11	± 9,05	12,33	± 1,53	≤ 19
Temperatura do Ponto de Fulgor (°C)	19,10	± 3,00	19,30	± 5,69	≥ 100
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	1,87	± 0,30	2,13	± 0,65	≤ 0,5
Valores de viscosidade (mm/s²)	3,27	± 0,15	4,00	± 0,25	3,0-6,0

*Limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Os resultados mostram que no ensaio Soja, as análises de teor de acidez e ponto de fulgor, apresentaram seus resultados fora da especificação da ANP. O mesmo comportamento ocorreu no ensaio Dendê, tendo este apresentado a corrosividade ao cobre também fora da especificação. Isso corrobora com a influência direta da alta concentração de metanol na amostra.

Essa alta concentração de metanol foi evidenciada devido a falta de isolamento do sistema de evaporação e ao superdimensionamento do vaso de evaporação. Essa falta de isolamento impossibilitava o aquecimento da mistura a temperatura de evaporação do

metanol, e conseqüentemente a liberação do metanol da mistura reacional. O superdimensionamento do vaso impossibilitava a elevação da pressão de vapor no sistema, e conseqüentemente a formação da corrente de metanol recuperado que deveria retornar ao misturador ao longo do processamento do óleo. Buscou-se a solução do problema realizando modificações referentes ao isolamento térmico no sistema de evaporação. Este procedimento está apresentado no item 5.5.

5.4.3. Comparação do desempenho do sistema em batelada com o sistema de fluxo semicontínuo com separação por membrana

Com relação a conversão do óleo de soja em éster, podemos observar que o biodiesel produzido em sistema de fluxo semicontínuo com reator de membrana apresentou melhor resultado (99,20%), quando comparado ao produzido em sistema de batelada (97,32%). Para as conversões do óleo de dendê os resultados são praticamente iguais, 98,30 e 98,28%. A utilização de reator de membrana na produção de biodiesel permite que ao longo do processamento os produtos formados sejam retirados do sistema através da permeação da membrana.

Desse modo, de acordo com o princípio de Le Chatelier, que afirma que uma variação na concentração dos reagentes implica diretamente no equilíbrio da reação, ou seja, a utilização desse sistema de membrana faz com que os produtos formados na reação de transesterificação ao permear a membrana deixem o sistema reacional. Assim a concentração dos reagentes se torna mais elevada e a reação química se desloca no sentido da formação do produto. Dessa forma podemos comprovar os melhores resultados obtidos em termos de conversão em éster para os ensaios Soja e Dendê, que correspondem ao processamento no sistema de fluxo semicontínuo com reator de membrana objeto de estudo no presente trabalho (BAROUTIAN, *et al.*, 2011; LI, *et al.*, 2011).

Observa-se ainda que quando comparamos os teores de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol dos ensaios com óleo de soja, o ensaio Soja em batelada apresentou resultados inferiores ao ensaio Soja contínuo, pode-se concluir que o processo semicontínuo em estudo contribui para um biodiesel com melhores níveis dessas substâncias. Duas razões podem ter influenciado nesse resultado, primeiramente a seletividade da

membrana a passagem do triacilglicerol, reduzindo significativamente a presença do mesmo no biodiesel final (ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A., 2011). O segundo é a utilização de reciclo promove um maior tempo de reação para a mistura aumentando dessa forma a eficiência na conversão do triacilglicerol. Este segundo fator implica diretamente na diminuição dos níveis das outras substâncias o monoacilglicerol e o diacilglicerol, os quais permanecem na mistura reacional quando não ocorre a transesterificação completa da molécula do triacilglicerol (PEIGANG; DUBÉ; TREMBLAY, 2008).

A corrosividade ao cobre do biodiesel é uma propriedade que está diretamente ligada ao índice de acidez do biodiesel. Ao compararmos os ensaios Dendê batelada e semicontínuo podemos ver claramente que a acidez do ensaio semicontínuo é quase 3 vezes maior que a do ensaio batelada, isto implica diretamente no resultado observado para a corrosividade ao cobre. Esse resultado pode ser atribuído a falhas na etapa de evaporação do processo semicontínuo, que implicou na não eliminação da água presente no biodiesel.

O índice de acidez no biodiesel é influenciado diretamente pela presença de água. Para os ensaios em batelada observa-se que o ensaio com soja se manteve dentro da especificação, já o ensaio com dendê ficou acima do valor permitido, como esse tipo de processo está suscetível a maiores problemas, pois utiliza água para a lavagem do biodiesel, pode ter havido alguma falha na etapa de evaporação da mesma. Características intrínsecas a matéria prima também pode influenciar nesse resultado, sendo assim o óleo de dendê pode interferir já que o mesmo apresenta uma acidez mais elevada quando comparado ao óleo de soja.

Com relação aos ensaios semicontínuo com soja e dendê os mesmos foram realizados no sistema de fluxo semicontínuo esses resultados levaram a identificação de falhas no dimensionamento e na eficiência do aquecimento no sistema de evaporação. Existe ainda indícios de que a resina utilizada na purificação do biodiesel pode estar interferindo nesse resultado aumentando a acidez do biodiesel. FERREIRA, 2009 obteve um biodiesel mais ácido ao comparar a purificação de biodiesel com resinas de troca iônica.

A presença de materiais voláteis pode interferir significativamente na viscosidade do biodiesel, essa discreta redução da viscosidade quando se compara os ensaios soja batelada e semicontínuo e os ensaios dendê batelada e semicontínuo corroboram com a hipótese de falha na etapa de evaporação, ou seja, maior quantidade de metanol presente nos ensaios soja e dendê semicontínuo.

5.5. Teste de modificação do sistema de evaporação

Devido ao problema detectado no sistema de evaporação tentou-se uma solução realizando o isolamento térmico desse sistema garantindo assim, que a temperatura de 110°C fosse atingida e a pressão de vapor se tornasse suficiente para promover o deslocamento do vapor ao longo do condensador e a formação da corrente de recuperação de metanol fosse evidenciada.

Com isso realizou-se testes para avaliar a eficiência dessa modificação realizada no sistema de evaporação. Uma mistura sintética de álcool e biodiesel foi elaborada contendo uma razão volumétrica de 1:4 em relação ao álcool, ou seja, 100 mL de álcool para 400 mL de biodiesel, e foi submetida ao aquecimento após as modificações. Pôde-se observar a formação da corrente de metanol recuperado, o volume recuperado foi medido em proveta, e conseguiu-se recuperar cerca de 85% do volume inicial do álcool na mistura. Não foi possível avaliar com maior precisão o percentual de álcool retirado da mistura tendo em vista as perdas inerentes ao sistema, ou seja, parte do vapor de álcool pode ter ocupado o volume do RM01, álcool pode ter ficado retido no condensador, bem como na atmosfera do próprio EV01. A Figura 18 apresenta o sistema de evaporação antes e depois das modificações realizadas.



Figura 19 - (A) Sistema de evaporação antes da modificação; (B) sistema de evaporação após a modificação.

Os ensaios correspondentes ao planejamento experimental apresentado na Tabela 2 foram realizados após os ajustes do sistema de evaporação. Os resultados desse planejamento são apresentados e discutidos no tópico a seguir.

5.6. Tratamento estatístico dos dados experimentais

A Tabela 12 apresenta o resultado da variável resposta conversão em éster do óleo de soja, para o planejamento apresentado na matriz fatorial. Pode-se observar o comportamento da resposta em função das combinações dos níveis para o conjunto das variáveis em estudo.

Tabela 12 - Resposta para a conversão para a matriz fatorial 2³.

Ensaio	Razão O/A	Conc. Catalisador	Temperatura	Conversão Média	Erro Relativo
001	-1	-1	-1	94,87	± 2,71E-03
002	+1	-1	-1	96,73	± 7,43E-04
003	-1	+1	-1	97,18	± 2,14E-03
004	+1	+1	-1	97,93	± 3,57E-04
005	-1	-1	+1	95,81	± 1,61E-02
006	+1	-1	+1	96,49	± 8,77E-03
007	-1	+1	+1	97,50	± 2,46E-03
008	+1	+1	+1	97,93	± 3,06E-04

A matriz fatorial apresentada na Tabela 12 juntamente com os resultados obtidos para a conversão em éster mostra que o sistema desenvolvido apresenta uma significativa qualidade para a realização de transesterificação de óleo vegetal, apresentando as conversões acima de 94%. As condições 004 e 008 apresentaram-se como as melhores condições para a produção de biodiesel em termos de conversão em éster (97,93%). Apesar da condição 004 apresentar uma temperatura de reação menor, e isto implicar em um menor consumo energético, e conseqüentemente ser escolhida como a melhor condição, a mesma levou o dobro do tempo para a realização do processamento do mesmo volume de biodiesel.

Dessa forma a condição 008 foi escolhida como a melhor condição para a produção de biodiesel referente ao planejamento experimental executado no presente trabalho, ou seja temperatura de 60°C, concentração de catalisador 1% em massa e razão molar óleo/metanol 1/9. E foi utilizada para a realização dos ensaios de produção de biodiesel a partir do óleo de dendê, considerando que o óleo de dendê apresenta maior viscosidade quando comparado ao de soja, escolher a condição com maior temperatura implica diretamente na diminuição do

tempo de processamento do biodiesel de dendê. Esse resultado é apresentado no último tópico desse capítulo.

5.6.1. Análise de variância (ANOVA)

Para a avaliação da significância estatística da influência das variáveis de processo em estudo, foi elaborado o gráfico de Pareto com grau de significância de 95%, o mesmo é apresentado na Figura 19.

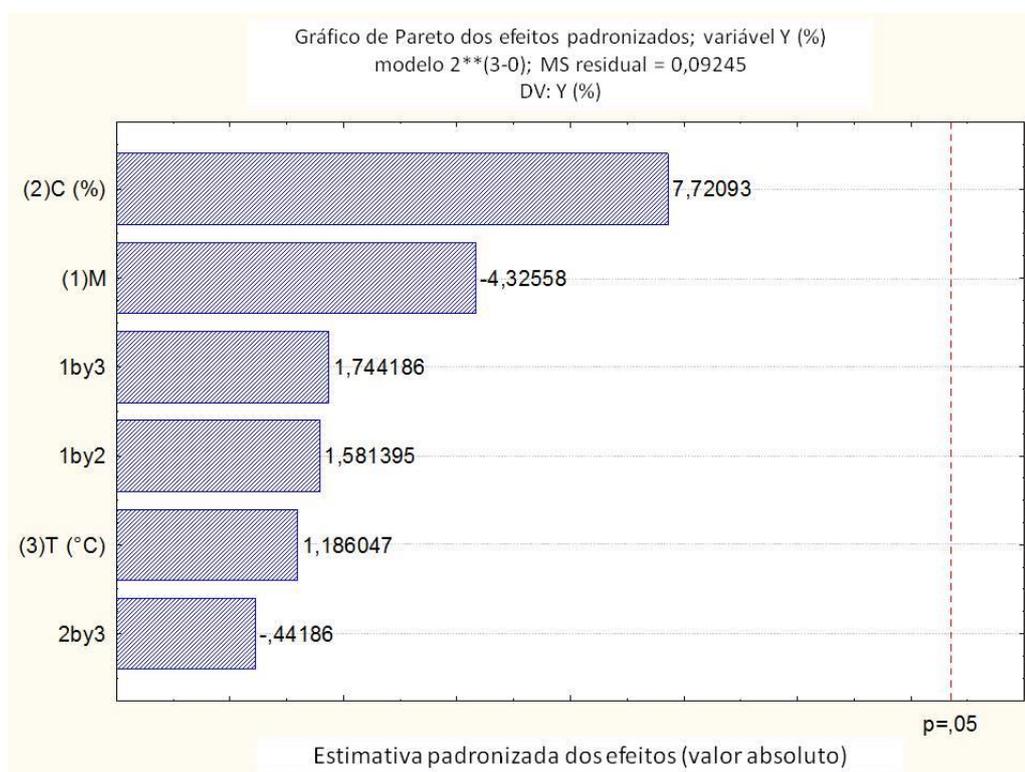


Figura 20 - Gráfico de Pareto.

A partir de então foi realizada a análise de variância e gerada a ANOVA apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - ANOVA; Var.:Y (%); R-sqr = 0,98844; Adj:0,91905; 2**(3-0) design; MS Residual = 0,09245; DV: Y (%).

	SS	df	MS	F	p
(1)M	1,729800	1	1,729800	18,71065	0,144635
(2)C(%)	5,511200	1	5,511200	59,61276	0,081997
(3)T(°C)	0,130050	1	0,130050	1,40671	0,445950
1 by 2	0,231200	1	0,231200	2,50081	0,358970
1 by 3	0,281250	1	0,281250	3,04218	0,331412
2 by 3	0,018050	1	0,018050	0,19524	0,735125
Error	0,092450	1	0,092450		
Total SS	7,994000	7			

Podemos observar através do valor p que as variáveis em estudo não apresentaram significância nesse intervalo, tendo em vista que para ocorrer a significância da variável o valor p deve ser menor ou igual a 0,05. Contudo observa-se uma tendência na influência das mesmas no processo. A variável concentração de catalisador mostrou-se mais determinante na conversão do óleo em éster nesse intervalo de níveis estudado, seguida pela variável razão molar de óleo/álcool. A variável temperatura nos níveis estudados mostrou menor influência na conversão do óleo em éster.

Essa tendência é mais evidente na análise de superfície de resposta, onde observa-se a interação das variáveis em função da resposta que é a conversão em éster do óleo de soja. O modelo para a conversão apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0,98844$ que se mostrou satisfatório a esse nível de significância.

5.6.2. Gráfico do valor predito versus observado

A Figura 19 apresenta o gráfico do valor calculado versus o valor predito pelo modelo, para o planejamento fatorial 2^3 , em estudo. Podemos observar a linearidade do modelo, e um ajuste satisfatório entre as curvas. A Tabela 16 apresenta os coeficientes de regressão e está disponível no Anexo 5.

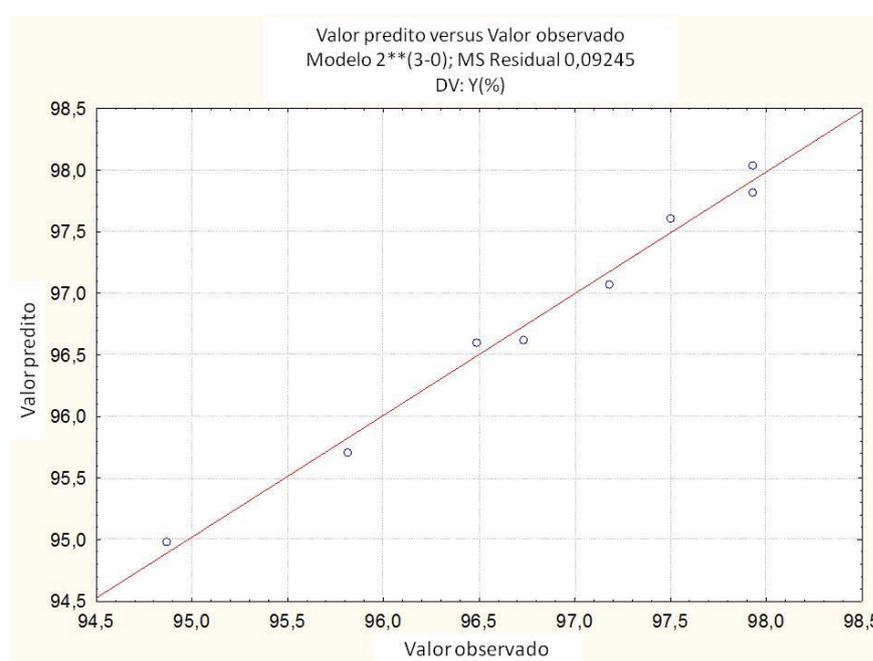


Figura 21 - Curva do valor predito versus valor observado.

5.6.3. Modelo de superfície de resposta (MSR)

Nesse tópico é avaliada a interação das variáveis: razão molar óleo/álcool (M), concentração de catalisador (C) e temperatura (T), na conversão do óleo de soja na forma de superfície de resposta para o planejamento fatorial em estudo; onde a variável Y(%) é a conversão do óleo em éster, o modelo 2^3 e o MS residual 0,09245 DV: Y(%). A Tabela 15 apresenta o cálculo dos efeitos das variáveis, bem como de suas interações e está disponível no Anexo 6.

A Figura 20 apresenta a interação entre as variáveis: M e C. Percebe-se que a variável concentração de catalisador influencia mais significativamente no aumento da conversão do que a razão molar óleo/álcool.

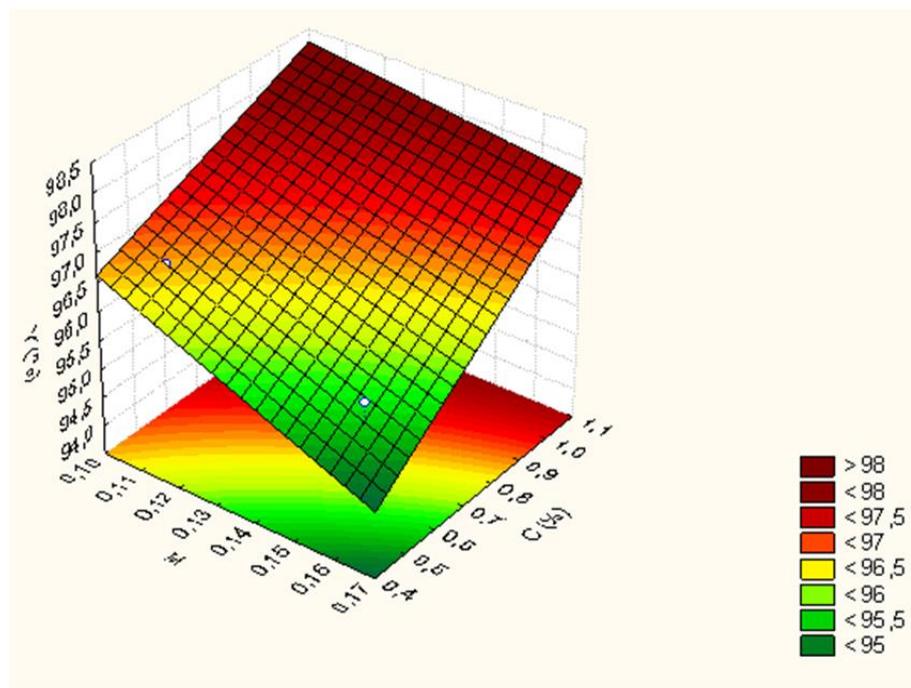


Figura 22 - Superfície de resposta da interação razão molar versus concentração de catalisador.

Utilizando uma concentração de catalisador de 0,5% relacionadas com as razões molares óleo/álcool de 1/6 e 1/9 foram obtidas conversões de 95,34 e 96,61%, respectivamente. Para a concentração de catalisador de 1,0% relacionadas às mesmas razões molares óleo/álcool foram obtidas conversões de 97,34 e 97,93% respectivamente.

A Figura 21 apresenta as interações entre as variáveis M e T. Nessa relação a variável M influencia mais significativamente na conversão do óleo em éster, isso pode ser observado a partir dos valores de conversão obtidos com essa interação e confirmado através do valor p na ANOVA.

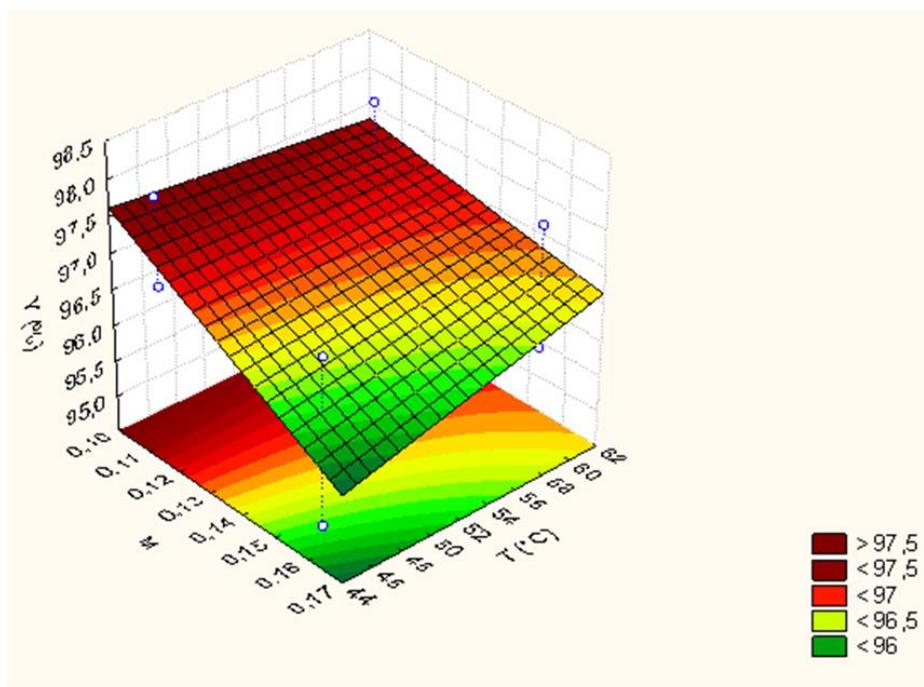


Figura 23 - Superfície de resposta da interação razão molar versus temperatura.

Para M igual a 1/6 relacionada com a variável T igual a 45 e 60°C, obtivemos conversões iguais a 96,02 e 96,65%, respectivamente. Para M igual a 1/9 relacionada com os mesmos níveis da variável T, obtivemos conversões iguais a 97,33 e 97,21%. Os resultados corroboram com os valores da significância obtidos com a ANOVA.

A Figura 22 apresenta as interações entre as variáveis T e C. Nessas interações percebe-se claramente uma maior influência da variável C quando comparada a variável T na conversão do óleo em éster.

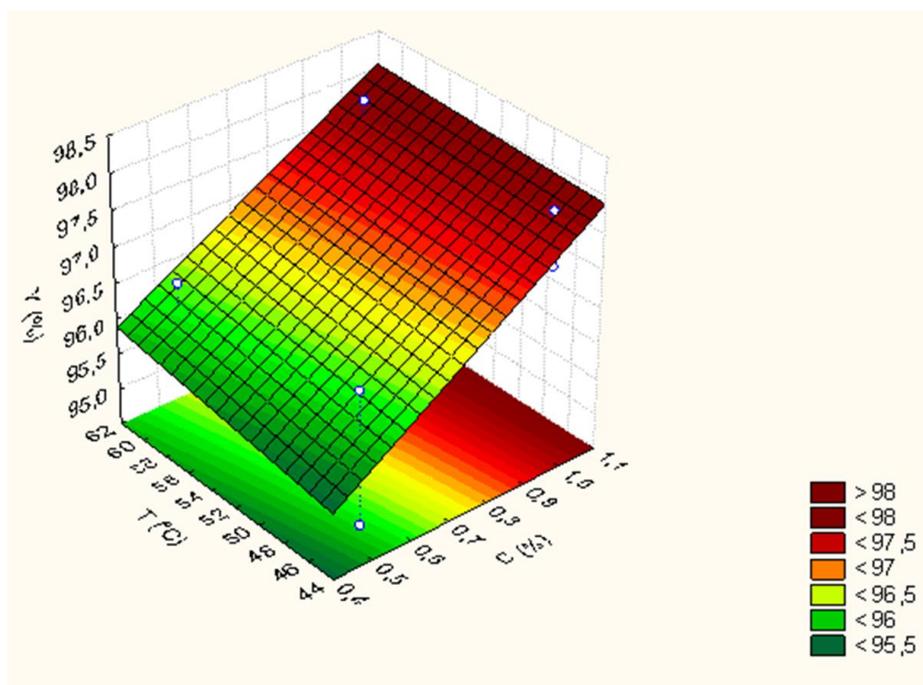


Figura 24 - Superfície de resposta da interação da temperatura versus concentração de catalisador.

Para a variável T igual a 45°C relacionada com a variável C igual a 0,5 e 1,0%, obtiveram-se conversões em éster iguais a 95,8 e 96,15%, respectivamente. Para a variável T igual a 60°C relacionada com a variável C nos mesmos níveis, obtivemos conversões em éster iguais a 97,55 e 97,72%, respectivamente. Com isso observa-se a maior influência da variável C, na conversão do óleo em éster. Avaliação possível de ser observada como tendência através da análise de variância, apresentada na forma de tabela ANOVA.

5.7. Resultado da caracterização do biodiesel produzido de acordo com o planejamento experimental.

O planejamento experimental foi realizado apenas com o óleo de soja. Os melhores resultados para a conversão do triacilglicerol em éster foram obtidos com as combinações das variáveis C e M em seus níveis máximos, independente do nível da variável T. Esta menor influência da variável T, em comparação com as variáveis C e M, é evidenciada através da análise de variância realizada.

Tabela 14 - Caracterização do biodiesel correspondente aos ensaios 004 e 008 do planejamento experimental.

Ensaio	004	Desvio Padrão	008	Desvio Padrão	ANP*
Corrosividade ao cobre	2c	-	2c	-	1
Diglicerídeos (%)	0,119	± 0,005	0,124	± 0,002	≤ 0,2
Glicerol (%)	0,138	± 0,006	0,174	± 0,002	≤ 0,2
Massa específica à 20°C (Kg/m³)	879	± 0,081	880	± 0,071	850-900
Monoglicerídeos (%)	0,834	± 0,038	0,839	± 0,005	≤ 0,8
Temperatura do Ponto de Entupimento (°C)	-6,67	± 0,582	-7,33	± 0,579	≤ 19
Temperatura do Ponto de Fulgor (°C)	29,00	± 0,580	25,50	± 0,710	≥ 100
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	0,55	± 0,030	0,52	± 0,014	≤ 0,5
Teor de éster (%)	94,61	± 0,213	93,83	± 0,287	≥ 96,5
Teor de Umidade (mg/Kg de amostra)	1006,56	±16,880	811,12	± 34,510	≤ 350
Triglicerídeos (%)	0,018	± 0,001	0,012	± 0,001	≤ 0,2
Valores de viscosidade (mm/s²)	3,863	±1,67*10 ⁻³	3,89	± 0,037	3,0-6,0

*Limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

A partir da Tabela 14, podemos observar que para a maioria das análises os resultados obtidos se apresentaram dentro dos limites das especificações estabelecidas pela ANP.

Para os ensaios 004 e 008 a corrosividade ao cobre ficou fora do limite estabelecido pela ANP, este fato se deve provavelmente a presença de água no biodiesel. O resultado da

análise do teor de acidez para os ensaios 004 e 008 se mostraram ligeiramente acima da especificação da ANP, podendo ter influenciado diretamente no resultado da corrosividade.

Para o ponto de fulgor os resultados obtidos para os ensaios 004 e 008, foi muito abaixo do limite especificado pela ANP. Isto é um indicativo de uma concentração de álcool na amostra de biodiesel bastante significativa. Esse resultado mostra que mesmo com a mistura atingindo 110°C o álcool não está conseguindo sair totalmente do sistema, e ser recuperado para o RM01 através da corrente de recuperação. Este resultado contribui para a hipótese de falha no dimensionamento do vaso de evaporação.

Com isso podemos observar que apesar da significativa melhora com a modificação realizada no sistema de evaporação, este se mostra ainda como um ponto necessitado de ajuste. Medidas de redimensionamento do vaso de evaporação serão realizadas. Pois o volume útil utilizado para a evaporação durante o processamento do biodiesel ainda é relativamente pequeno (cerca de 350 mL), em comparação ao vaso que apresenta 2000 mL de volume.

Existe a hipótese de que a pressão de vapor após a perda de um determinado volume de álcool e água, pelo biodiesel que está na etapa de evaporação, não seja mais suficientemente grande para promover o deslocamento da corrente de recuperação do álcool. Com isso ainda permaneça álcool e água em concentrações suficientes para interferir significativamente nessas propriedades, que se mostraram fora da especificação.

Apesar do teor de triglicerídeo (0,018%) está dentro da especificação da ANP (0,2%) era esperado que a concentração dessa substância no biodiesel analisado estivesse em níveis de 0% uma vez que a membrana utilizada na separação da mistura reacional promove um bloqueio estérico a molécula do triacilglicerol. Todavia, após a separação das fases, que ocorre em balão de separação e a razão molar significativamente elevada, traços de glicerol podem permanecer na fase éster, dessa forma, quando o biodiesel é encaminhado para o sistema de evaporação e a mistura reacional contém todos os reagentes e produtos com exceção do triacilglicerol. Devido ao fato da reação de transesterificação ser reversível, o aquecimento e conseqüentemente, a diminuição da concentração de álcool (excesso estequiométrico que garante o deslocamento para a formação do éster) na mistura pode estar favorecendo a reação inversa, ou seja, formando triacilglicerol. A concentração de glicerol e diacilglicerol se mantiveram dentro da especificação.

A concentração de monoacilglicerol se manteve ligeiramente acima da especificação, isto pode ter ocorrido devido a reação ter sido incompleta, ou a reversibilidade da reação. O teor de éster obtido para os ensaios 004 e 008 apresentados na tabela mostram que esse

parâmetro ficou abaixo da especificação da ANP, no entanto algumas análises mostram que esse valor pode está relacionado a alta concentração de álcool ainda presente na amostra, bem como a presença de água. Essa análise é realizada em termos de percentual da substância dentro do espectro da massa de amostra analisada, com isso se existe um percentual indesejado de água e álcool, conseqüentemente o de éster será afetado. Podemos validar essa hipótese comparando com o resultado da conversão do óleo dessas amostras que chegaram a níveis acima de 97%. Os cromatogramas para as análises de teor de éster para as amostras 004 e 008 são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente, e estão disponíveis no Anexo 7.

5.8. Produção de biodiesel de dendê após avaliação da sensibilidade paramétrica no sistema de fluxo semicontínuo com reator de membrana.

Foi realizado ensaio em duplicata de produção de biodiesel a partir do óleo de dendê, com a melhor condição (008), razão molar óleo/álcool 1/9, concentração de catalisador 1% em massa e temperatura 60°C, obtida a partir do desenvolvimento do planejamento experimental realizado com óleo de soja. O biodiesel foi caracterizado e apresentou a maioria das suas características dentro da especificação da ANP. Estes resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultado da caracterização do biodiesel de dendê produzido nas condições otimizadas.

Ensaio	Dendê	Desvio Padrão	ANP*
Corrosividade ao cobre	1a	-	1
Diglicerídeos (%)	0,138	± 0,002	≤ 0,2
Glicerol (%)	0,328	± 0,002	≤ 0,2
Massa específica à 20°C (Kg/m³)	871,70	± 0,143	850-900
Monoglicerídeos (%)	0,557	± 0,004	≤ 0,8
Temperatura do Ponto de Entupimento (°C)	8,50	± 0,854	≤ 19
Temperatura do Ponto de Fulgor (°C)	27,25	± 2,472	≥ 100
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	0,42	± 0,034	≤ 0,5
Teor de éster (%)	93,15	± 0,083	≥ 96,5
Teor de Umidade (mg/Kg de amostra)	580,34	± 39,490	≤ 350
Triglicerídeos (%)	0,022	± 0,001	≤ 0,2
Valores de viscosidade (mm/s²)	4,458	± 0,236	3,0-6,0

*Limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Na realização dos ensaios utilizando óleo dendê obtive-se um biodiesel com características físico-químicas semelhante ao biodiesel produzido quando foi utilizado óleo de soja. Permaneceu fora da especificação as análises de ponto de fulgor, corroborando para a hipótese da presença de álcool em elevada concentração. Nesse ensaio o teor de glicerol ficou fora da especificação, problemas relacionados a alta relação molar utilizada no processo podem ter gerado dificuldades na separação das fases e contribuído para esse resultado. Os cromatogramas das análises de teor de éster para os ensaios com óleo de dendê nas condições otimizadas são apresentados nas Figura 32 e 33, e estão apresentados no Anexo 7.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos através de todas as análises realizadas no biodiesel produzido durante a execução do planejamento experimental desenvolvido a partir do presente trabalho, pode-se concluir que:

- ✓ O sistema reacional de fluxo semicontínuo com reator de membrana, projetado com a finalidade de produzir biodiesel através da transesterificação alcalina de óleos vegetais, teve sua montagem bem sucedida, foi verificado através dos testes de produção do biodiesel que o sistema é capaz de produzir biodiesel via transesterificação alcalina a partir dos óleos de soja e dendê.
- ✓ A caracterização dos óleos de soja e dendê seguiu as normas estabelecidas pela AOCS, todas as características avaliadas dos óleos utilizados na produção de biodiesel tanto nos ensaios realizados no reator batelada, quanto no sistema de fluxo semicontínuo com separação por membrana, estavam dentro dos limites aceitáveis. Com a finalidade de empregar reagentes dentro das especificações para o processamento de óleo, foi então realizada a implementação da metodologia de neutralização do óleo. Os resultados foram bastante significativos, o óleo de dendê antes da neutralização apresentava o índice de acidez acima de 15,0 mg e de KOH/g de amostra, com a realização da neutralização o índice reduziu para níveis abaixo de 1,0 mg de KOH/g de amostra.
- ✓ Para os ensaios realizados no reator em batelada com óleo de soja e dendê, pode-se concluir a partir da caracterização do biodiesel, que a escolha das variáveis a partir da literatura foi bem-sucedida. A maior conversão em éster, nas condições de processamento estabelecidas, para esse tipo de processamento foi da ordem de 98%. A caracterização ainda possibilitou observar que o processo em batelada apresenta alguns problemas de separação de fases quando se trabalha com o óleo de dendê e com concentrações de álcool elevadas. Com isso observou-se a presença de algumas substâncias fora da especificação. As características físico-químicas intrínsecas a oleaginosa são de fundamental importância para a utilização das mesmas nesse tipo de processo.
- ✓ Os ensaios de produção de biodiesel realizados no sistema reacional de fluxo contínuo nas mesmas condições de processamento da reação em batelada apresentaram níveis

de conversão em éster na ordem de 99%. Algumas características físico-químicas do biodiesel se apresentaram fora das especificações da ANP. Os resultados das análises de acidez, ponto de fulgor, corrosividade e umidade corroboram para a hipótese de uma falha no dimensionamento e no isolamento do sistema de evaporação.

- ✓ As modificações realizadas no sistema de evaporação, a saber, o isolamento térmico do vaso de evaporação e do condensador promoveu uma melhora significativa na recuperação do álcool presente no biodiesel após a separação das fases. Os resultados obtidos com a análise de umidade mostra claramente a melhora dessa propriedade. Em testes preliminares a umidade do biodiesel produzido estava acima de 2000mg/kg. Nos testes realizados com a solução sintética contendo uma relação volumétrica de álcool de 1:4 em relação ao biodiesel, mostraram que a recuperação do álcool foi da ordem de 85%. A partir das modificações feitas foram realizados os ensaios referentes ao planejamento experimental desenvolvido no presente trabalho. Para o ensaio 008 de acordo com o planejamento a umidade foi de 811,12 e 580mg/kg, para o biodiesel de soja e dendê, respectivamente.
- ✓ Para o desenvolvimento do planejamento experimental foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , onde as variáveis em estudo foram concentração de catalisador, razão molar óleo/álcool e temperatura. A elaboração do tratamento estatístico com nível de confiança de 95% mostrou que as variáveis em estudo, nos níveis mínimos e máximos estudados, não apresentaram significância estatística para o planejamento, porém foi observada uma tendência de influência das variáveis na conversão da reação. A concentração de catalisador se mostrou mais próxima do valor de p desejado para o nível de confiança estabelecido. As superfícies de resposta foram elaboradas em função da conversão em éster e mostraram a interação entre as variáveis estudadas no planejamento. A tendência da maior significância para a variável concentração de catalisador seguida da razão molar e por fim da temperatura pode ser observada a partir da ANOVA. O planejamento mostrou a condição de processamento do óleo de soja, onde as variáveis concentração de catalisador 1% em massa, razão molar de óleo/álcool igual a 1/9 e temperatura 60°C, como sendo a mais favorável à conversão do triacilglicerol em éster dentro dos ensaios realizados.
- ✓ A caracterização do biodiesel de soja que apresentou maior conversão (ensaios 004 e 008) foi realizada de acordo as especificações da ANP. O biodiesel apresentou várias características de acordo com as especificações, todavia as análises referentes à

corrosividade, índice de acidez, ponto de fulgor e teor de umidade, mostram que apesar da melhora observada as modificações realizadas no sistema de evaporação não foram suficientes para solucionar o problema nessa etapa do processo. O resultado para a análise de teor de éster em torno de (94%) mostrou que o biodiesel produzido não se encontra dentro das especificações da ANP, todavia a interpretação das demais análises realizadas em paralelo mostra que tal resultado pode estar sendo mascarado pela alta concentração de álcool na amostra, devido aos problemas de dimensionamento do sistema de evaporação.

- ✓ A produção de biodiesel de dendê na melhor combinação dos parâmetros obtidos a partir do planejamento experimental com óleo de soja confirma que o sistema reacional produz biodiesel, que a maioria das características avaliadas se mostrou dentro dos limites impostos pela ANP para a especificação do biodiesel, mostram ainda que os parâmetros que ficaram fora desse limite, a saber, temperatura do ponto de fulgor, umidade e teor de éster em torno de (93%). Estes resultados mostram coerência com os obtidos com a produção a partir de óleo de soja mostram no entanto, que apesar de não ter havido a solução do problema do sistema de evaporação, os resultados da umidade apresentou significativa melhora.

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82 - 87, 1999.

AOCS. American Oil Chemists Society, **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Champaign, 1998.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. **Biodiesel separation and purification: a review**. Renewable Energy, v. 36, p. 437–443, 2011.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A.; SULAIMAN, N. M. N. **High quality biodiesel obtained through membrane technology**. Journal of Membrane Science, v. 421–422, p. 154 – 164, 2012.

ATAYA, F.; DUBÉ, M. A.; TERNAN, M. **Single-phase and two-phase base-catalyzed transesterification of canola oil to fatty acid methyl esters at ambient conditions**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, p. 5411–5417, 2006.

BADENES, S. M.; LEMOS, F.; CABRAL, J. M. S. **Performance of a Cutinase Membrane Reactor for the Production of Biodiesel in Organic Media**. Biotechnology and Bioengineering, v. 108, n. 6, p. 1279 - 1289, 2011.

BAJWA, U.; BAINS, G.S. **Studies on glycerolysis of groundnut oil and cotton seed oil**. Journal of Food Science and Technology, v. 24, p. 81-87, 1987.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M.P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 9, n. 4, p. 363-378, 2005.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. **TiO₂/Al₂O₃ membrane reactor equipped with a methanol recovery unit to produce palm oil biodiesel**. International Journal of Energy Research, v. 36, p. 120 – 129, 2010.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. **A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst**. Bioresource Technology, v.102, p. 1095–1102, 2011.

- BARROS NETO, B.; ISCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. ed. Unicamp, v. 1, 2001.
- BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. **Comparison of Purification Methods for Biodiesel**. Chemical Engineering Journal, v. 144, p. 459-465, 2008.
- BORGES, F. H.; DALCOL, P.R. T. **Indústrias de Processo: Comparações e Caracterizações**. XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, ABEPRO, Rio de Janeiro, 2002.
- BOUAID, A.; DIAS, Y.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Pilot Plant studies of biodiesel production using Brassica carinata as raw material**. Catalysis Today, v. 106, p. 193-196, 2005.
- BOUCHER, M. B.; WEED, C.; LEADBEATER, N. E.; WILHITE, B. A.; STUART, J. D.; PARNAS, R. S. **Pilot Scale Two-phase Continuous Flow Biodiesel Production via Novel Laminar Flow Reactor-Separator**. Energy & Fuels, v. 23, p. 2750–2756, 2009.
- BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. **Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol**. Energy & Fuels, v. 20, p. 812-817, 2006
- CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. Trans. ASAE v. 44, p. 1429–1436, 2001.
- CAO, P.; DUBÉ M. A.; TREMBLAY, A. Y. **Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor**. Fuel, v. 87, p. 825–833, 2008b.
- CAO, P.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. **High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor**. Biomass Bioenergy, v. 32, p. 1028–1036, 2008a.
- CAO, P.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A.; MORSE, K. **Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production**. Industrial & Engineering Chemistry Research. v. 46, p. 52-58, 2007.
- CHENG, L.; YEN, S.; CHEN, Z.; CHEN, J. **Modeling and simulation of biodiesel production using membrane reactor integrated with a prereactor**. Chemical Engineering Science, v. 69, p. 81-92, 2012.

CHENG, L.; YEN, S.; SU, L.; CHEN, J. **Study on membrane reactors for biodiesel production by phase behaviors of canola oil methanolysis in batch reactor**. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6663-6668, 2010.

CHONG, M. F.; CHEN, J.; OH, P. P.; CHEN, Z. **Modeling analysis of membrane reactor for biodiesel production**. *American Institute of Chemical Engineers*, v. 59, n. 1, p. 258-271, 2013.

COOKE, B. S.; ABRAMS, S.; BERTRAM, B. **Purification of biodiesel with adsorbent materials**, US Patent 0509959P, 2003.

COUTINHO, C. M.; CHIU, M. C.; BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. **State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review**. *Food Research International*, v. 42, p. 536–550, 2009.

CRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A. **Biodiesel production from crude palm oil and avaluation of butanol extraction and fuel properties**. *Process Biochemistry*, v. 37, p. 65-71, 2001.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. *Química. Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS A. **New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis**. *Energy Education Science Technology*, v. 21, p.1-59, 2008.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J. A.; SCHELLET, C.; LOHRLEIN, H.P.; KRAUSE, R. **An alkali-catalysed transesterification process for high free fatty acid oils**. *Transations of the ASAE*, v. 45, p. 525–529, 2002.

DREAMSTIME, <http://pt.dreamstime.com/photos-images/planta-de-feij%C3%A3o-da-soja.html>, acesso em 16 de março de 2013.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. **Biodiesel production using a membrane reactor**. *Bioresource Thechnology*, v. 98, p. 639–647, 2007.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BEVENUTTI, E. V.; CAMARÃO, E. B. **Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011.

FALAHATI, H.; TREMBLAY, A.Y. **The effect of flux and residence time in the production of biodiesel from various feedstocks using a membrane reactor.** Fuel, v. 91, p. 126 – 133, 2012.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. **Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials.** Fuel Processing Technology, v. 91, p. 1308–1315, 2010.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I., MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. **Production of biodiesel from waste frying oils.** Waste Management, v. 26, p. 487–494, 2006.

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação de óleo de algodão.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

FOGLER, H. SCOTT. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 4rd Ed. Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, 2005.

FRANSOO, J. C.; RUTTEN, W. G. M. M. **A Typology of Production Control Situations in Process Industries.** International Journal of Operations & Production Management, v. 14, n. 12, p. 47-57, 1994.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FURLAN JÚNIOR, J.; KALTNER, F. J.; ALVES, S. M.; BARCELOS, E. **A utilização de óleo de palma como componente do biodiesel na Amazônia.** Embrapa Amazônia Oriental, Comunicado técnico, 103. P. 5, Belém, PA, 2004.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOUOLIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis.** Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1016–1022, 2009.

GERPEN, J. V. **Biodiesel process and production.** Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C.; **Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane.** Journal of Membrane Science, v. 378 p. 453–461, 2011.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L., **Combustion of fat and vegetable oil derived fuels and diesel engine emissions.** Progress in Energy Combustion Science, v. 24, p. 125 – 164, 1998.

GRAILLE, J.; LOZANO, P.; PIOCH, D.; GENESTE, P. **Vegetable oil alcoholysis pilot trials using natural catalysis to produce diesel fuels.** Oléagineux, v. 41, p. 457-464, 1986.

HASHEMINEJAD, M.; TABATABAEI, M.; MANSOURPANAH, Y.; KHATAMI FAR, M.; JAVANI, A. **Upstream and Downstream strategies to economize to biodiesel production.** Bioresource Technology, v. 102, p. 461 – 468, 2011.

HE, H.; TAO, W.; ZHU, S. **Continuons production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process.** Fuel, v. 86, p. 442-447, 2007.

HILL, K. **Fats and Oils as oleochemical raw materials.** Pure Appl. Chem., v. 72, n. 7, p. 1255–1264, 2000.

ITO, M. F.; TANAKA, M. A. S. **Soja: principais doenças causadas por fungos, bactérias e nematóides.** Campinas: Fundação Cargill, p. 234, 1993.

JANSRI, S.; RATANAWILAI, S.B.; ALLEN, M. L.; PRATEEPCHAIKUL, G. **Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst.** Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1543-1548, 2011.

KAUL, S.; SAXENA, R. C.; KUMAR, A.; NEGI, M. S.; BHATNAGAR, A. K.; GOYAL, H. B.; GUPTA, A. K. **Corrosive behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts.** Fuel Processing Technology, v. 88, p. 303–307, 2007.

KEGL, B. **Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine.** Bioresource Thechnology, v. 99, p. 863-873, 2008.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability.** Fuel Processing Technology, v. 88, p. 669–677, 2007.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.** Fuel, v. 84, p. 1059 – 1065, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel.** Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

KRAUSE L. C. **Desenvolvimento de Processo de Biodiesel de Origem Animal.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, 2008.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 84, p. 385–392, 2007.

KWON, E. E.; YI, H.; PARK, J.; SEO, J. **Non-catalytic heterogeneous biodiesel production via a continuous flow system.** Bioresource Technology, v.114, p. 370–374, 2012.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** Applied Energy, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LIN, C.; CHIU, C. **Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel.** Energy & Fuels, v. 6, p. 3285 – 3289, 2009.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S. **Model study on transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol using solid base catalyst.** The Journal of Physical Chemistry A, v. 114, p. 3750-3755, 2010.

LOVATELLI, C. **Situação do biodiesel no mundo.** Anais do Seminário Biodiesel. Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, São Paulo, 2001.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. **The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow.** American Society of Agricultural Engineers ASAE, v. 4, p. 1261-1264, 1998.

MACIEL, C. D. G.; POLETINE, J. P.; PEREIRA, J. C.; MONDINI, M. L. **Avaliação da qualidade de sementes de Soja (*Glycine Max* (L.) Merrill) Cultivar Iac-18.** Revista Científica Eletrônica de Agronomia - ISSN 1677- 0293, Ano IV, n. 07, 2005.

- MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção de óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. EMBRAPA SOJA, ISSN 1516-781X, v. 171, p. 21–25, 2001.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300-1311, 2007.
- MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno**. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 978–980, 2010.
- MCFARLANE, J.; TSOURIS, C.; BIRDWELL JR., J. F.; SCHUH, D. L.; JENNINGS, H. L.; BOITRAGO, A. M. P.; TERPSTRA, S. M. **Production of biodiesel at the kinect limit in a centrifugal reactor/separator**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 3160-3169, 2010.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.
- MINAMI, E., SAKA, S. **Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process**. *Fuel*, v. 85, p. 2479–2483, 2006.
- MORALES, G.; BAUTISTA, L. F.; MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; SÁNCHEZ-VÁSQUEZ, R. **Low-grade oils and fats: Effects of several impurities on biodiesel production over sulfonic acid heterogeneous catalysts**. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 9571-9578, 2011.
- MOREIRA, A. B. R.; PEREZ, V. H.; ZANIN, G. M.; CASTRO, H. F. **Biodiesel Synthesis by Enzymatic Transesterification of Palm Oil with Ethanol Using Lipases from Several Sources Immobilized on Silica–PVA Composite**. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 3689–3694, 2007.
- NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B. **Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por micro-ondas**. *Eclética Química*, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. **Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production**. Journal of Membrane Science, v. 348, p. 287–297, 2010.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Ceará, 2003, disponível em <http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf> acessada em 16.05.12.

PEIGANG, C.; DUBE, M. A.; TREMBLAY, A. Y. **Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor**. Fuel, v. 87, p. 825–833, 2008.

PIRES, A. **A Energia Além do Petróleo**. in: Anuário Exame 2004-2005, infraestrutura, Editora Abril, 2004.

PORTAL DO AGRONEGÓCIO, <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=85206>, acesso em 16 de março de 2013.

PRADO, C. M. R., **Produção e Caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás – Instituto de Química, 2009.

PRADO, E. A.; ZAN, R. A.; GOLFETTO, D. C. E.; SCHWADE, V. D. **Biodiesel: um tema para uma aprendizagem efetiva**. Anais do XXXIV COBENGE, ISBN 85-7515, p.371-374, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química Nova, v. 29, n. 4, p.755-760, 2006.

RANGEL, M. C. **Membranas inorgânicas e reatores catalíticos, Revisão**. Química Nova, v. 20, p. 486 – 492, 1997.

REN, Y.; HE, B.; YAN, F.; WANG, H.; CHENG, Y.; LIN, L.; FENG, Y.; LI, J. **Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst**. Bioresource Technology, v. 113 p. 19–22, 2012.

RODRIGUES, H. S. **Obtenção de ésteres etílico e metílico, por reação de transesterificação, a partir do óleo de palmeira latino americana macaúba – *Acrocomia Aculeata***. Tese de Doutorado Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP, 2007.

-
- ROHM AND HASS COMPANY, **Purification of biodiesel with AMBERLITY® BD10DRY**. Manual do usuário, 2006.
- SANLI, H.; CANAKCI, M. **Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils**. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2713–2719, 2008.
- SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; SERIO M. D.; GUIDA, M.; GAETANO, D.; AGREDA, A. G. **Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 5113-5121, 2007.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a review**. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 3, p. 199-210, 1998.
- SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G. **Transesterification Of Soybean Oil Catalyzed By Alkylguanidines Heterogenized On Different Substituted Polystyrenes**. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 109, p. 37-44, 1996.
- SCHWAB, A.W.; BAGHY, M.O.; FREEDMAN, B. **Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils**. *Fuel*, v. 66, p. 1372-1378, 1987.
- SHI, W.; HE, B.; CAO, Y.; LI, J.; YAN, F.; CUI, Z.; ZOU, Z.; GUO, S.; QIAN, X. **Continuous esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor: Experimental and kinetic studies**. *Bioresource Technology*, v. 129, p. 100–107, 2013.
- SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; TSUJI, T.; CHIDA, K.; KUBO, M.; YONEMOTO, T. **Simple Continuous Production Process of Biodiesel Fuel from Oil with High Content of Free Fatty Acid Using Ion-Exchange Resin Catalysts**. *Energy Fuels*, v. 24, p. 3634–3638, 2010.
- SHUIT, S. H.; LEE, K. T.; KAMARUDDIN, A. H.; YUSUP, S. **Reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seed for production of biodiesel: process optimization study**. *Environ Science Technology*, v. 44, p. 4361–4367, 2010.
- SHUIT, S. H.; ONG, Y. T.; LEE, K. T.; SUBHASH, B.; TAN, S. H. **Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review**. *Biotechnology Advances*, v. 30, p. 1364 – 1380, 2012.

- SILVA, M. S. **Biodiesel no estado da Bahia: potencialidades, entraves e ações indutoras**. Dissertação Mestrado, Universidade Salvador, 2008.
- SNYDER, D. B.; WASHINGTON, E. G.; INDRAJUANA, A. P.; SHAVER, G. M. **Steady-State Biodiesel Blend Estimation via a Wideband Oxygen Sensor**. American Control Conference, 2008.
- SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. **Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas**. ACTA Amazônica v. 39, p. 383 – 389, 2009.
- STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. **The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil**. Bioresource Technology, v.98, p. 2688–2699, 2007.
- STATISOFT, Inc. 1995. **Statistica for Windows (Computer Program Manual)**, Realease 5.0. Tulsa, OK 74104, USA.
- STRATHMANN, H. **Synthetic membranes and their preparation**. In M. C. Porter. ed. Handbook of industrial membrane technology. New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.
- TASTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M.; AL-JARRAH, M. M. **Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel**. Energy Conversion and Management, v. 45, p. 2697-2711, 2004.
- TOMASEVIC, A.V.; MARINKOVIC, S. S. **Methanolysis of used frying oil**, Fuel Processing and Technology, v. 81, p. 1–6, 2003.
- TSURU, T., YAMAGUCHI, K., YOSHIOKA, T., ASAEDA, M., **Methane Steam Reforming by Microporous Catalytic Membrane Reactors**. AIChE Journal, v. 50, n. 11, p. 2794 – 2805, 2004.
- USDA, **Relatório Supply Demand para a safra 2012/2013**. 2012

VAUHKONEN, V.; NIEMI, S.; HILTUNEN, E.; SALMINEN, H.J.; PASILA, A. **The first generation biodiesel: the effects of raw material on physical properties, oxidation stability and emissions**. Clean Electrical Power International Conference, p. 117 – 123, 2009.

VIEIRA, A. T.; TERRONES, M. G. H.; EPOGLOU, A.; BATISTA, A. C. F. **Os princípios da química verde e suas aplicações na produção de biodiesel**. 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2008.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. **Refining of biodiesel by ceramic membrane separation**. Fuel Processing Technology, v. 90, p. 422–427, 2009.

WESTERMANN, T.; MELIN, T. **Flow-through catalytic membrane reactors – principles and applications**. Chemical Engineering and Processing, v. 48, p. 17–28, 2009.

WIKIPÉDIA, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Soja>. acesso em 5 de janeiro de 2013.

WIMMER, T.; Pat. Ind. Appl. WO 9309,212 (Cl C11C3/04), 1993; Chem. Abstr. 120: P10719b, 1994.

XU, B.; XIAO, G.; CUI, L.; WEI, R.; GAO, L. **Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Al₂O₃ Heterogeneous Base Catalyst**. Energy & Fuels, v. 21, p. 3109–3112, 2007.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

ZHANG, L.; SHENG, B.; XIN, Z.; LIU, Q.; SUN, S. **Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst**. Bioresource Technology, v. 101, p. 8144–8150, 2010

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. V. **Ethyl esters from the single-phase basecatalyzed ethanolysis of vegetable oils**. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 80, p. 367–71, 2003.

ANEXOS

ANEXOS**1. Quantidades dos reagentes utilizados no processo em batelada**

Para a reação usando como base de cálculo uma massa de 500g de óleo, foram utilizados os seguintes reagentes e suas respectivas quantidades, os quais estão apresentados na Tabela 16. A diferença na massa de metanol está associada a diferença das massas moleculares dos óleos utilizados.

Tabela 16 - Reagentes e suas respectivas massas utilizadas na reação.

Quantidades usadas de reagentes			
Óleo	Metanol	KOH	Massa Molar do óleo
Soja	164,815g	5,882g	874,8g/mol
Dendê	162,401g	5,882g	887,8g/mol

2. Curvas de calibração das bombas peristálticas

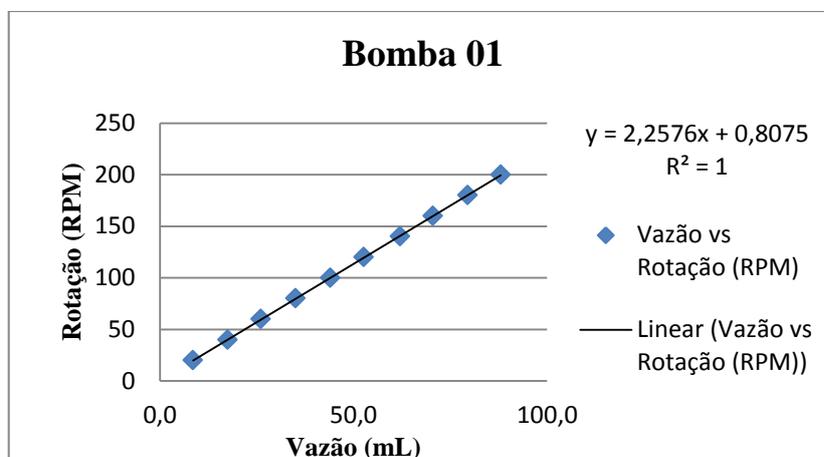


Figura 25 - Curva de calibração da bomba 01.

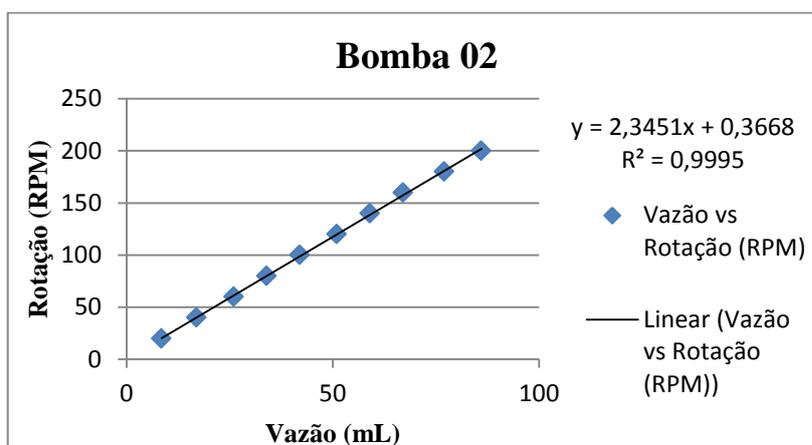


Figura 26 - Curva de calibração da bomba 02.

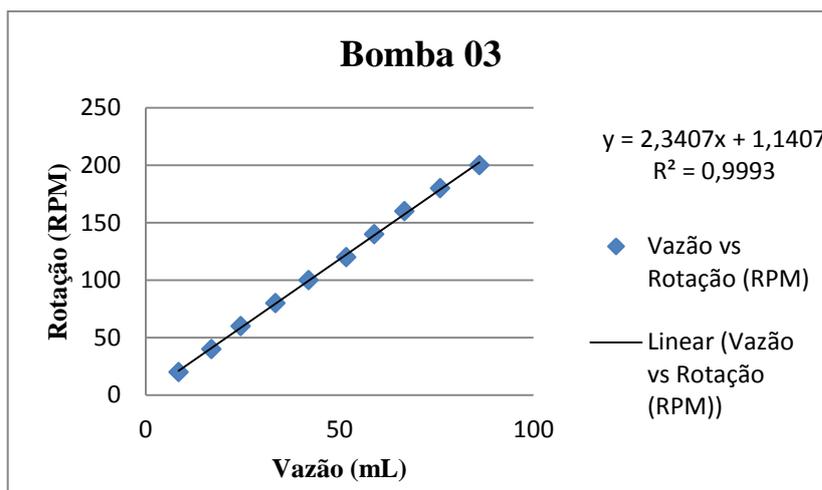


Figura 27 - Curva de calibração bomba 03.

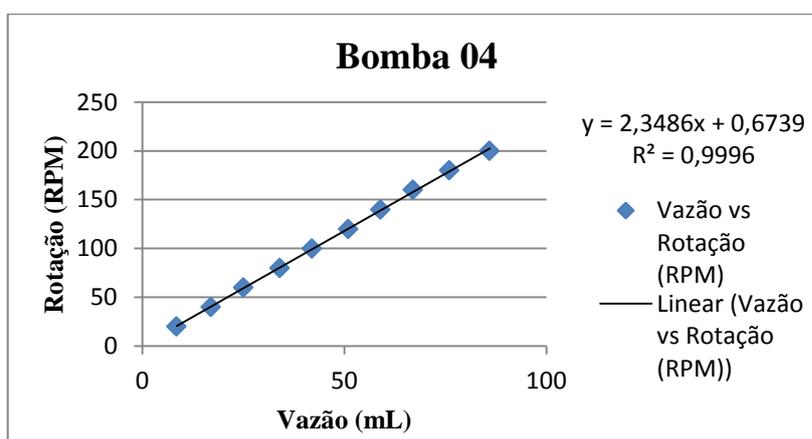


Figura 28 - Curva de calibração bomba 04.

3. Cromatogramas das amostras de biodiesel

As Figuras 27 e 28 apresentam os cromatogramas das amostras de biodiesel C001 e C002 respectivamente. Pode-se observar o perfil da composição do biodiesel produzido através da reação no sistema de fluxo contínuo.

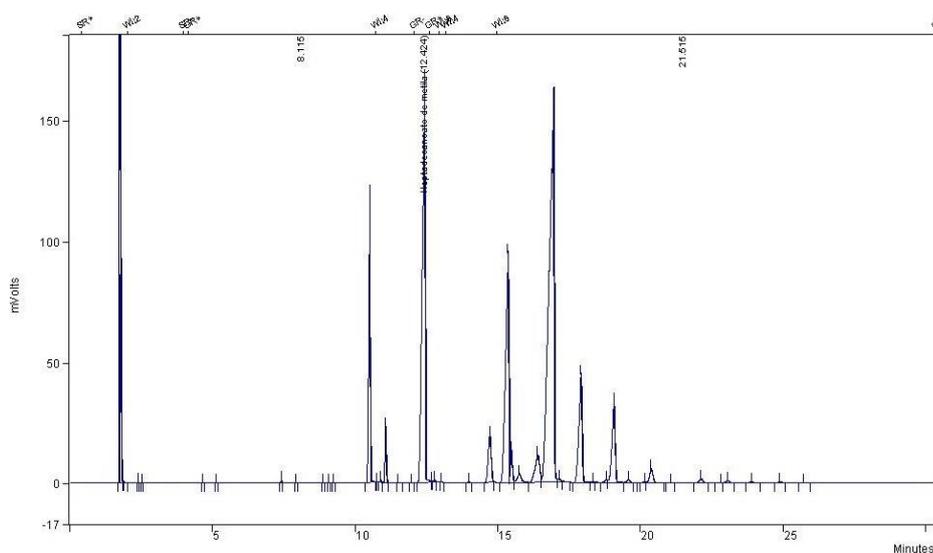


Figura 29 - Cromatograma biodiesel soja amostra C001.

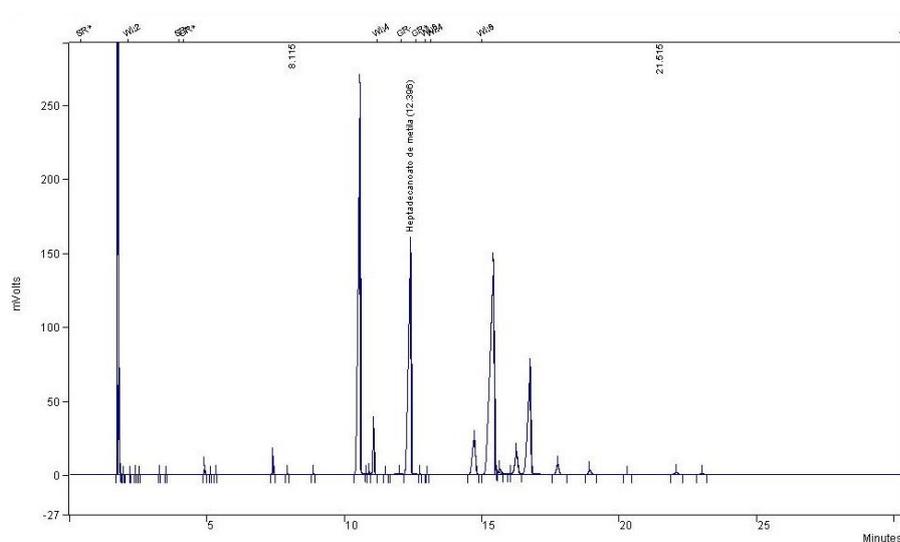


Figura 30 - Cromatograma biodiesel dendê amostra C002.

5. Coeficientes de regressão

A Tabela 17 apresenta os coeficientes de regressão para o planejamento fatorial 2³, desenvolvido para avaliar a conversão em éster

Tabela 17 - Coeficientes de regressão.

	Regressn. Coeff.	Std. err	T(1)	p	-95% conf. limt	+95% conf. limt
Mean/interc	104,7775	5,06557	20,68426	0,030754	40,413	169,1416
(1)M	-91,5000	33,02893	-2,77030	0,220535	-511,172	328,1723
(2)C(%)	0,9780	3,82579	0,25563	0,840671	-47,633	49,5893
(3)T(°C)	-0,0990	0,08970	-1,10374	0,468632	-1,239	1,0407
1 by 2	27,2000	17,20000	1,58140	0,358970	-191,347	245,7467
1 by 3	1,0000	0,57333	1,74419	0,331412	-6,285	8,2849
2 by 3	-0,0253	0,05733	-0,44186	0,735125	-0,754	0,7032

6. Cálculos dos efeitos para o planejamento fatorial 2³

A Tabela 18 apresenta os resultados das estimativas dos efeitos das variáveis e suas respectivas interações para o planejamento fatorial desenvolvido com um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 18 - Estimativas de Efeito; Var.: Y (%); R-sqr =, 98844; Adj.: 91905, modelo 2 ** (3-0; MS Residual =, 09245 DV: Y (%).

	effect	Std.erro	T(1)	p	-95% conf. limt	+95% conf. limt	coeff	Std.erro coeff	-95% conf. limt	+95% conf. limt
Mean/interc	96,80500	0,107500	900,5116	0,000707	95,43908	98,17092	96,80500	0,107500	95,43908	98,17092
(1)M	-0,93000	0,215000	-4,3256	0,144635	-3,66183	1,80183	-0,46500	0,107500	-1,83092	0,90092
(2)C(%)	1,66000	0,215000	7,7209	0,081997	-1,07183	4,39183	0,83000	0,107500	-0,53592	2,19592
(3)T(°C)	0,25500	0,215000	1,1860	0,445950	-2,47683	2,98683	0,12750	0,107500	-1,23842	1,49342
1 by 2	0,34000	0,215000	1,5814	0,358970	-2,39183	3,07183	0,17000	0,107500	-1,19592	1,53592
1 by 3	0,37500	0,215000	1,7442	0,331412	-2,35683	3,10683	0,18750	0,107500	-1,17842	1,55342
2 by 3	-0,09500	0,215000	-0,4419	0,735125	-2,82683	2,63683	-0,04750	0,107500	-1,41342	1,31842

7. Cromatogramas das análises de teor de éster

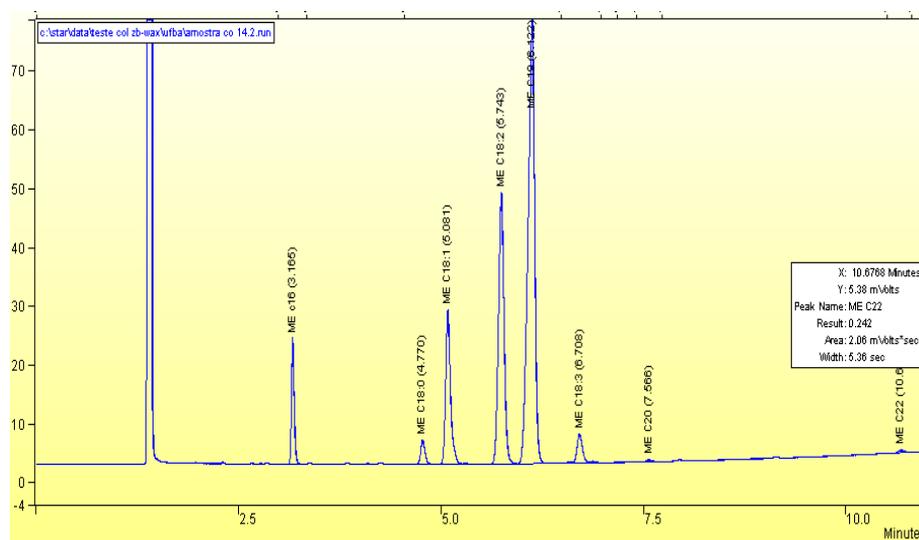


Figura 31 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio 004.

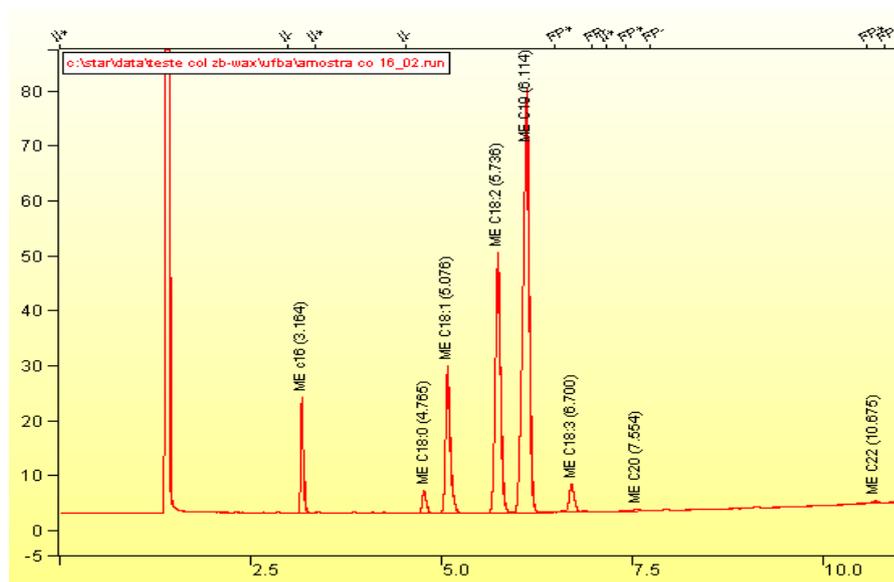


Figura 32 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio 008.

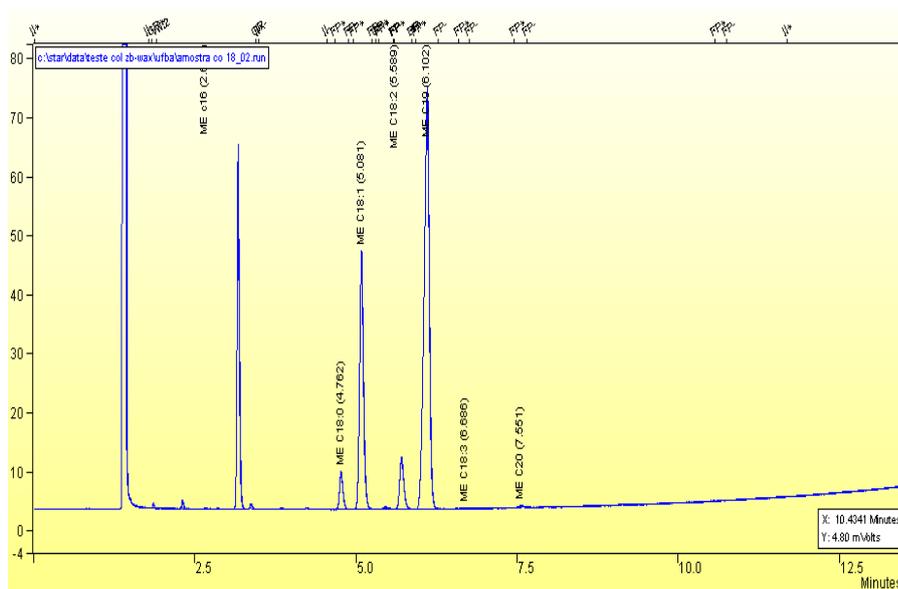


Figura 33 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio com óleo de dendê nas condições otimizadas.

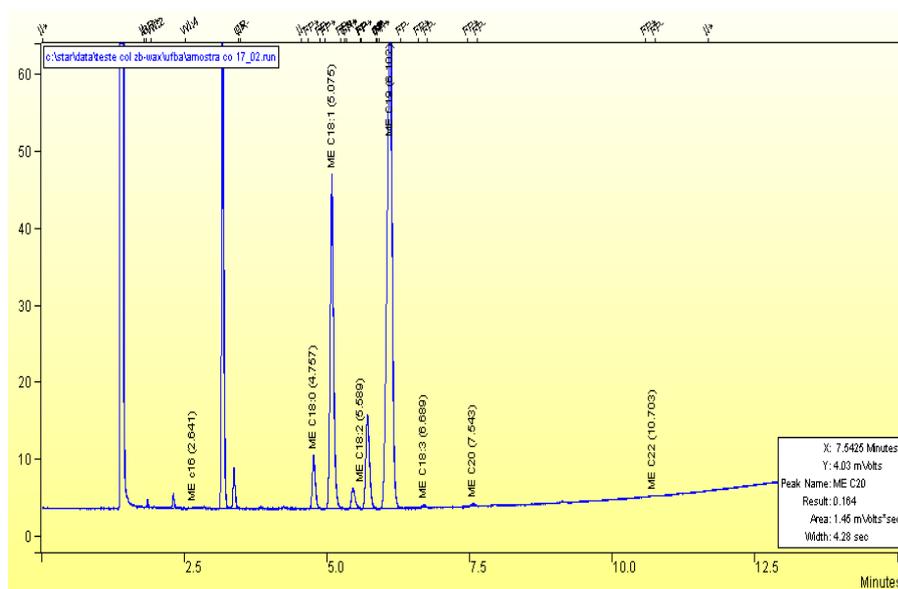


Figura 34 - Cromatograma da análise de teor de éster do ensaio com óleo de dendê nas condições otimizadas duplicata.

8. Propriedades físico-químicas do óleo

I. Índice de acidez

A acidez do óleo é um fator de grande relevância no que se refere à minimização dos problemas do processo reacional. O consumo excessivo do catalisador promove ocorrência de reações paralelas, bem como a não ocorrência da reação de transesterificação (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

II. Índice de umidade

A umidade do óleo pode favorecer a reação de hidrólise, a qual quebra as ligações de éster glicerídeo, ocorrendo a formação de ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e glicerol, promovendo o aumento da acidez. A presença de água em quantidades indesejáveis favorece a saponificação, consumindo o catalisador e diminuindo assim a eficiência da reação de transesterificação alcalina (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

III. Índice de ácidos graxos livres

Este método é empregado para determinação do índice de acidez de óleos e gorduras vegetais. O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 g de uma amostra de óleo ou gordura (mg KOH/g), sendo essa acidez reflexo da presença de ácidos graxos livres na amostra. O índice de acidez também pode ser fornecido em termos de % de ácidos oléicos (massa molecular = 282g/mol). A reação ocorrida durante a determinação é uma neutralização simples. Os ácidos graxos livres reagem com a base, hidróxido de sódio ou de potássio, formando sais e água (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

IV. Material insaponificável

Matéria insaponificável é constituída de substâncias que são encontradas dissolvidas nas gorduras e óleos as quais não podem ser saponificadas, contudo são solúveis em solventes normais para gorduras e óleos. Essas substâncias, impurezas, são constituídas de materiais insaponificáveis existentes na própria matéria-prima (tocoferóis, esteróis, hidrocarbonetos, álcoois e produtos de degradação). Um biodiesel de qualidade deve estar isento dessas impurezas, uma vez que sua acumulação nos bicos injetores podem provocar danos à câmara de combustão ou a outras partes dos motores (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

V. Peróxido

O biodiesel é degradado na presença do oxigênio, água, calor, traços de metais, antioxidantes e peróxidos, que influencia na sua estabilidade oxidativa e, portanto na qualidade do biodiesel. A medida do índice de peróxido nos óleos vegetais é importante para avaliar a qualidade da matéria-prima a ser utilizada. Os peróxidos orgânicos, formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio liberando iodo que é titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador. Com este método, determinam-se as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por kg de amostra, que oxidam o iodeto de potássio (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

VII. Índice de saponificáveis

Quando um óleo ou gordura é aquecido na presença de solução aquosa alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, que são os sabões, caracterizando a reação de saponificação. O índice é definido como a massa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

VII. Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra. Mediante determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicérides (ANVISA, 1999; ZAGONEL, 2000; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009).

9. Propriedades físico-químicas do biodiesel

I. Corrosividade ao cobre

Os compostos com enxofre, bem como ácidos graxos livres podem trazer problemas de corrosão nos tanques de armazenagem e em algumas peças do motor. Como os ácidos estão contemplados neste parâmetro, guarda uma relação com índice de acidez. Esse teste dá uma indicação do potencial corrosivo do biodiesel (KAUL *et al.*, 2007).

II. Massa específica

A massa específica é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos, é dependente da matéria-prima. O excesso de álcool diminui a massa específica (KRAUSE, 2008).

III. Ponto de entupimento a frio

É a temperatura na qual a formação de ceras e cristais pode interromper o fluxo do combustível provocando entupimento de filtro. Influencia no transporte e armazenagem do combustível. É uma propriedade importante, pois indica a possibilidade de solidificação do biodiesel. O valor aceito depende da região e da sua temperatura média. Pode ser necessário o uso de aditivos, especialmente nos estados mais frios, região sul do Brasil, por exemplo (KRAUSE, 2008; FAZAL; HASEEB; MASJUK, 2010).

IV. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor (medido pela temperatura em que um óleo queima durante um período mínimo de 5 segundos) corresponde a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama em condições controladas. Mede o poder de autoignição do combustível e é determinante para o manuseio, transporte e armazenamento do combustível. Normalmente o biodiesel apresenta ponto de

fulgor superior ao diesel. O baixo ponto de fulgor é normalmente vinculado ao elevado resíduo de álcool (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998; KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

V. Teor de acidez

Um aumento da acidez do óleo pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor, também mede a presença de ácidos graxos livres e outros ácidos e está relacionado à qualidade do processo. A determinação da acidez do biodiesel serve para monitorar a degradação de origem hidrolítica, que promovem a geração de ácidos graxos livres, ou oxidativa formando peróxidos através da oxidação do biodiesel (RAMALHO; JORGE, 2006).

VI. Teor de umidade

A determinação do teor de água em diesel, biodiesel, óleos lubrificantes, aditivos e produtos semelhantes é de grande importância na produção, comercialização e no transporte destes, para o biodiesel possibilita o monitoramento da degradação hidrolítica. O valor do teor de água mostra a qualidade e características de desempenho do combustível. Com isso, evita-se a corrosão, desgaste prematuros, entupimento de filtros, e ainda o crescimento bacteriano indesejável que a presença de umidade acima do estabelecido pode conduzir (FAZAL; HASEEB; MASJUK, 2010; KNOTHE, 2007).

VII. Viscosidade

A viscosidade (medida da resistência interna ao escoamento de um líquido) é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível, depende da eficiência do processo de esterificação (redução da viscosidade da matéria-prima). A viscosidade atinge níveis elevados com processos de polimerização e/ou degradação térmica ou oxidativa (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998).

VIII. Teor de éster

A determinação do teor de éster de ésteres metílicos de ácidos graxos destinados a serem utilizados como biocombustível puro ou como um componente de mistura associada ao diesel fóssil. Permite determinar o teor de éster metílico do ácido linoléico. Ele permite verificar que o teor de éster metílico de ácido graxo é superior a 90% (m/m) e que o teor em ácido linoléico situa-se entre 1% (m/m) e 15% (m/m). Este método é adequado para éster metílico de ácido graxo que contêm ésteres metílicos de entre C14 e C24 (GOMES, 2011).

IX. Glicerol livre, mono, di e triacilglicerol e conversão em ésteres

O aspecto mais relevante para a produção de biodiesel é a extensão da reação de transesterificação. Dessa forma as quantidades de glicerol em suas diversas formas (livre ou associado) devem estar dentro da especificação exigida pelas agências regulamentadoras. O glicerol associado é relacionado as quantidades de mono, di e triacilgliceróis presentes no biodiesel que somado ao glicerol livre representa o glicerol total da amostra. A conversão é obtida pela exclusão dos picos que não são éster, levando-se em consideração a utilização de padrão interno como referencial (KNOTHE *et al.*, 2006).