



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPEQ

CAROLINE GUIMARÃES DE QUEIROZ

**ANÁLISE DO PONTO DE FULGOR EM UM SISTEMA DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL UTILIZANDO SEPARAÇÃO POR MEMBRANA**

Salvador

2016

CAROLINE GUIMARÃES DE QUEIROZ

**ANÁLISE DO PONTO DE FULGOR EM UM SISTEMA DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL UTILIZANDO SEPARAÇÃO POR 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: Profa. Dra. Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos

Salvador

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, à minha família, pela confiança, compreensão, encorajamento e amor incondicional.

Aos meus orientadores, Kate e Luiz, pela oportunidade de realização do trabalho, pela orientação, apoio e disponibilidade sempre que foi necessária.

Aos que fizeram parte do meu dia a dia, meus colegas de mestrado e iniciação científica, Sheila, Jaqueline, Tila, Felipe e Erik, que tiveram grande participação neste trabalho, tanto nas risadas quanto nas preocupações.

À Graziella, pela ajuda, sugestões e sempre prestativa, em qualquer situação.

Aos funcionários do laboratório de biocombustíveis da UNIFACS, em especial Daniel e Iran, pelas análises, ideias, conversas e informações compartilhadas.

Ao prof. George, que com muita paciência, me ajudou consideravelmente na reta final da dissertação, compartilhando seus conhecimentos de maneira muito clara e prestativa.

Às minhas amigas de mestrado, que me acompanham desde a graduação nesta jornada, Ane Caroline e Vanessa.

Ao Pedro pela amizade, companheirismo, compreensão e amor durante todo este tempo.

Ao Danilo, da Concremat, que com muita boa vontade, realizou algumas análises cromatográficas de urgência.

Ao Capes pelo financiamento que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira contribuíram para realização deste estudo.

RESUMO

A maior parte da energia consumida no mundo é originada a partir dos combustíveis fósseis. São fontes não renováveis e que estará em escassez em um futuro próximo. Assim, o estudo de fontes alternativas de energia, que sejam ecologicamente corretas, tem ganhado importância e espaço nas pesquisas científicas. O biodiesel, obtido a partir de fontes renováveis de energia constitui uma das alternativas mais promissoras quando comparado aos combustíveis fósseis. Dentre os processos para a produção de biodiesel, o mais comum é a reação de transesterificação. Esse processo consiste na reação entre um álcool, geralmente de cadeia curta, e um triglicerídeo, que pode ser oriundo de matriz vegetal ou animal. O aprimoramento das tecnologias utilizadas nas etapas de separação e purificação do biodiesel é essencial para que se obtenha um produto de qualidade. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar e otimizar a produção de biodiesel, via catálise homogênea, em processo semicontínuo utilizando um sistema de membrana como uma das etapas de purificação do biodiesel. Inicialmente as matérias-primas, soja e pinhão manso, foram caracterizadas e, no caso do pinhão manso também neutralizadas, para diminuição da acidez. Para definição das condições de processo, foram realizados testes com a membrana, avaliando a influência da pressão transmembranar no processo reacional. O biodiesel produzido foi caracterizado para verificar se as especificações estabelecidas pela ANP foram atendidas. Identificou-se que o ponto de fulgor era o parâmetro mais crítico e precisava de ajustes para atender às normas. Dessa maneira, foram realizados alterações no sistema de evaporação e um planejamento experimental de 2^3 , variando o tempo de evaporação, volume de evaporação e razão molar álcool/óleo, visando identificar as condições favoráveis para alcançar resultados satisfatórios do ponto de fulgor. Com o sistema reacional modificado e identificação das melhores condições de processo com o óleo de soja, o biodiesel de pinhão manso foi produzido e caracterizado utilizando as condições de operação já obtidas e consideradas aceitáveis. Foi possível avaliar a eficiência da membrana, constatando que, ao variar a sua pressão, esta não tem influência direta na alta conversão do biodiesel, no entanto, quanto maior for o valor da pressão transmembranar, maior a quantidade de glicerina produzida. Notou-se também que, a membrana funciona perfeitamente no que diz respeito a retenção de triglicerídeos. Para a adequação do ponto de fulgor, através do planejamento experimental, verificou-se que a condição ideal para a produção de biodiesel no sistema reacional é que o tempo de evaporação ocorra por 4 horas, o processo de evaporação aconteça a um volume de 500 mL e a alimentação do processo apresente uma proporção molar de álcool/óleo de 9:1. O biodiesel de soja produzido nestas condições apresentou teor de éster igual a 95,6%. No caso do pinhão manso, o valor encontrado foi muito abaixo de 96,5%, entendendo-se que a reação de transesterificação não foi eficaz para o tempo proposto. Dessa maneira, recomenda-se que seja realizado um teste cinético com a oleaginosa, no processo reacional, para que seja encontrado um tempo ótimo de reação que alcance altos valores de conversão.

Palavras-chave: Biodiesel, Membrana, Soja, Pinhão manso, Ponto de fulgor, Planejamento experimental.

ABSTRACT

Most of the energy consumed in the world is originated from fossil fuels. There are non-renewable sources and will be in shortstage supply in the near future. Thus, studies of alternative energy sources that are eco-friendly, has gained importance and ground in scientific research. Biodiesel, obtained from renewable energy sources is one of the most promising alternatives when compared to fossil fuels. Among the processes for biodiesel production, the most usual is the transesterification reaction. This process consists in the reaction between an alcohol, usually short-chain and a triglyceride, from vegetable or animal matrix. The improvement of the technologies used in the stages of separation and biodiesel purification is essential to get a quality product. In this context, this study aimed to evaluate and optimize the production of biodiesel via homogeneous catalysis, in semi-continuous process using a membrane system as one of the steps of biodiesel purification. Initially the feedstock, soybean and jatropha curcas L., were characterized, and in the case of jatropha curcas also neutralized, to decrease acidity. For definition of process conditions, with the membrane tests were performed to evaluate the influence of the transmembrane pressure (TMP) in the reaction process. The biodiesel produced was characterized to verify that the specifications established by ANP. It was identified that flash point was the most critical parameter and required adjustments to achieve standards. Thus, changes in the evaporation system and an experimental design 2^3 were conducted varying the time of evaporation, evaporation volume and molar ratio alcohol / oil, to identify favorable conditions to achieve satisfactory results flash point. With the modified reaction system and identified the best process conditions using soybean oil, biodiesel from jatropha curcas L. was produced and characterized using the operating conditions already obtained and found acceptable. It was possible to evaluate the efficiency of the membrane, concluding by varying its pressure, the membrane has no direct influence on the conversion of high biodiesel, however, the greater the value of the transmembrane pressure, the greater the amount of glycerol produced. It was also noted that the membrane well functions as regards the retention of triglycerides. In the adjustment of the flash point, by the experimental design, it was found that the optimal condition for the production of biodiesel in the reaction system is that the evaporation time to occur for 4 hours, the evaporation process occurs at a volume of 500 mL and feedstock present a molar ratio of oil / ethanol 9: 1. Soybean biodiesel produced under these conditions showed ester content of 95.6%. In the case of jatropha curcas L., the value was well below 96.5%, it being understood that the transesterification reaction time was not enough for the proposed time. Thus, it is recommended that a kinetic test is performed with the crop in the reaction process so that an optimum reaction time to reach high conversion values is found.

Keywords: Biodiesel, Membrane, Soy, Jatropha Curcas L., Flash Point, Experimental design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oferta Energia Interna no Brasil – OIE (%).....	14
Figura 2 - Sementes de óleo de soja.....	23
Figura 3 - Fruto e sementes do pinhão manso.....	25
Figura 4 - Processo de produção do biodiesel.....	26
Figura 5 - Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos.....	28
Figura 6 - Equação da reação secundária da transesterificação: reação de saponificação.....	29
Figura 7 - Esquema da remoção da glicerina da corrente do biodiesel.....	33
Figura 8 - Esquema de retenção dos triglicerídeos dentro da membrana.....	33
Figura 9 - Separação por membrana microporosa.....	34
Figura 10 - Diagrama de produção de biodiesel utilizando membrana cataliticamente inerte.....	35
Figura 11 - Diagrama de produção de biodiesel utilizando membrana cataliticamente ativa.....	37
Figura 12 - Fluxograma do processo.....	48
Figura 13 - Sistema reacional para a produção de biodiesel.....	54
Figura 14 - Configuração ensaio 1.....	61
Figura 15 - Configuração do ensaio 2.....	61
Figura 16 - Conversão em função da pressão de operação.....	68
Figura 17 - Concentração de monoglicerídeos em função de diferentes pressões (kgf/cm ²).....	69
Figura 18 - Fluxo de biodiesel e glicerina em função da pressão de operação.....	70
Figura 19 - Relação entre os valores previstos e observados.....	74
Figura 20 - Variação do ponto de fulgor em função: (a) do tempo e da razão molar (RM) para curvas de contorno (b) e superfície de resposta (3D); (c) do volume e da razão molar (RM) para curvas de contorno (d) e superfície de resposta (3D); (e) do volume e do tempo para curvas de contorno e superfície de resposta (3D).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel.....	16
Tabela 2 - Propriedades do biodiesel a partir do pinhão manso.....	21
Tabela 3 - Produtividade da cultura (kg.ha^{-1}), teor de óleo (%) e produção de óleo (L.ha^{-1}) das espécies potencialmente produtoras de óleo.....	22
Tabela 4 - Concentrações de NaOH e temperatura final do óleo para a neutralização.....	51
Tabela 5 - Modificações nos parâmetros do sistema de evaporação.....	62
Tabela 6 - Níveis do planejamento experimental.....	63
Tabela 7 - Planejamento fatorial 2^3	64
Tabela 8 - Caracterização do óleo de soja.....	64
Tabela 9 - Caracterização do óleo de pinhão manso.....	65
Tabela 10 - Caracterização do pinhão manso após neutralização.....	67
Tabela 11 - Resultados das modificações nos parâmetros do sistema de evaporação.....	71
Tabela 12 - Resultados do planejamento fatorial.....	72
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA).....	73
Tabela 14 - Coeficientes de regressão para a resposta.....	73
Tabela 15 - Caracterização físico-química do biodiesel de soja.....	77
Tabela 16 - Caracterização físico-química do biodiesel de pinhão manso.....	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO	12
2.1. OBJETIVO GERAL.....	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. BIODIESEL.....	13
3.1.1. Biodiesel na matriz energética nacional	13
3.1.2. Propriedades físico-químicas	17
3.2. MATÉRIAS-PRIMAS.....	21
3.2.1. Oleaginosas	22
3.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	26
3.3.1. Reação de transesterificação.....	27
3.3.2. Purificação do biodiesel.....	31
3.3.2.1. Sistema de Membrana	32
3.4. PARÂMETROS QUE AFETAM A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	39
3.4.1. Influência do tamanho de poros da membrana	39
3.4.2. Influência do catalisador.....	39
3.4.3. Influência da pressão transmembranar (PTM).....	41
3.4.4. Temperatura e tempo de reação	42
3.4.5. Agitação	42
3.4.6. Tipo de álcool e razão molar.....	42
3.4.6.1. Recuperação do álcool e o ponto de fulgor.....	43
4. METODOLOGIA	45
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS.....	46
4.2. NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO	51
4.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO SISTEMA REACIONAL.....	51

4.3.1. Equipamentos utilizados	52
4.3.2. Descrição do processo para o biodiesel de soja e pinhão manso	53
4.3.3. Caracterização do biodiesel.....	54
4.4. ANÁLISE DA PRESSÃO TRANSMEMBRANAR	59
4.5. OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE FULGOR - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL....	60
4.5.1. Ajustes na configuração do sistema de evaporação.....	60
4.5.2. Planejamento fatorial completo	62
4.6. PRODUÇÃO DO BIODIESEL COM PINHÃO MANSO	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS.....	64
5.2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA NO SISTEMA REACIONAL	66
5.4. ANÁLISE DA PRESSÃO TRANSMEMBRANAR	68
5.4.1. Análise da conversão da reação.....	68
5.4.2. Análise do fluxo do permeado	69
5.3. OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE FULGOR - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL....	70
5.3.1. Ajustes na configuração do sistema de evaporação.....	70
5.3.2. Planejamento fatorial completo	71
5.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	76
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO.....	78
6. CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel obtido a partir de fontes renováveis de energia constitui uma das alternativas mais promissoras quando comparado aos combustíveis fósseis. Isso ocorre em função da sua baixa emissão de poluentes e suas características, tais como: ser biodegradável, isento de enxofre, apresentar baixa toxicidade e poder ser obtido através de plantas oleaginosas ou gordura animal (ALVES, 2012; GALLINA et al., 2012; MIEREZYNSKI et al., 2015). Dessa maneira, o biodiesel tem sido explorado mundialmente por apresentar propriedades similares ao petrodiesel, onde pode ser empregado puro ou misturado. Sendo assim, passou-se a utilizar uma nomenclatura para identificar a concentração de biodiesel em mistura com diesel mineral: BXX. O XX equivale à porcentagem em volume do biodiesel da mistura. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 possuem concentrações, respectivamente, de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel (PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL, 2016).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através da Lei nº 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005, a qual estabelece a adição de biodiesel ao diesel. Segundo o Balanço Energético Nacional (2015), o montante de biodiesel produzido no país atingiu mais de 2,9 milhões m³ em 2014, com um aumento de 7,4% em relação ao ano anterior.

O Brasil é um dos países com maior potencial para a produção de combustíveis a partir de biomassa e explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo, cerca de 150 milhões de hectares. Desta forma, o país tem a possibilidade de incorporar novas áreas à agricultura para geração de energia sem competir com a agricultura para alimentação. Embora já existam na literatura muitas pesquisas relacionadas aos processos envolvendo óleos vegetais para produção de biodiesel, apenas um pequeno engloba a utilização de óleo de pinhão manso. Este óleo possui características diversificadas, como elevado teor de ácidos graxos, sugerindo um biodiesel de qualidade e uma alternativa promissora para produção do combustível (SQUISSATO et al., 2012; VIEIRA, 2012).

De acordo com Meneguetti, Meneguetti e Brito (2013), dentre os processos para a produção de biodiesel, o mais comum é a reação de transesterificação. Esse processo, também chamado de alcoólise, consiste na reação entre um álcool, geralmente de cadeia curta, e um triglicerídeo, que pode ser oriundo de matriz vegetal ou animal. Os produtos obtidos a partir desta reação são os ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e a glicerina. As principais variáveis

no processo de produção de biodiesel por transesterificação são: temperatura de reação, proporção do álcool em função da quantidade de óleo a ser transformada, tipo e concentração do catalisador, agitação e a pureza dos reagentes.

Segundo Taketa et al. (2009), o aprimoramento das tecnologias utilizadas nas etapas de separação e purificação do biodiesel é essencial para que se obtenha um produto de qualidade. A tecnologia de separação por membranas é bem difundida na purificação de água, separação de proteínas e separações gasosas e encontra-se em desenvolvimento no tratamento de fluidos não aquosos.

A membrana atua como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Alguns fatores são determinantes para separação em processos que envolvem membranas, como seletividade, tamanho da partícula, diâmetro de poro, forma da molécula, pressão, temperatura e características da membrana (GOMES; PEREIRA; BARROS, 2010).

Segundo Moraes (2008) e Cunha (2008), o ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C. No entanto, pequenas quantidades de álcool adicionadas ao biodiesel são suficientes para ocasionar um decréscimo bastante significativo neste valor. Este comportamento torna o ponto de fulgor um parâmetro muito importante no que se refere à segurança no manuseio, transporte e armazenamento, principalmente quando a reação de transesterificação foi realizada com o álcool metílico que além de inflamável, é altamente tóxico (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Diante do contexto, esse trabalho iniciou com a apresentação de um levantamento bibliográfico a respeito das rotas de produção de biodiesel utilizando sistemas com membrana, os processos utilizados para produção de biodiesel utilizando óleo de pinhão manso, assim como os parâmetros que podem interferir na eficiência desses processos. Em seguida foram realizados ensaios preliminares com óleo de soja numa planta de produção de biodiesel com sistema de separação por membrana e avaliado a qualidade do biodiesel produzido. A partir da identificação da não conformidade do ponto de fulgor do biodiesel produzido foram avaliadas estratégias de modificação no sistema de evaporação de álcool da referida planta, como também adequação de condições de processo, uma vez que a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente neste combustível. Validado o sistema de produção e recuperação de biodiesel com óleo de soja, foram realizados testes de produção de biodiesel com óleo de pinhão manso, por

se tratar de uma matéria-prima ainda pouco explorada e promissora. Dessa forma, tornou-se possível uma avaliação da eficiência da separação por membrana e a análise dos parâmetros que influenciam no ponto de fulgor.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar e avaliar a produção e caracterização de biodiesel de soja e pinhão manso, em processo semicontínuo utilizando sistema de separação por membrana com a finalidade de especificar o ponto de fulgor.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar um levantamento bibliográfico do uso de membranas para produção de biodiesel, assim como um estudo sobre os diferentes processos de produção de biodiesel utilizando óleo de pinhão manso;
- Caracterizar as matérias-primas oleaginosas (soja e pinhão manso);
- Avaliar a etapa de separação para produção de biodiesel utilizando sistema de membrana;
- Modificar o sistema de evaporação visando especificar o ponto de fulgor;
- Realizar um planejamento experimental com a finalidade de identificar as variáveis que influenciam nos resultados do ponto de fulgor;
- Ajustar os parâmetros reacionais e de processo utilizando óleo de soja através da caracterização do biodiesel produzido;
- Produzir o biodiesel com óleo de pinhão manso e soja;
- Caracterizar o biodiesel de pinhão manso e soja;
- Identificar e analisar os parâmetros envolvidos para possíveis variações e otimizações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado um breve levantamento bibliográfico sobre biodiesel e suas propriedades físico-químicas, matérias-primas utilizadas e suas rotas de produção. Além disso, os métodos de purificação do biodiesel utilizando o reator de membrana e os parâmetros que podem interferir na sua reação também são abordados.

3.1. BIODIESEL

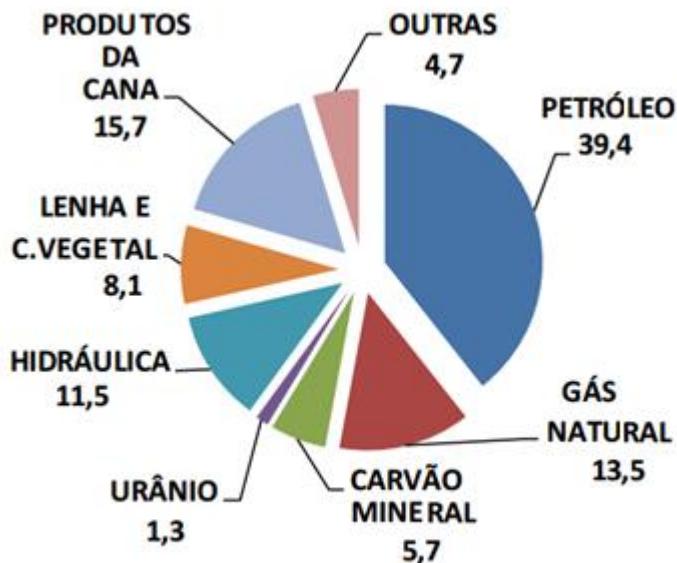
A maior parte da energia consumida mundialmente é originada de combustíveis fósseis como o petróleo, carvão e gás natural. No entanto, essa fonte energética é considerada não renovável e, portanto, limitada tornando-se necessário o estudo sobre o emprego de fontes renováveis de energia (KOH; GHAZI, 2011). Dentre as fontes estudadas, a biomassa tem recebido grande atenção, como no caso da produção de biodiesel (THEAM et al., 2015).

O biodiesel é um substituto do diesel de petróleo, onde pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gorduras de origem animal e até óleos usados em frituras. É definido como um mono-alquil-éster de ácidos graxos derivado de lipídeos e pode ser produzido através da reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas. (ANP, 2014; CHOUHAN; SARMA, 2011).

3.1.1. Biodiesel na matriz energética nacional

Segundo a Resenha Energética Brasileira (2015), a Oferta de Energia Interna – OIE na matriz energética brasileira atingiu o montante de 305,6 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo) em 2014, sendo que a fatia que corresponde ao petróleo e derivados contribui com uma OIE de 39,4%, como ilustrado na Figura 1. A introdução do biodiesel reforça a necessidade do uso de fontes renováveis de energia, permitindo ganhos à economia nacional a partir da redução das importações brasileiras de diesel de petróleo, uma vez que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil. Além disso, irá proporcionar uma maior preservação do meio ambiente, geração de empregos e renda no campo e na indústria de bens e serviços.

Figura 1 – Oferta Energia Interna no Brasil – OIE (%)



Fonte: Adaptado de BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2015).

Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2005), o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através da Lei nº 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005, onde estabelecia a adição de 2% de biodiesel ao diesel. Essa adição melhora as características do combustível fóssil, possibilitando a redução dos níveis de ruído e melhora a eficiência da combustão.

O montante de B100 produzido no país atingiu 3.624 mil m³ em 2015 contra 3.072 mil m³ em 2014, concluindo então, um aumento de 18% no biodiesel disponibilizado no mercado. O percentual obrigatório de biodiesel adicionado ao óleo diesel, de acordo com o Diário Oficial da União (2014), aumentou para 7% para ser comercializado com o consumidor final. A principal matéria-prima foi o óleo de soja (76,1%), seguido do sebo bovino de (19,7%) e algodão (1,9%) (BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016). A capacidade instalada das unidades produtoras de biodiesel, em 2014, totalizou 7,3 bilhões de litros/ano, sendo 91% referente a empresas detentoras do Selo Combustível Social (SBERA, 2016).

Com a crescente importância do biodiesel na matriz energética brasileira tornou-se necessária que a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelecesse padrões de qualidade para o biodiesel sob qualquer circunstância. A especificação brasileira pode-se considerar similar à europeia e americana, com algumas

variações de modo que seja possível atender às características das matérias-primas nacionais. Estas especificações editadas pela ANP são consideradas adequadas para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa, que determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto é que a mistura de biodiesel com diesel atenda à especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão (BENEVIDES, 2011)

A ANP (2014) especifica como o biodiesel deve-se apresentar para ser comercializado no país, como pode ser notado na Tabela 1. As especificações do biodiesel foram determinadas de forma a garantir a sua qualidade e proteger os direitos e a segurança dos consumidores. Dessa forma, devem ser seguidas rigorosamente para que combustível possa ser comercializado pelos produtores, importadores e exportadores de biodiesel, distribuidores e refinarias autorizadas pela agência reguladora.

Tabela 1 - Especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	BRASIL	
		ANP 08/2014	
Aspecto	--	Límpido e isento de impurezas	
Massa específica	kg/m ³	850-900 a 20°C	
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	--	1	
Número de cetanos	--	Anotar	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 ¹	
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	
Teor de éster, min	% massa	96,5	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	
Monoglicerídeos	% massa	0,7	
Diglicerídeos	% massa	0,2	
Triglicerídeos	% massa	0,2	
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,2	
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Anotar	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8	
Água, máx.	mg/kg	200 ²	

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (2014)

Nota:

(1) Válido para as regiões Norte e Nordeste.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

3.1.2. Propriedades físico-químicas

De acordo com Benevides (2011), são apresentados conceitos de algumas propriedades físico-químicas do biodiesel que são utilizadas para garantir a qualidade do combustível produzido.

Massa específica: É a relação entre massa e volume, importante para o sistema de injeção dos veículos e depende da matéria-prima. O excesso de álcool usado na transesterificação diminui a massa específica do biocombustível (BENEVIDES, 2011). Segundo Guzatto (2011), o estabelecimento de um valor mínimo para massa específica, deve-se à necessidade de obter uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Além disso, o valor pré-estabelecido previne a formação de fumaças ao operar em potência máxima (SANTOS, 2010).

Viscosidade cinemática: É a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível, e depende da eficiência do processo de esterificação. Ela é principalmente utilizada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante a armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível (SILVEIRA, 2012; BENEVIDES, 2011; SANTOS, 2010; MEDEIROS, 2004).

Ponto de fulgor: É definido como a menor temperatura à pressão atmosférica na qual a aplicação de uma fonte de ignição causa a ignição dos vapores de uma substância, isto é, a determinação da inflamabilidade da substância. Essa propriedade é importante para os processos de transporte e armazenagem do combustível (BENEVIDES, 2011; SANTOS, 2010). O ponto de fulgor não tem interferência direta no funcionamento dos motores. O teste consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra de biodiesel colocada em um vaso fechado e submetido ao aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem. O alto ponto de fulgor apresentado pelos ésteres torna seu transporte e armazenamento mais seguros (GUZATTO, 2011). A ANP estabelece que quando a análise do ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol e etanol (ANP, 2015).

Teor de ésteres: Indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção utilizado. O baixo teor de ésteres pode ocasionar numa combustão ineficiente e carbonização dos cilindros (BENEVIDES, 2011; SANTOS, 2010).

Número de cetano: Mede a qualidade de ignição do combustível, quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão no motor diesel. Quanto mais baixo for o índice de cetano mais pobre será a ignição, podendo formar depósito e desgaste nos pistões, além de apresentar maior consumo de combustível (SILVEIRA, 2012; BENEVIDES, 2011; SANTOS, 2010).

Ponto de fluidez e ponto de névoa (ou nuvem): São propriedades de escoamento a baixas temperaturas. O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, se torna turvo devido à formação de cristais e a solidificação de saturados. Com a diminuição da temperatura, mais sólidos são formados e o líquido se aproxima do seu ponto de fluidez, que é a temperatura mais baixa na qual ele ainda escoa. Os sólidos e cristais formados nesses pontos entopem filtros e linhas de combustível causando problema de operações nos motores (MEDEIROS, 2004).

Lubricidade: É a medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Possui efeito positivo na durabilidade do motor, que pode reduzir o desgaste dos motores a diesel. A lubricidade do biodiesel é uma propriedade importante, pois exige redução nos teores atuais de enxofre. Dessa forma, o baixo teor de biodiesel misturado ao diesel pode ser usado como lubrificante para aumentar e melhorar essa propriedade do combustível, devido ao baixíssimo teor de enxofre e as propriedades lubrificantes reduzidas (GUZATTO, 2011).

Poder calorífico: Indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. O poder calorífico está relacionado com a potência máxima atingida pelo motor.

Enxofre total: Os produtos derivados do enxofre causam danos ao meio ambiente e ao motor. O teor de enxofre no combustível gera emissões tóxicas (SO_2 e SO_3) e afeta o desempenho do controle de emissões do veículo. Geralmente o biodiesel é livre de enxofre (BENEVIDES, 2011; DANTAS, 2006; MEDEIROS, 2004; SANTOS, 2010).

Corrosividade ao cobre (poder de solvência): Essa determinação caracteriza a tendência do biodiesel causar corrosão em superfícies de cobre, zinco e bronze, tais como tanques de estocagem e partes dos motores (SILVA, 2010).

Teor de fósforo: O fósforo presente no biodiesel é proveniente dos fosfolipídeos (óleos vegetais e gordura animal) e sais inorgânicos presentes na matéria prima. A presença de fosfolipídios (superior a 10 mg/kg) reduz a eficiência do sistema de exaustão dos veículos (SILVA, 2010).

Glicerina livre e total: A glicerina é um subproduto proveniente da reação de transesterificação do biodiesel. Esta pode estar livre ou ligada a ácidos graxos na forma de mono, di ou triglicerídeos e serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, uma vez que quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a sua separação nos tanques de estocagem. A glicerina livre no combustível pode formar depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel. A glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono, di e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima. A soma da concentração da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada como glicerina total (SILVEIRA, 2012; CANDEIA, 2008; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Metanol e etanol: O teor de álcool no biodiesel pode ser utilizado para avaliar o processo de purificação e a qualidade do combustível. A concentração de álcool é determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110, indicado pela norma EN 14214, para determinação de metanol no biodiesel, e pela RANP 07/08, para determinação tanto de metanol como de etanol (CANDEIA, 2008; LÔBO; FERREIRA; CRUZ 2009).

Cinzas sulfatadas: As cinzas sulfatadas são constituídas basicamente de sais inorgânicos, ou óxidos metálicos para o caso do biodiesel. O método consiste na queima da amostra na presença de ácido sulfúrico, convertendo as impurezas metálicas em seus sulfatos correspondentes, reduzindo a perda de material por volatilização. Aplica-se este método para determinação de catalisador residual em biodiesel (Na e K), porém outros elementos podem

vir a aparecer, como exemplo do fósforo que é originário do óleo não degomado. Valores de cinzas sulfatadas acima das especificadas pela ANP prejudicam os pistões, bicos injetores, turbo compressores, câmara de combustão, entre outros. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Índice de iodo: O número de insaturações tem efeito tanto nos valores de densidade e viscosidade, quanto na estabilidade oxidativa do biodiesel. A norma EN 14214 adota o índice de iodo (método analítico EN ISO 1411) para determinar o número de insaturações, ou seja, o valor desse parâmetro aumenta com o aumento na proporção de insaturações (SANTOS, 2010). O método baseia-se no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações. Os halogênios não reagidos são titulados com o tiosulfato de sódio e o resultado é apresentado como gramas de iodo em 100 g de amostra (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Estabilidade à oxidação a 110 °C: O biodiesel tem um inconveniente quando se trata da sua suscetibilidade à oxidação. Essa tendência a oxidação aumenta a medida que o grau de insaturação se eleva, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. A concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), porém em menor escala. A viscosidade, o índice de peróxido e, principalmente, o período da indução de Rancimat são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (SILVEIRA, 2012; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Água e sedimentos: De acordo com Guzatto (2010), a presença da água compromete os componentes da injeção, provocando seu desgaste, além de combustão incompleta. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está relacionada à propagação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (SILVEIRA, 2012; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; CANDEIA, 2008; SANTOS, 2010).

Índice de acidez: O monitoramento da acidez é de grande importância durante a estocagem do biodiesel, de modo que a alteração dos valores pode significar a presença de água. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como o número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a acidez é quase sempre acompanhada pela composição de ácido graxo livre. Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, tornando-o impróprio para a alimentação humana e para os componentes metálicos do motor em função de sua ação corrosiva (DANTAS, 2006; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Na Tabela 2, Zuniga et al. (2011) apresentam os limites encontrados para algumas propriedades do biodiesel de pinhão manso.

Tabela 2 - Propriedades do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso

Biodiesel de Pinhão Manso		
Propriedades	Unidade	Limites
Massa específica a 15°C	g/cm ³	0,86 - 0,88
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	2,35 - 2,47
Número de cetano		60,74 - 63,27
Ponto de fluidez	°C	-6 a 2
Poder calorífico	kcal/kg	9485,6 - 9959,3

Fonte: Adaptado de Zuniga et al (2011)

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gorduras de origem animal e vegetal e óleos utilizados em frituras. O Brasil possui um grande potencial para a produção de diferentes espécies oleaginosas, em função da sua extensão territorial e variedade climática. Algumas oleaginosas utilizadas, de acordo com suas facilidades técnicas são: soja, dendê (palma), mamona, babaçu, caroço de algodão, girassol, canola e pinhão manso (PORTAL BRASIL, 2010; DIB, 2010; MELO et al., 2005).

Sendo a variedade de oleaginosas muito grandes, o desafio é escolher a mais adequada para explorar as potencialidades de cada região. Algumas espécies ainda necessitam de maiores estudos, a exemplo do Pinhão Manso. Pode-se observar na Tabela 3 algumas espécies produtoras de óleo, onde as culturas de algodão, amendoim, canola, girassol e soja

são desenvolvidas em cultivos anuais. No caso do dendê, mamona e pinhão manso são desenvolvidas em culturas perenes e são cultivadas sem auxílio de maquinário. Vale ressaltar que algumas culturas começam a produzir a partir do primeiro ano, ao passo que a cultura do dendê produz no sétimo ano e a do pinhão manso no quarto ano (TRZECIAK et al., 2008).

Tabela 3 - Produtividade da cultura (kg.ha⁻¹), teor de óleo (%) e produção de óleo (L.ha⁻¹) das espécies potencialmente produtoras de óleo.

Espécie	Produtividade (kg.ha ⁻¹)	Óleo (%)	Produtividade óleo (L.ha ⁻¹)
Algodão	1400	15	263
Amendoim	2000	43	1075
Canola	2200	48	1320
Crambe	1500	40	750
Dendê	25000	20	6250
Girassol	2000	50	1250
Mamona	1500	45	844
Pinhão Manso	12000	38	7800
Soja	3000	20	750

Fonte: Adaptado de TRZECIAK, et al. (2008)

3.2.1. Oleaginosas

No presente trabalho utilizou-se duas oleaginosas, a soja e o pinhão manso, para produção de biodiesel. A soja é a oleaginosa mais produzida em larga escala no Brasil e dessa maneira, é normalmente utilizada na fase de implantação do processo de produção do biocombustível. O pinhão manso, por sua vez, apesar de ainda ser pouco utilizado, possui um grande potencial de produção, como pode ser verificado na Tabela 3.

- **Soja (*Glycine max (L.) Merrill*)**

A soja, como mostra a Figura 2, é um dos produtos agrícolas mais antigos do mundo, pertencendo à classe *Dicotyledoneae* e à espécie *Glycine max (L.) Merrill*.

Figura 2 - Sementes de óleo de soja.



Fonte: AGEITEC (2013)

O cultivo da soja originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China (CANDEIA, 2008). A soja é uma das culturas que mais cresceu nos últimos anos, em todo o planeta, chegando a uma produção de 283,9 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2015). No entanto, em períodos de crise econômica, a demanda doméstica do óleo de soja aumenta, não sendo suficientes para abastecer o mercado de produção do biodiesel. A soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. É a única oleaginosa com escala suficiente para a produção imediata de Biodiesel, uma vez que cerca de 80% da produção de óleo provém dessa oleaginosa (LAVIOLA, 2015).

Segundo Koh e Ghazi (2011) a sua composição de ácidos graxos representa 53,2% de ácido linoleico, 23,4% de ácido oleico, 11,0% de ácido palmítico, 7,8% de ácido linolênico e 4,0% de esteárico.

Os ácidos graxos insaturados, particularmente o linoleico, o oleico, e o linolênico, são os que se destacam da fração lipídica do óleo de soja, por serem facilmente oxidados sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes, um fator decisivo para a velocidade da reação. Característica que inevitavelmente é repassada aos correspondentes ésteres metílico ou etílico (biodiesel) obtidos a partir do óleo de soja (MARZULLO, 2007).

A oxidação do biocombustível causa um aumento da sua viscosidade devido à reação de polimerização, que em estágios mais avançados podem levar a formação de materiais insolúveis. Dessa forma, há a possibilidade do entupimento dos filtros de combustível, elevando a acidez e a presença de hidroperóxido, e assim ocasionando a corrosão de componentes do sistema de injeção de combustível.

- **Pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)**

A espécie *Jatropha curcas Lin*, pertencente à família botânica Euforbiácea, também conhecida como pinhão manso, possui outros nomes populares como: pinhão paraguaio, pinhão de purga, pinhão de cerca, purgante de cavalo, manduigaçu, mandubiguaçú, figo do inferno, purgueira, *mandythygnaco*, pinhão croá (TAPANES, 2008). A espécie é cultivada no continente americano desde a época pré-colombiana, ocorre em todas as regiões tropicais e até em algumas temperadas (ARAÚJO; MOURA; CHAVES, 2006).

Segundo Houfang Lu et al. (2009), o pinhão manso é uma oleaginosa que resiste à diversas variações de solo e clima, tendo ainda a vantagem de possuir um ciclo perene e produtividade média de duas toneladas por hectare (MELHORANÇA FILHO; PEREIRA; SILVA, 2010). Possui, também, elevado rendimento e as sementes além de ter alto teor de óleo, são de fácil armazenamento e boa preservação. A torta resultante da extração do óleo pode servir como adubo orgânico, se devidamente desintoxicada, devido ao alto teor de nitrogênio, fósforo e potássio. De acordo com Martins e Favareto (2010), o pinhão manso por ser uma planta rústica consegue se adaptar a terrenos áridos e pedregosos, além de atuar na recuperação de áreas degradadas pela ação de chuvas e ventos fortes. Pela sua rusticidade, se adapta com facilidade as diversas condições climáticas, tanto nas regiões tropicais secas como nas equatoriais úmidas, tornando-se uma alternativa no cenário do agronegócio brasileiro (MONTEIRO, 2007; ARAÚJO; MOURA; CHAVES, 2006; ARAÚJO; SOUSA, 2008). A planta consegue tolerar fortes secas, com apenas 200 mm de chuva por ano ou até três anos consecutivos de secas, porém não é tolerante a geadas, que causam diminuição na produção de sementes.

De acordo com Silitonga et al. (2013), o pinhão manso apresenta vantagem sobre outras oleaginosas, pois sua produção comercial poderá ser exclusivamente para a produção de biodiesel, uma vez que a torta e a semente são tóxicas para animais e humanos. Existe no mundo um bilhão e oitocentos e sessenta milhões de hectares de terras agricultáveis, sendo que atualmente apenas a metade destas terras são utilizadas para a produção de alimentos e a outra metade é reservada para as demais culturas, logo pode ser usada na produção de matérias-primas para a produção de biocombustíveis.

Segundo Koh e Ghazi (2011), o teor médio de óleo encontrado nas sementes é em torno de 34%. Dentro das sementes de cor negra encontra-se um albúmen branco rico em óleo, composto basicamente por 43,1% de ácido oleico, 34,3% de ácido linoléico, 14,2% de

ácido palmítico e 6,9% de ácido esteárico. A Figura 3 ilustra a amêndoa e as sementes de pinhão manso.

Figura 3 - Fruto e sementes do pinhão manso



Fonte: TAPANES (2008)

Segundo Araújo e Sousa (2008), objetivando uma comparação entre o óleo de pinhão manso e o óleo diesel de origem fóssil, observou-se que o consumo de óleo de pinhão manso foi 20% maior que o diesel em um motor comercial de combustão interna. Entretanto, o ruído do motor foi mais suave e a emissão de fumaça 40% menor, contribuindo para a diminuição da poluição sonora e do meio ambiente.

Sánchez et al. (2015a) afirmam que o óleo de pinhão manso apresenta um elevado grau de acidez, o que pode causar corrosão no motor de ignição. Após extrair o óleo, deve-se realizar o processo de neutralização, que é a adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 18% ao óleo, de acordo com a ANP (ARAUJO; SOUSA, 2008).

De acordo com Tapanes (2008), uma grande vantagem do pinhão manso em relação às outras oleaginosas é o menor teor de fósforo que o óleo de soja, por exemplo. O fósforo pode potencializar o desenvolvimento de sabões e ácidos graxos, entupindo os filtros e formando depósitos em injetores de motores. Além disso, tem o benefício de armazenar o fruto por longo períodos de tempo, sem deteriorar o óleo, como pode ocorrer com o fruto de dendê ou macaúba (SILITONGA et al., 2013; TAPANES, 2008).

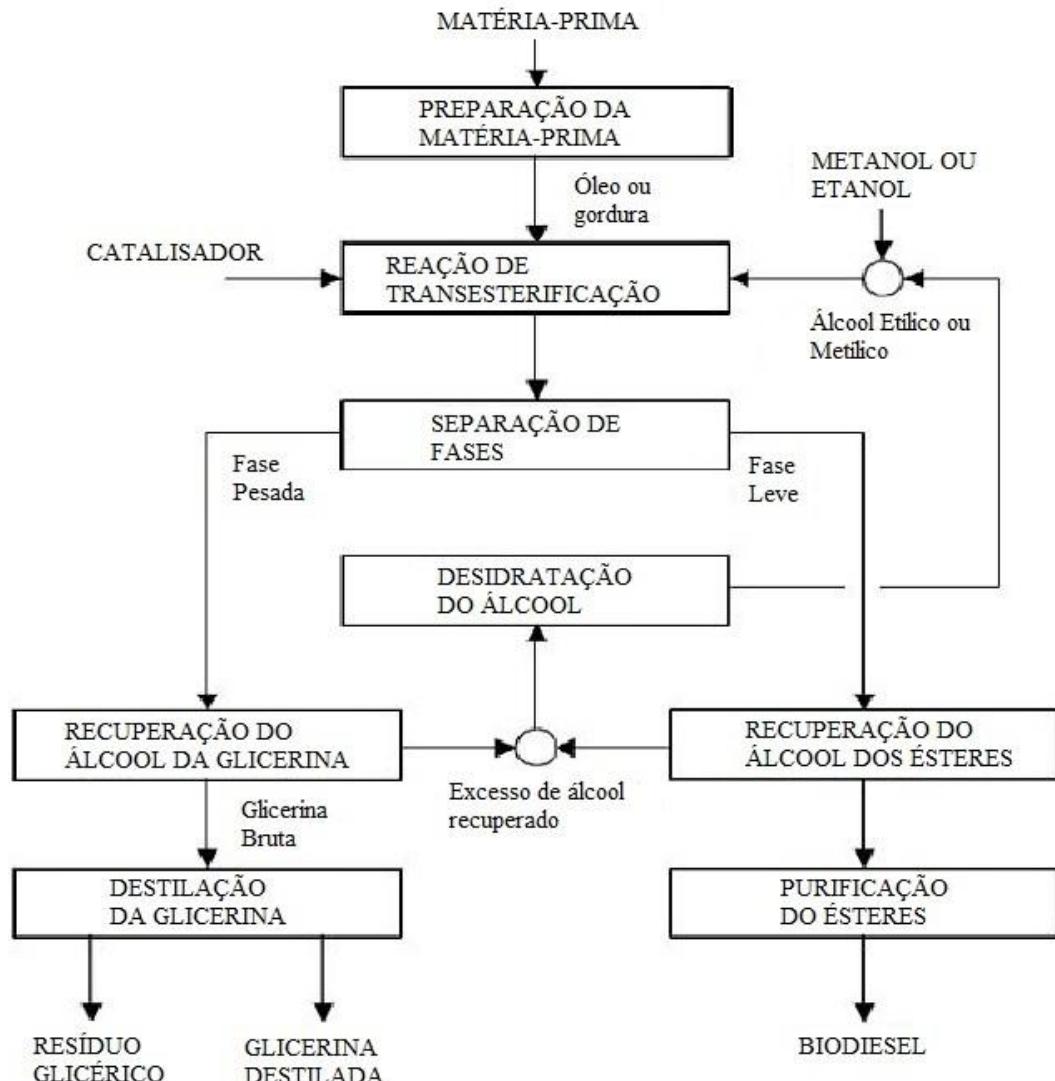
Segundo Ferreira et al. (2011), o pinhão manso apesar de promissor, tem encontrado obstáculos que dificultam seu sucesso como matéria-prima alternativa ao abastecimento da indústria do biodiesel. Considerada como potencial para a produção de biodiesel no Brasil, o pinhão manso não atende aos critérios técnicos de sustentabilidade para comprovar sua viabilidade para o PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. O Plano de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação de Pinhão Manso descreve que os cultivos experimentais no Brasil são principiantes, todos com menos de 10 anos. Embora existam

espécies de plantas nativas indicando bons resultados em escala de laboratório, a produção de pinhão manso comercial ainda é embrionária, com poucas áreas de plantio comercial que possibilitem avaliar suas potencialidades nas distintas regiões brasileiras (HUERGA et al., 2014).

3.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo Meneghetti, Meneghetti e Brito (2013), entre as alternativas de processo para a produção de biodiesel, a transesterificação se destaca como a melhor opção, em função de ser considerado um processo relativamente simples. Essa reação está relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com alcoóis de cadeia curta em biodiesel. Em seguida, ocorre a etapa de separação de fases, recuperação e secagem do álcool, estilação da glicerina e purificação do biodiesel, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Processo de produção do biodiesel



Fonte: BENEVIDES (2011)

3.3.1. Reação de transesterificação

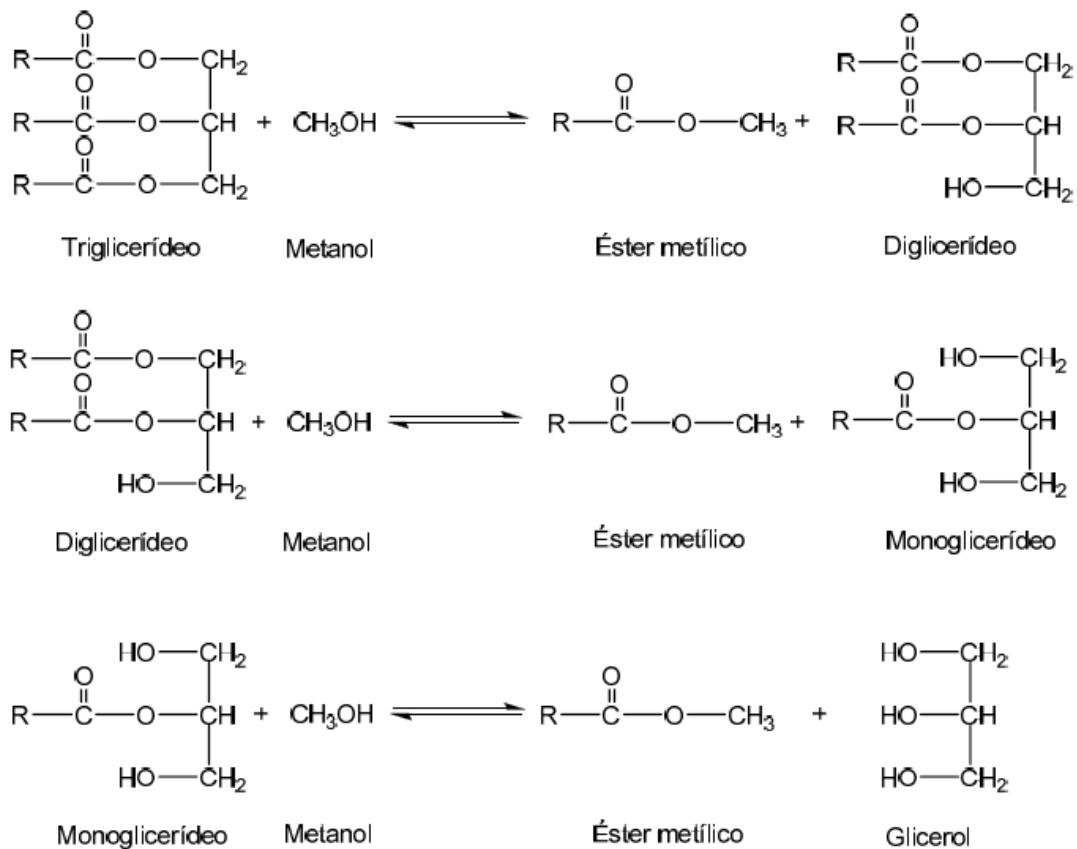
O biodiesel é predominantemente produzido através da reação de transesterificação, onde consiste numa reação química catalisada envolvendo óleo vegetal e álcool para formar ésteres de ácidos graxos e glicerol. Os triglicerídeos, principais componentes dos óleos vegetais, consistem de três cadeias longas de ácidos graxos esterificados ao glicerol. Quando os triglicerídeos reagem com um álcool, as três cadeias de ácidos graxos combinam-se com o álcool para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos (HAERTEL, 2009).

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a troca do álcool de um éster por outro álcool em um processo similar a hidrólise, exceto que emprega-se um álcool ao invés da água. Os alcoóis utilizados podem ser o metanol, etanol, propanol e butanol, sendo os dois

primeiros mais utilizados. O metanol tem baixo custo e apresenta vantagens químicas e físicas com relação aos outros alcoóis. Como produtos obtém-se um éster metílico ou etílico e glicerol.

A reação de transesterificação consiste em três passos consecutivos e reversíveis. O primeiro passo envolve a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos e em seguida, em monoglycerídeos. E então os monoglycerídeos são convertidos em glicerina. Cada etapa da reação produz um alquil éster, totalizando em três alquil ésteres no processo de transesterificação, como pode ser verificado na Figura 5 (SALEH; DUBÉ; TREMBLAY, 2011).

Figura 5 - Esquema da reação de transesterificação de triglycerídeos



Fonte: SALEH; DUBÉ; TREMBLAY (2011).

Na conversão do óleo vegetal através da transesterificação, a reação entre o reagente e o produto é reversível e indica que a formação de biodiesel é altamente dependente da proporção do reagente e das condições de processo da transesterificação.

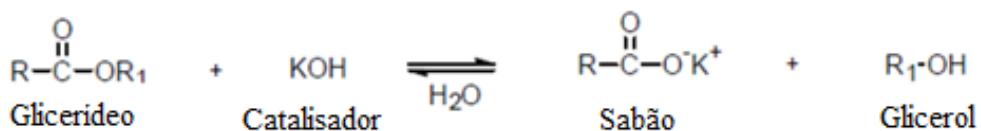
De acordo com o princípio de Le Chatelier, grandes quantidades de álcool são necessárias para deslocar o equilíbrio da reação para o lado do produto e aumentar o

rendimento do biodiesel. Todavia, o alto consumo de álcool está associado com maior custo de produção.

O consumo de álcool pode ser reduzido por meio de catalisadores ácidos ou alcalinos, melhorando a velocidade de reação e assim a produção do biodiesel. Contudo, no processo de transesterificação por catálise homogênea, utilizando soluções ácidas, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ou ácidos sulfônicos tem sido evitado por aumentar o tempo do processo, além de requerer elevadas temperaturas e serem corrosivos.

Embora a utilização de catalisadores alcalinos, como hidróxido de potássio e sódio, fosse uma alternativa a essas limitações, Tavares (2012) relata que a reação por catálise básica é sensível à pureza do reagente. A presença de ácidos graxos livres e água na matéria-prima pode induzir um processo de saponificação no qual os ácidos graxos produzidos pela hidrólise de triglicerídeos reagem com o catalisador alcalino para formar sabão, como pode ser mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Equação da reação secundária da transesterificação: reação de saponificação

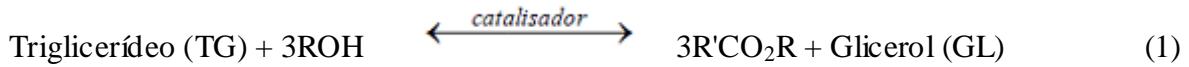


Fonte: TAVARES (2012)

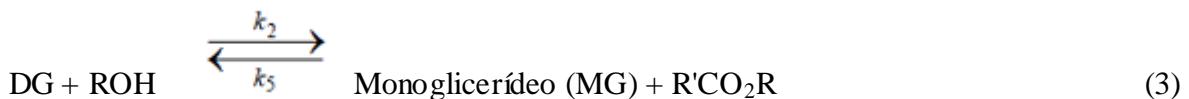
O sabão dissolvido na glicerina aumenta a solubilidade do metil éster na glicerina, complicando o processo de separação. Além disso, a remoção do catalisador, ácido ou básico, com água destilada acabaria por resultar na necessidade de dispor de águas residuais. Do mesmo modo, existem outras variáveis que interferem na reação de transesterificação que devem ser analisadas para a otimização do processo (TAVARES, 2012).

A determinação dos dados cinéticos da reação de transesterificação é de fundamental importância para a caracterização desses processos. Segundo Freedman, Butterfield e Pryde (1986), o mecanismo reacional pode ser representado através das Equações (1), (2), (3) e (4). Os autores estudaram a cinética da transesterificação do óleo de soja utilizando metanol e butanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Concluiram que as reações com metanol, com razões molares álcool:óleo menores (6:1) possuem cinética de segunda ordem, enquanto que reações com razões molares álcool:óleo maiores (30:1) são melhores representadas por cinética de primeira ordem.

Equação Global:



Reações por etapas:



Onde k_1 a k_6 são as constantes cinéticas das reações diretas e inversas.

Noureddini e Zhu (1997) estudaram a cinética da transesterificação do óleo de soja usando o mesmo modelo cinético proposto por Freedman, Butterfield e Pryde (1986), analisando a influência da intensidade da mistura do agitador e da temperatura. Os dados cinéticos da reação foram obtidos através do programa MLAB, onde podem ser mostrados pelas Equações 5 a 9.

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

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

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

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] + K_5[\text{MG}][\text{A}] - K_6[\text{GL}][\text{E}] + K_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - K_8[\text{GL}][\text{E}]^3 \quad (8)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[E]}{dt} \quad (9)$$

Onde TG, DG, MG, A, GL e E correspondem às concentrações molares de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, álcool (metanol), glicerina e éster, respectivamente. E k_{1-8} correspondem as constantes cinéticas das reações diretas e inversas

3.3.2. Purificação do biodiesel

De acordo com Chong et al. (2013), após o processo de transesterificação, a mistura final é formada por alquil éster, álcool, glicerina, ácidos graxos e catalisador. Dessa forma, duas fases são formadas, sendo a mais pesada constituída de glicerina e a fase menos densa, contendo o biodiesel (MONTANÉ; BOLSHAK; ABELLÓ, 2011). A glicerina, subproduto da produção de biodiesel, é um composto orgânico que pertence à função álcool que normalmente está contaminado com água, mono e diglicerídeos, sais, sabões, resíduo de catalisador e ésteres. No final da reação, a glicerina é eliminada, geralmente, através da decantação (SILVA, 2010; CHOUHAN; SARMA, 2011).

Uma vez que o biodiesel foi devidamente separado, este passa por um processo de refino, onde a cada etapa uma quantidade de álcool que foi utilizado é removida (SDRULA, 2009).

Segundo Atadashi et al. (2012), para o processo de purificação do biodiesel propriamente dito, o método mais comum é a lavagem com água. Entretanto, essa lavagem torna a água contaminada com o metanol, glicerina, sabão e resíduos do catalisador. O descarte dessa água sem tratamento, resulta na perda desses materiais e, principalmente em danos potenciais ao meio ambiente.

Em função da grande quantidade de água produzida para tratamento e descarte, novos estudos e pesquisas tem sido realizados com o objetivo de desenvolver uma técnica mais eficiente de separação.

A tecnologia de separação por membrana tem se mostrado eficaz e promissora no que se diz à purificação do biodiesel (ATADASHI et al., 2012; VELJKOVIC; BANKOVIC-ILIC; STAMENKOVIC, 2015).

3.3.2.1. Sistema de Membrana

A tecnologia de separação por membrana é bem difundida na purificação de água, separação de proteínas e separações gasosas e encontra-se em desenvolvimento no tratamento de fluidos não-aquosos (RANGEL, 1997). Saleh, Dubé e Tremblay (2010) apontam que muitos trabalhos tem sido realizados aplicando a tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais e os resultados obtidos evidenciam transferência promissora dessa tecnologia ao setor industrial.

Segundo Atadashi, Aroua e Aziz (2011), os sistemas de membrana possuem diferentes finalidades, tais como intensificar o contato entre os reagentes e o catalisador e remover os produtos da reação de forma seletiva. Além disso, são empregados para aumentar os limites de conversão em reatores convencionais. Os reatores de membrana ainda promovem um aumento na seletividade e rendimento, além de fornecer uma maior segurança tanto na operação quanto para o meio ambiente.

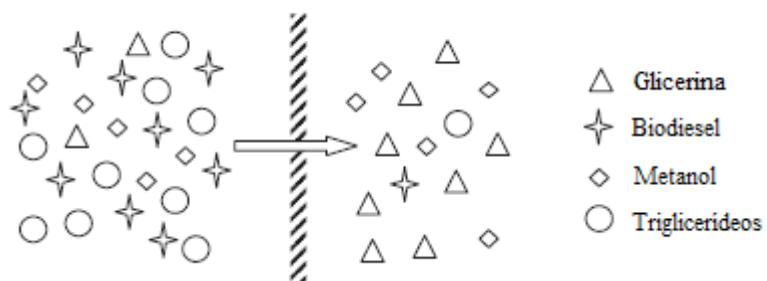
De acordo com Atadashi et al. (2011), o reator de membrana geralmente é utilizado para um sistema em que membranas de separação e reações químicas são combinadas. O termo é também conhecido como um separador reativo à base de membrana. De acordo com a IUPAC, um reator de membrana é definido como um dispositivo que combina reação e separação em uma única unidade. Geralmente, a classificação de um reator com membrana é baseada em quatro conceitos: o projeto do reator (exaustor ou distribuidor), a membrana utilizada na reação (membrana orgânica, inorgânica, porosa ou densa), se é um reator de membrana inerte ou catalítica e a reação que ocorre na membrana. A separação por membrana envolve a utilização de uma barreira seletiva (membrana) para regular o transporte de substâncias, como gases, vapores e líquidos, em diferentes taxas de transferência de massa. As taxas de transferência de massa de diferentes substâncias são controladas pela permeabilidade da barreira aos componentes da reação. Além disso, os reatores de membrana permitem o uso de temperaturas mais baixas, reduzindo assim, o consumo de energia.

Segundo Rangel (1997), o equilíbrio de uma reação pode limitar a conversão, podendo ser superada através de um distúrbio que torne possível a perturbação dessa condição, como por exemplo, provocando uma deficiência de reagentes ou produtos. A medida que o produto é removido de uma membrana, a reação é deslocada através dela, em direção à formação de produtos. Dessa maneira, a permeabilidade seletiva pode aumentar a conversão da reação, alcançando conversões mais elevadas a temperaturas mais baixas. Além disso, a seletividade

do produto desejável, também pode aumentar devido à capacidade da membrana em separar os componentes do processo.

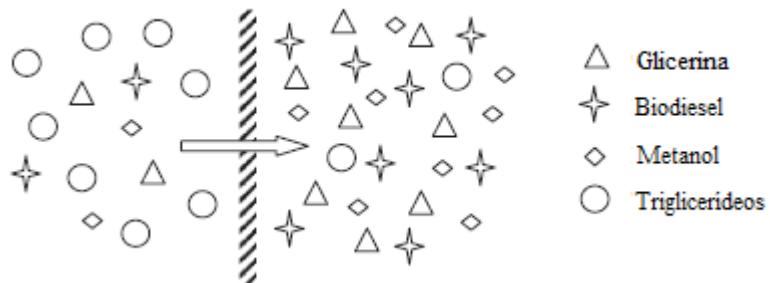
Para Gomes et al. (2011), na produção de biodiesel, a membrana tem um papel importante por remover parte do glicerol na corrente do biodiesel, ou reter os triglicerídeos reagidos dentro da membrana, como mostrado nas Figuras 7 e 8, respectivamente (VELJKOVIC; BANKOVIC-ILIC; STAMENKOVIC, 2015). Há dois princípios básicos de operação na produção de biodiesel por meio da tecnologia de membrana: separação com base no tamanho da gota de óleo ou membrana catalítica (SHUIT et al., 2012).

Figura 7 – Esquema da remoção da glicerina da corrente do biodiesel.



Fonte: SHUIT et al. (2012)

Figura 8 – Esquema de retenção dos triglicerídeos dentro da membrana.

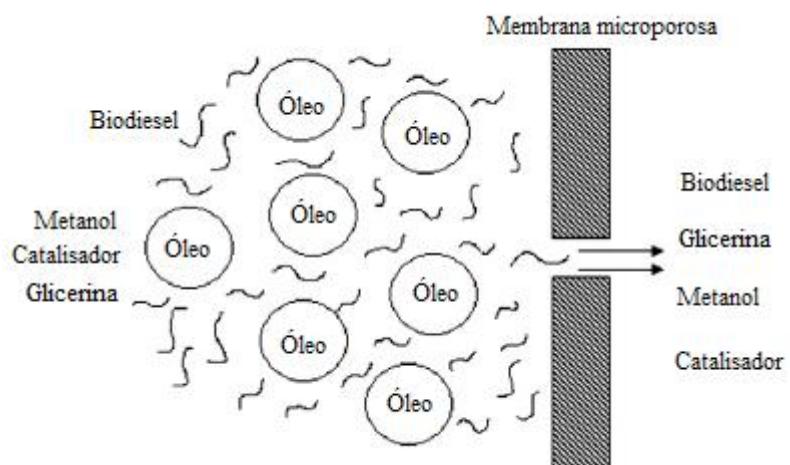


Fonte: SHUIT et al. (2012)

- **Separação por membrana baseado no tamanho da gota de óleo**

A separação por membrana com base no tamanho das gotas de óleo requer uma membrana microporosa, que normalmente pode ser uma membrana de cerâmica ou uma membrana de carbono. Em função da diferença de polaridade, o metanol é imiscível em óleos e lipídios e portanto, numa mistura contendo estes dois componentes irá existir um sistema contendo duas fases como uma emulsão de gotículas lipídicas suspensas. A imiscibilidade do óleo e o do álcool é a principal causa da transferência de massa na transesterificação, mas o sistema emulsificante é favorecido no reator de membrana. No sistema emulsionado, a reação de transesterificação ocorre na interface entre as gotículas lipídicas e a fase de metanol/etanol contínuo em que estão dispersas. Cheng et al. (2010) relata que o biodiesel e a glicerina, assim como os catalisadores (ácidos e alcalinos), são solúveis em metanol. Assim, os lipídios não reagidos são suspensos e dispersados na mistura. Devido ao seu tamanho molecular menor, metanol e outros componentes solúveis, como o biodiesel, a glicerina e os catalisadores, são capazes de passar através da membrana microporosa para a corrente de permeado quando a pressão transmembranar (PTM) é aumentada. Enquanto isso, as gotas de lipídios de tamanhos maiores ficam presas na membrana, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Separação por membrana microporosa.



Fonte: SHUIT et al. (2012)

- **Separação por membrana baseada na membrana catalítica**

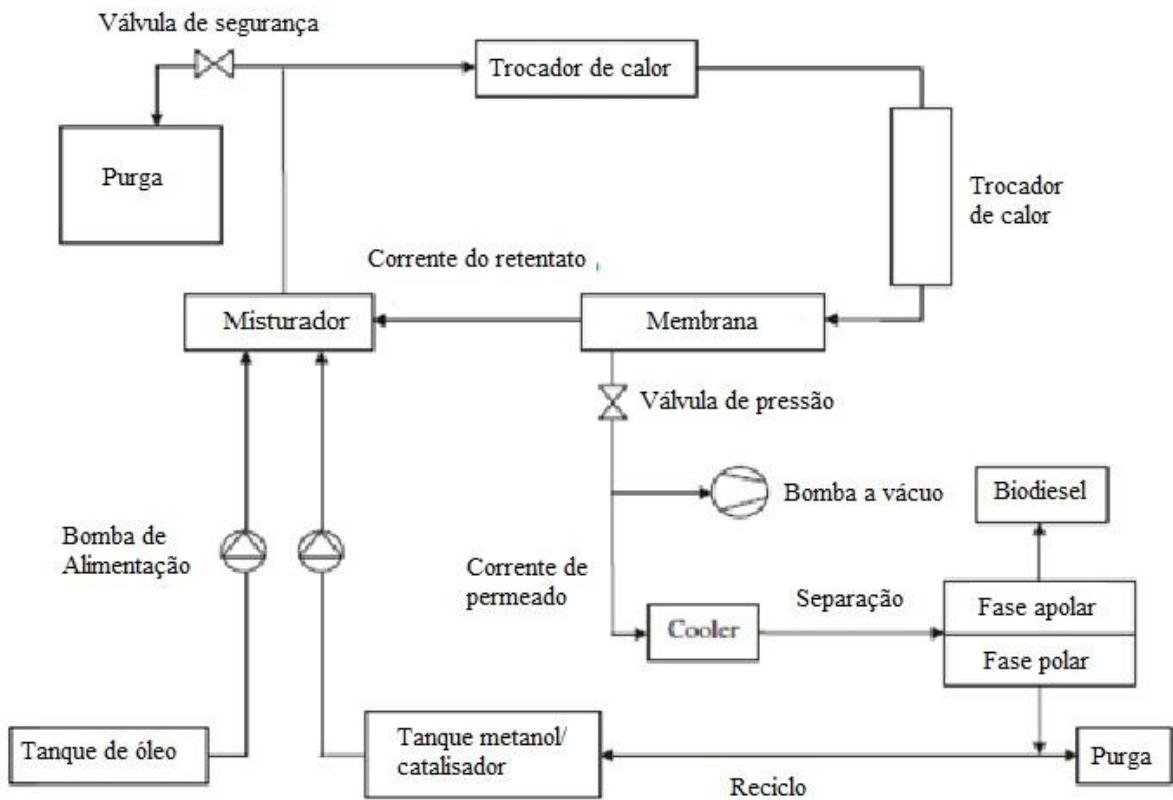
A operação deste tipo de membrana é baseada na interação entre o componente alvo e os grupos funcionais poliméricos da membrana. Na produção de biodiesel por meio deste tipo de membrana catalítica, a glicerina e o álcool são capazes de formar ligações de hidrogênio com os grupos OH na membrana do polímero. Dessa forma, a glicerina e o álcool são removidos da mistura durante a reação. Enquanto isso, os lipídios não reagidos e o biodiesel produzido são retidos dentro da membrana em função da diferença de suas propriedades químicas com o grupo polimérico da membrana. Neste caso, a separação é realizada abaixo da pressão atmosférica (SHUIT et al., 2012).

A produção de biodiesel por membranas catalíticas pode ser classificadas em duas categorias: membrana com e sem catalisador incorporado.

Membrana sem o catalisador incorporado

Este tipo de configuração é também conhecido como a membrana cataliticamente inerte, no qual o catalisador é adicionado ao reagente, mas não incorporado dentro da membrana. Os tipos de membrana cataliticamente inerte mais comuns na produção de biodiesel é a membrana cerâmica de $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Os tamanhos dos poros destas membranas variam 0,05-1,4 μm (ATADASHI et al., 2011). Os catalisadores utilizados para as membranas cataliticamente inertes incluem ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. O diagrama esquemático para a reação de transesterificação utilizando uma membrana cataliticamente inerte pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Diagrama de produção de biodiesel utilizando membrana cataliticamente inerte.



Fonte: Adaptado de SHUIT et al. (2012)

Inicialmente, uma quantidade pré-determinada de óleo e uma mistura homogênea de álcool/catalisador são carregadas num recipiente de mistura. Em seguida, a mistura, sob agitação, é aquecida à temperatura desejada antes entrar no reator de membrana. A corrente de permeado consiste em biodiesel, glicerol, álcool e catalisador. Gotículas de óleo com tamanho molecular maior do que o tamanho de poro da membrana ficam retidas no lado interno da membrana e reciclado de volta para o vaso de mistura. O fluxo de permeado pode ser subsequentemente separado em fases não-polares e polares. A fase não-polar consiste em mais de 85% de biodiesel e o restante consiste no álcool, traços de diglicerídeos e catalisadores, no qual devem ser removidas para cumprir com as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Enquanto isso, a fase polar, rica em glicerina, contém uma mistura de glicerina, metanol/etanol, catalisador e biodiesel. Os resultados mostraram que este reator catalítico de membrana foi capaz de alcançar uma alta conversão, com mais de 90 % para ambos os catalisadores (H_2SO_4 e KOH).

O metanol/etanol, que permeia através da membrana é reciclado de volta para o reator de membrana, a fim de reduzir a razão álcool/óleo na alimentação.

Membrana com o catalisador incorporado

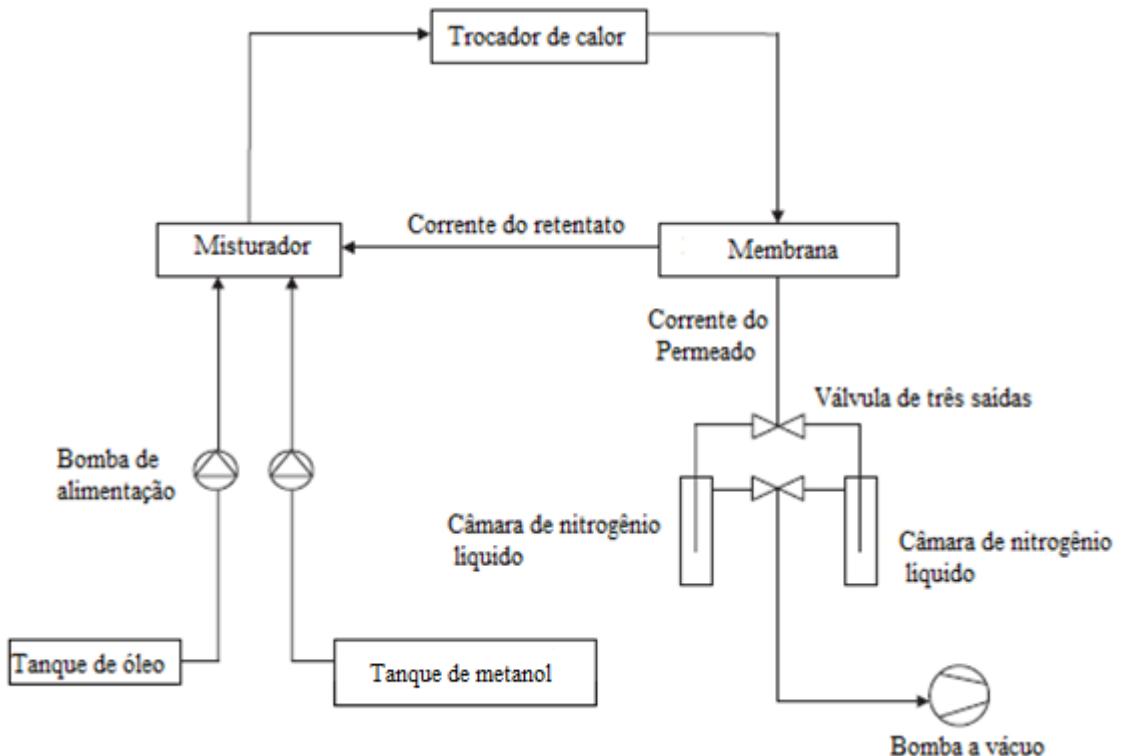
Essa configuração, também chamada de membranas cataliticamente ativas são, geralmente, usadas em membranas poliméricas. Essas membranas catalíticas podem ser feitas por catálise heterogênea, onde o catalisador fica impregnado na matriz polimérica, ou homogênea.

Segundo Chouhan e Sarma (2011), a membrana cataliticamente ativa combina a reação e a separação em uma única etapa e, por este motivo, é conhecida como reator de membrana. Atualmente, as membranas de PVA - poli (álcool vinílico) são membranas poliméricas que possuem relatos de testes realizados na produção de biodiesel, em função de sua elevada hidrofilicidade, boas propriedades térmicas e boa resistência química. Além destas, a Poliacrilonitrila (PAN) também é um material em potencial de membrana polimérica que pode ser aplicada para o processo de biodiesel. No entanto, o único relato de uso de uma membrana de PAN foi a purificação do biodiesel produzido pela remoção de glicerina livre. Membranas poliméricas em geral sofrem de uma falta de estabilidade química e térmica e são facilmente quebradas. Estas deficiências e o alto custo de fabricação dessas membranas têm incentivado o desenvolvimento da Membrana de Matriz Mista (MMM) mais capazes. Em comparação a materiais concorrentes, a MMM fornece um melhor custo de fabricação, resistência mecânica e estabilidade química e térmica. As membranas de matriz mista é uma membrana heterogênea que incorpora uma carga inorgânica numa matriz de polímero. A MMM combina a permeabilidade superior e seletividade das membranas inorgânicas com o processamento econômico e a capacidade das membranas poliméricas. A rigidez, por adsorção e fase inorgânica porosa na membrana de matriz mista, oferece boas propriedades de separação, e a presença do polímero formador de membrana flexível resolve os problemas de fragilidade com mais facilidade encontradas nas membranas inorgânicas. As cargas inorgânicas mais comuns para MMMs incluem zeólitas, peneiras moleculares de carbono e nanotubos de carbono. Este último, além de melhorar as propriedades físicas da membrana, funciona também como um catalisador para a reação de transesterificação. As membranas poliméricas de matriz mista com nanotubos de carbono incorporado representa um avanço para aplicações na produção de biodiesel. Algumas propriedades como a espessura da

membrana e a concentração do sítio ativo desempenham um papel importante no aumento do rendimento de biodiesel.

Um exemplo diagrama esquemático da reação de transesterificação catalítica através membrana ativa é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de produção de biodiesel utilizando membrana cataliticamente ativa.



Fonte: Adaptado de SHUIT, et al. (2012)

De acordo com a Figura 11, uma quantidade pré-determinada de óleo e metanol é misturada, aquecida e bombeada para um reator de membrana. A glicerina é removida a partir da mistura reacional produzida. O permeado, contendo uma mistura de álcool/glicerina, é recuperado numa câmara de nitrogênio líquido. Enquanto isso, o produto retido, que contém óleo não reagido, retorna para o reator de mistura e recircula no reator de membrana. A glicerina e o álcool são capazes de permear através da membrana de PVA por causa das pontes de hidrogênio formadas entre o glicerol, as moléculas do metanol e os grupos OH do polímero. Segundo Shuit et al. (2012), foi relatado que não se detectou óleo ou biodiesel no permeado, indicando que a perda de produto pode ser evitada. Fazendo uma comparação com a membrana cataliticamente inerte, a vantagem desta membrana catalítica ativa é a eliminação do processo de purificação após a reação no permeado.

3.4. PARÂMETROS QUE AFETAM A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alguns parâmetros de processo, tais como o tamanho de poro da membrana, o tipo e concentração de catalisador, a pressão transmembranar, o tipo de álcool e sua razão molar, assim como a temperatura são algumas variáveis que influenciam na produção de biodiesel e devem ser levadas em consideração em sua produção.

3.4.1. Influência do tamanho de poros da membrana

O tamanho dos poros da membrana é de alta importância na separação e purificação do biodiesel. A separação de biodiesel bruto é de certa forma dependente do tamanho molecular dos componentes que compreendem na mistura de biodiesel. É importante estimar o tamanho da partícula da emulsão óleo/álcool para obter um refino de forma eficiente. De acordo com DeRoussel, Khakhar e Ottino (2001) e Atadashi, Aroua e Aziz (2011), o tamanho médio da gota de emulsão fica em torno de 44 μm , com um limite mínimo de 12 μm . Dessa maneira, deve-se obter uma membrana de poro inferior ao tamanho da gota de óleo, de modo que o mesmo fique retido na membrana.

Cao et al. (2007) estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo de canola e metanol em um reator de membrana. Foi estudado o efeito do tamanho do poro em um sistema semicontínuo, variando o diâmetro de poro em 0,05; 0,2; 0,5 e 1,4 μm . As condições de entrada foram testadas em diferentes proporções, de modo que avaliou-se o sistema com razões molares metanol/óleo de 46:1, 22,7:1, 16:1 e 11:1. Para todas as corridas, não foram encontrados triglicerídeos na corrente de permeado, confirmados através da análise cromatográfica. Os pesquisadores observaram então, que o tamanho da menor molécula de óleo é maior que 1,4 μm . Concluíram que a principal razão para alcançarem altas conversões no processo de produção de biodiesel é a retenção de todo o triglicerídeo na membrana.

3.4.2. Influência do catalisador

Segundo Atadashi, Aroua e Aziz (2011), o uso de catalisadores é de grande importância durante a reação de transesterificação de triglicerídeos para biodiesel por melhorar as taxas de reação.

O catalisador acelera as reações diretas e inversas e em maiores concentrações, obtém-se maiores conversões. Foi relatado que durante vinte minutos de tempo de reação, as conversões de óleo de 61,1% e 100% foram obtidas para concentrações de catalisador de 0,05 e 0,5% em peso, respectivamente. Apesar da baixa concentração de catalisador (0,05%), a reação foi capaz de alcançar conversão completa, no entanto, foi necessário um tempo de residência maior, uma hora. Para o catalisador ácido, a conversão do óleo é significativamente maior quando a concentração de H_2SO_4 foi aumentada de 0,5 para 2%. No entanto, a conversão de óleo não foi significativamente diferente quando a concentração de ácido sulfúrico foi novamente aumentada de 4 para 6%. Este resultado implica que para concentrações e tempos de reação similares, os catalisadores alcalinos, proporcionam uma conversão muito maior do que os catalisadores ácidos em função de ser mais rápidos (OMOTOSO; AKINSANOYE, 2015).

Pietre (2006) e Lotero et al. (2005) descrevem que o processo catalisado por ácido utiliza catalisadores do tipo Bronsted, preferencialmente por resinas sulfônicas e ácido sulfúrico. Esses catalisadores proporcionam altos rendimentos, no entanto as reações são muito lentas e requerem altas temperaturas (tempo acima de 3 horas e temperaturas maiores do que 100°C).

A vantagem da catálise ácida comparado à alcalina é que o catalisador ácido não é fortemente afetado pelos ácidos graxos livres, não tornando-se necessário uma etapa de eliminação dos ácidos graxos. Além disso, a catálise ácida é útil tanto na esterificação quanto na transesterificação, sendo indicada quando existem pequenos traços de água no meio reacional (HAERTEL, 2009).

Os catalisadores mais utilizados são alcóxidos de metais alcalinos e hidróxidos de sódio ou potássio. Apesar dos catalisadores alcalinos alcançarem altos níveis de conversão mais rapidamente, alguns problemas são particulares a este tipo de catalisador, a exemplo da recuperação da glicerina, na qual se torna dificultada (SÁNCHEZ et al, 2015b).

Os catalisadores básicos, além de serem menos corrosivos, exigem menores razões entre o álcool e o óleo vegetal, alcançando altas conversões. Por essa razão os catalisadores alcalinos tradicionais são utilizados em larga escala na indústria para obtenção do biodiesel (GAMBA, 2009).

3.4.3. Influência da pressão transmembranar (PTM)

Segundo Gomes, Pereira e Barros (2010), a PTM é definida como a diferença de pressão entre o lado de alimentação e o lado do permeado da membrana. É a força motriz para a separação de membrana, sendo normalmente mantida constante durante todo o processo. A PTM usada na produção de biodiesel varia entre 37,9 e 173,4 kPa e o fluxo de permeado aumenta com a maior pressão transmembranar uma vez que uma maior força motriz é aplicada para a separação.

Com o aumento da PTM, a força motriz é maior, levando as moléculas através da membrana e aumentando a corrente de permeado, resultando em maiores taxas de transferência de massa (SHUIT et al., 2012).

Na produção de biodiesel utilizando sistema com membrana na etapa de separação, a pressão transmembranar é geralmente afetada pela concentração de óleo não reagido na emulsão dentro do sistema. Se o tempo de residência no sistema reacional for insuficiente, a concentração de óleo não reagido irá aumentar.

Sendo assim, levantou-se a hipótese de que a PTM é função do tempo de residência da reação de transesterificação. Além disso, a PTM é correlacionada com a viscosidade. Um teor maior de glicerina na mistura da reação exigiria uma maior PTM. No entanto, o aumento de PTM em função do aumento da quantidade de glicerina não causa nenhum efeito negativo no sistema de membrana (ATADASHI et al., 2012).

Os perfis de PTM no reator de membrana pode também atuar como um indicador para verificar o progresso da reação de transesterificação. O forte aumento da pressão transmembranar indica que a reação de transesterificação não está ocorrendo e o óleo tornou-se uma fase contínua dentro do reator de membrana. Por outro lado, uma PTM constante e estável para todos os tempos de operação revela que uma quantidade suficiente de óleo foi transesterificado em biodiesel, permitindo uma operação contínua no reator de membrana.

Gomes et al. (2011) estudaram a eficiência da membrana cerâmica na separação do biodiesel de soja. Foram utilizadas membranas de α -TiO₂/Al₂O₃ variando o diâmetro de poros em 0,2; 0,4 e 0,8 μ m e a pressão transmembranar em 1,0; 2,0 e 3,0 bar, na temperatura de 60°C. Analisaram que para todas as membranas empregadas, o maior fluxo permeado ocorreu na pressão de 2,0 bar. Notaram que o fluxo aumentou com o aumento da pressão de 1,0 para 2,0 bar e na pressão de 3,0 bar, houve uma redução do fluxo.

Atadashi et al. (2012) estudaram a influência da pressão transmembranar (PTM) na produção de biodiesel através da transesterificação alcalina do óleo de dendê em um reator de

membrana tubular de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 0,02 μm de diâmetro de poro. As condições de processo investigadas foram a temperatura (30-50°C), PTM (1-3 bar) e vazão (60-150 L/min.). Notaram que a baixas pressões, a retenção de glicerina livre aumenta e a medida que a PTM se eleva, a redução da retenção da glicerina pode ser observada através da sua significância estatística.

3.4.4. Temperatura e tempo de reação

Segundo Haertel (2009), a reação de transesterificação está intimamente influenciada pela temperatura de reação. Todavia, se for dado tempo suficiente, a reação pode se processar por completo à temperatura ambiente. Geralmente, a reação é conduzida perto do ponto de ebulação do álcool (no caso do metanol a 65°C). A temperatura padrão para a reação ocorrer, por catálise básica, é em torno de 60°C e para a catálise ácida, pode variar entre 55 a 80°C.

A velocidade da reação de transesterificação ocorre de forma muito rápida, uma vez que a conversão de ésteres é próxima do valor máximo com 5 a 10 minutos de reação, estabilizando o valor em 20 a 30 minutos.

3.4.5. Agitação

O grau de agitação é um fator determinante no processo de transesterificação, pois sofre interferência da viscosidade do óleo utilizado. A agitação deve ser intensa, para poder transferir quantidades de massa de triglicerídeos da fase óleo para a interface com o álcool, pois a mistura da reação é heterogênea consistindo em duas fases. Assim, quanto maior a agitação, maior será a transferência de massa entre as fases (BENEVIDES, 2011).

3.4.6. Tipo de álcool e razão molar

No processo de transesterificação, apenas alcoóis simples, tais como metanol, etanol, propanol e butanol são usados. O metanol é mais frequentemente utilizado em função da sua cadeia curta e polaridade, além do seu baixo custo. Todavia, o etanol está se tornando mais popular, por ser renovável e muito menos tóxico que o metanol (BIODIESELBR, 2014; SÁNCHEZ et al., 2015).

Esses alcoóis são imiscíveis em triglicerídeos, à temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, que formam emulsões durante a reação.

A razão molar álcool/óleo é uma das variáveis que mais interferem no rendimento do éster na reação de transesterificação. A relação estequiométrica requer três moles de álcool para um mol de triacilglicerol, com um rendimento de três moles de ésteres graxos e um mol de glicerol. A transesterificação é uma reação em equilíbrio, portanto exige um excesso de álcool para direcionar a reação no sentido de formação dos ésteres (MYTHILI et al., 2014).

Entretanto, uma alta razão molar de álcool/óleo interfere na separação da glicerina, devido ao aumento na solubilidade. O excesso de álcool não reagido permite que seja permeado pelos poros da membrana em função do tamanho da molécula do metanol ser menor. Assim, o excesso de metanol afeta na recuperação do biodiesel por estar em maior proporção. Dessa maneira, maiores razões molares provocam um aumento de recuperação do metanol com um maior tempo de evaporação (BAROUTIAN et al., 2010).

3.4.6.1. Recuperação do álcool e o ponto de fulgor

A maioria dos processos de produção de biodiesel utiliza-se de excesso de álcool para garantir altas conversões. Esse excesso é distribuído entre os dois produtos da reação e grande parte deste álcool tem a possibilidade de ser recuperado e reutilizado.

O metanol residual no biodiesel, por ser tóxico, é um grande problema na saúde humana e na segurança ambiental. O metanol em excesso torna o combustível inflamável e mais perigoso de manusear e armazenar, além de poder corroer componentes metálicos do motor. Geralmente produtores de biodiesel desperdiçam grande quantidade de álcool na etapa da lavagem do produto final. A recuperação do metanol, torna então, o processo de produção de biodiesel mais eficiente tanto do ponto de vista econômico, quanto do ambiental (DHAR; KIRTANIA, 2009)

Segundo Silveira (2012), existe uma correlação direta entre o ponto de fulgor e o teor de álcool residual no biodiesel e dessa forma, o parâmetro do ponto de fulgor pode ser usado diretamente para determinar o teor de álcool residual no biodiesel. Geralmente o biodiesel apresenta ponto de fulgor em torno de 130°C, maior que o diesel que fica em torno de 50°C. Isso ocorre em função do alto peso molecular do biodiesel, que diminui a volatilidade. Sendo

assim, o biodiesel é um combustível mais seguro que o diesel, levando-se em consideração o ponto de fulgor (CUNHA, 2008).

Dhar e Kirtania (2009) estudaram a recuperação do metanol através de uma simulação de transesterificação de biodiesel, variando a razão molar álcool/óleo de 6:1 a 50:1, na temperatura de 80°C. Notaram que para diferentes razões molares, foi possível recuperar cerca de 80% do excesso de metanol no produto.

Baroutian et al. (2010) estudaram a produção de biodiesel através da transesterificação alcalina do óleo de dendê em um reator de membrana de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 0,05 μm de diâmetro de poro, com uma unidade de recuperação de metanol. A recuperação do álcool foi realizada através de uma destilação simples utilizando um balão de fundo de três saídas. As razões molares metanol/óleo trabalhadas foram 1:1, 1,5:1 e 2:1. Foi observado que o metanol em excesso e não reagido atravessa a membrana em função do pequeno tamanho da molécula do álcool. Assim, a presença do excesso de metanol afeta na sua taxa de recuperação. Notaram então, que a recuperação do metanol depende da razão molar dos reagentes de modo que quantidades maiores de metanol aumenta a taxa de recuperação.

Saleh, Dubé e Tremblay (2010) analisaram o efeito do metanol no tamanho da partícula da glicerina e o resultado da adição do álcool na corrente do permeado da membrana. O biodiesel produzido através da transesterificação alcalina do óleo de canola, contou com uma proporção molar metanol/óleo de 6:1, temperatura de reação de 60°C e tempo reacional de 1h. Notaram que a presença de metanol afeta negativamente no tamanho da molécula do glicerol, ou seja, o tamanho de sua partícula é reduzida com uma maior presença de álcool. Concluíram que a solubilidade entre o glicerol e o metanol e a solubilidade do biodiesel e metanol resulta da dissolução da glicerina na fase rica em biodiesel. A quantidade de glicerina solubilizada depende da concentração inicial de metanol na mistura.

Boog et al.(2011) desenvolveram um método alternativo para determinação do teor de álcool no biodiesel através de medidas de ponto de fulgor. Para verificar a relação, foram contaminadas diferentes amostras de biodiesel de milho, soja, girassol e sebo bovino com álcool numa faixa de 0,0% a 1,0% m/m. Analisaram que a temperatura do ponto de fulgor depende fortemente do teor de álcool residual de modo que os resultados do ponto de fulgor alcançam maiores valores a medida que o teor de metanol diminui. Foi observado que até 0,3% m/m de metanol, o ponto de fulgor do biodiesel encontra-se acima do limite mínimo especificado pela ANP.

Paraizo (2012) estudou a influência do álcool no ponto de fulgor. Utilizou-se, para os testes, biodiesel produzidos com metanol, etanol e metanol/etanol (1:1), nas concentrações: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 5; 10 e 20% (v/v). Notou-se que a presença de álcool afeta expressivamente o ponto de fulgor do biodiesel de soja. Para concentrações de 2% (v/v) de etanol/metanol (1:1), encontrou-se valores correspondentes a 31,4°C para o ponto de fulgor. Observou-se também o ponto de fulgor para a mesma concentração, utilizando o etanol, encontrando resultados na faixa de 31,5°C e para o metanol, valores menores que 30°C. Concluiu-se então, que a presença do metanol no biodiesel interfere no ponto de fulgor mais que o etanol, em função da sua maior volatilidade.

Morais et al. (2013) analisaram a produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja, utilizando álcool metílico e hidróxido de sódio como catalisador. As razões molares óleo/álcool foram variadas em 1:4, 1:8 e 1:12, para diferentes temperaturas. Observou-se que a temperatura que desencadeou melhores conversões para todas as razões molares foi 70°C. No entanto, para altas razões molares (1:8 e 1:12) foi observado que há uma diminuição na conversão em éster. Notaram então, que há a possibilidade de formação de um escoamento preferencial do álcool em excesso no meio reacional, o que acarreta diminuição da conversão, uma vez que o contato entre os reagentes diminui, proporcionando uma maior quantidade de álcool não reagido.

Mythili et al. (2014) estudaram a recuperação de metanol nas correntes dos produtos da reação de transesterificação. A produção de biodiesel foi realizada a partir do óleo de pinhão manso e o metanol, na razão molar de 1:6, e na temperatura de 60°C. A reação ocorreu por 2 horas, alcançando conversões de 96%. Observaram que a concentração de metanol após a recuperação foi de 0,154% em massa, encontrando um ponto de fulgor equivalente a 143°C.

4. METODOLOGIA

Nesse capítulo estão relacionados os equipamentos e métodos para caracterização das matérias-primas oleaginosas utilizadas, análise dos parâmetros do sistema e um planejamento experimental para alcançar a especificação do ponto de fulgor, visando analisá-los e ajustá-los às condições ótimas para produção de biodiesel.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos de Separação do PPEQ na UFBA e algumas análises no Laboratório de Biocombustíveis da UNIFACS.

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS

Para transesterificação do biodiesel foram utilizados os óleos de soja (Marca: Soya, Fabricante: Bunge Alimentos S.A, lote: 0311) e de pinhão manso (fornecido através de doações da Brasil Ecoenergia Ltda e armazenado em recipientes plásticos). Os óleos de soja e pinhão manso foram caracterizados segundo o índice de acidez, índice de ácidos-graxos, teor de umidade, peróxido, índice de iodo, índice de saponificáveis, insaponificáveis e viscosidade, seguindo as normas da *American Oil Chemists' Society* (AOCS).

Os materiais empregados para a caracterização dos óleos foram de uso convencional em laboratórios, tais como balões e pipetas volumétricos, garras, béquer, Erlenmeyer, etc. Os reagentes utilizados foram comprados comercialmente e todos os testes foram feitos em triplicata.

Índice de acidez

O teste de acidez seguiu o método AOCS Cd 3d-63. Foram colocados, num Erlenmeyer, 500 mL de álcool etílico com 3 gotas de fenoltaleína 1%. Acrescentou-se, aos poucos, hidróxido de potássio (KOH) 0,1M até que ocorresse alteração da coloração. Em uma balança analítica, pesou-se 5g da amostra de óleo num Erlenmeyer e acrescentou-se 50 mL do álcool neutralizado. Utilizando uma bureta, titulou-se com KOH 0,1M, agitando de forma homogênea, até a coloração ficar levemente rosada. O teor de acidez (mg KOH/g amostra) foi encontrado utilizando a Equação 10.

$$Teor\ de\ acidez = \frac{(V - B) * N * 56,1}{m_{amostra}} \quad (10)$$

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.

N = concentração molar padronizada de KOH.

$m_{amostra}$ = massa inicial do óleo analisado, g.

Índice de ácidos graxos

O cálculo do índice de ácidos graxos obedeceu à norma AOCS Ca 5d-63. A amostra de óleo foi pesada em aproximadamente 7,5g, em um Erlenmeyer, e acrescentou-se 50 mL de etanol previamente aquecido a 50°C, para dissolver a amostra de óleo. Adicionou-se de 3 a 5 gotas de fenolftaleína 1% e em seguida titulou-se com NaOH 0,25 M. O índice de ácidos graxos (AGL) foi calculado a partir da Equação 11. Deve-se ter conhecimento qual o predominante de ácidos graxo na amostra de óleo e realizar o cálculo com a fórmula referente.

$$Oleico: \quad AGL (\%) = \frac{[NaOH] * V_{NaOH} * 28,2}{m_{amostra}} \quad (11)$$

Onde,

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

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

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

Teor de umidade

O teor de umidade baseou-se no método AOCS Ca 2b-38. Pesou-se cerca de 5 g da amostra num bêquer de 50 mL, previamente tarada e seca. Aqueceu-se durante 3 horas em estufa a 100 °C, em seguida resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente. O bêquer foi pesado novamente e em seguida repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até o peso permanecer constante. O resultado para o percentual de umidade foi obtido a partir da Equação 12.

$$\% Umidade = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} * 100 \quad (12)$$

Onde,

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

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

Peróxido

A análise do índice de peróxido foi realizada baseada no método AOCS Cd 8-53. Pesou-se (5 +/- 0,05 g) da amostra de óleo em um Erlenmeyer de 250 mL. Acrecentou-se 30 mL de solução ácido acético-clorofórmio, utilizando uma proporção volumétrica de 3:2, agitando até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e deixou-a em repouso num ambiente escuro por aproximadamente 20 minutos. Em seguida, adicionou-se 30 mL de água e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,1 M ou 0,01M, agitando constantemente 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 foi obtido a partir da Equação 13.

$$\% \text{ de Peróxido} = \frac{V_{Na_2S_2O_5} * [Na_2S_2O_5]}{m_{amostra}} * 100 \quad (13)$$

Onde,

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

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

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

Índice de iodo

O método AOCS Cd 1-25 foi utilizado para a determinação do índice de iodo (VI) nas amostras de óleo. Foi pesado 0,25 g da amostra num Erlenmeyer e em seguida, adicionado 10 mL de tetracloreto de carbono com 25 mL de solução de Wijs. O frasco foi tampado, agitado e deixado em repouso por 30 minutos na ausência de luz. Em seguida, acrescentou-se 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% (m/v) e 100 mL de água. Titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,1 M, sob agitação leve, até a alteração de coloração para amarelo claro. Foi adicionado de 1 a 2 mL de solução de amido 1% e continuou a titulação até o desaparecimento da cor azul. O cálculo do índice de iodo, em mg I₂/100g de amostra foi obtido através da Equação 14.

$$VI = \frac{(B - S) * [Na_2S_2O_5] * 12,69}{m_{amostra}} \quad (14)$$

Onde,

B = volume de tiossulfato de sódio utilizado para titular o branco (sem adição da amostra), mL.

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

[Na₂S₂O₅] = concentração da solução de tiossulfato de sódio, M.

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

Índice de saponificáveis

O índice de saponificáveis (VS) foi obtido através do método AOCS Cd 3-25. Pesou-se 2,0 g da amostra de óleo, num balão de fundo chato, acrescentou-se 25 mL da solução de KOH alcoólico 10 g/L. Colocou-se pérolas de vidro ao fundo e levou-o para a manta de aquecimento. Conectou-se o condensador no balão com a amostra, deixando em ebulição durante 2 horas. Em seguida, adicionou-se 2 gotas da solução de fenolftaleína. Titulou-se com a solução de ácido HC10,5 M. O cálculo do índice de saponificáveis, em mg KOH/g amostra, foi 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.

[HCl] = concentração da solução de HCl, M.

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

Material insaponificável

O índice de insaponificáveis foi determinado pelo método AOCS Ca 6a-40. Pesou-se 2,0 a 2,5 g da amostra de óleo em um balão de fundo redondo e acrescentou-se 25 mL de etanol 95% e 1,5 mL de solução de KOH 50%. Adicionou-se pérolas de vidro e aqueceu-se com o auxílio de uma manta de aquecimento, até borbulhar durante 30 minutos. A solução foi

transferida 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 as fases em Erlenmeyers diferentes. O procedimento de lavagem foi repetido mais 2 vezes. Lavou-se a fase éter 3 vezes com 20 mL de solução KOH 0,5 M. Em seguida lavou-se com 20 mL de água até total remoção do KOH, testando a solução descartada com 3 gotas de fenolftaleína. Transferiu-se a fase éter para um báquer e aqueceu-se em estufa a 150°C por 30 minutos, depois foi colocado em dessecador por 15 minutos e pesou-se. Repetiu-se a pesagem até o peso permanecer constante ou obter um 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 M, usando fenolftaleína como indicador. O cálculo do material insaponificável foi obtido a partir da Equação 16.

$$\% \text{ insaponificáveis} = \frac{A - B}{m_{amostra}} * 100 \quad (16)$$

Onde,

A = massa do resíduo, g.

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

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

Viscosidade

A medida de viscosidade foi realizada para as matérias-primas estudada utilizando um viscosímetro da marca Anton Paar, modelo SVM 3000.

Introduziu-se cerca de 5mL de amostra no tubo do equipamento previamente limpo e seco através de sucção. Garantiu-se que houve varredura na linha para evitar a formação de bolhas. O equipamento ao emitir um sinal sonoro, indica que a medição já foi realizada e que a leitura pode ser obtida no display do equipamento, onde exibe a viscosidade. Após a leitura, a limpeza foi feita com tolueno e mais uma vez houve varredura para confirmar que não ficou resquício de amostra de óleo na linha. Em seguida, a bomba foi ligada para secagem. A limpeza do equipamento foi realizada sempre que utilizado.

4.2. NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO

Em função do alto índice de acidez encontrado na caracterização do óleo de pinhão manso foi necessário realizar uma neutralização prévia do óleo. A neutralização foi realizada de acordo com manual técnico da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (MANDARINO; ROESSING, 2001). Ramiro (2013) também utilizou o método de neutralização do óleo de pinhão manso que consistiu na preparação de uma solução aquosa de NaOH 18% (m/V), adicionando-se 10% do volume de óleo a ser neutralizado, até a 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 na temperatura recomendada (Tabela 4) com a finalidade de separar as fases da emulsão, esperou-se 4 horas até decantar.

Tabela 4 - Concentrações de NaOH e temperatura final do óleo para a neutralização

Porcentagem de ácidos graxos livres no óleo	Concentração (%) da solução de hidróxido de sódio	Temperatura final do óleo (°C)
Acima de 3,0	12 a 18	50 a 55

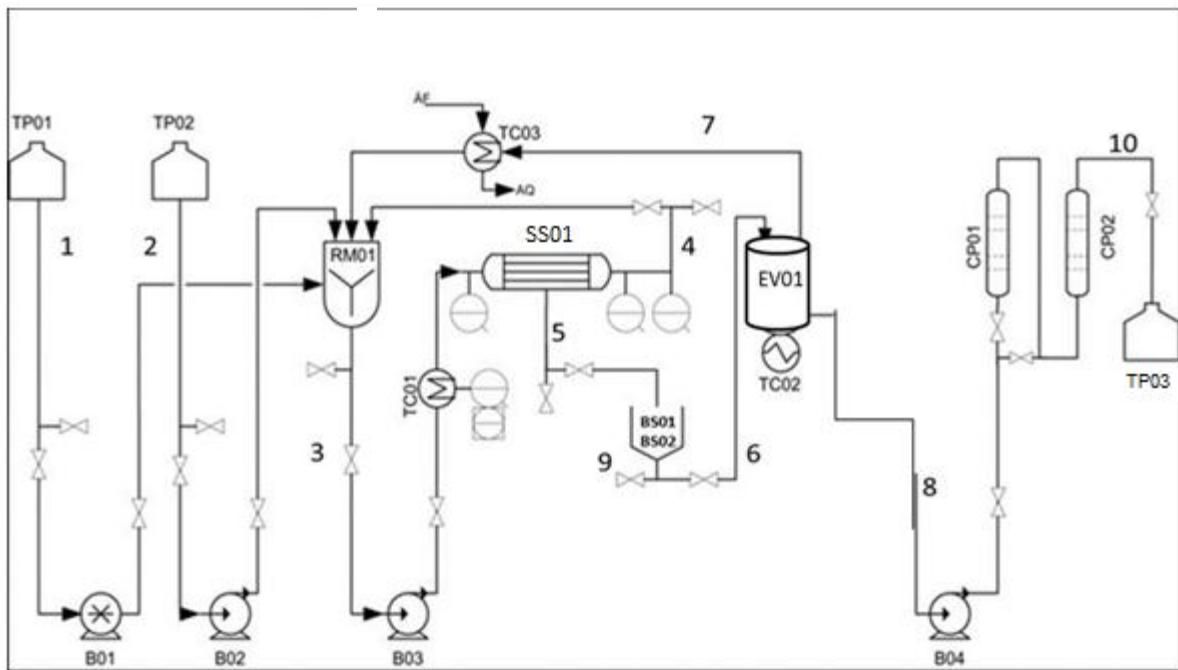
Fonte: MANDARINO; ROESSING (2001)

Após a decantação da fase sólida (sabão) formada na reação do óleo com a solução de NaOH, separou-se o óleo da "borra" e submeteu-o à lavagem com água destilada a 90°C, em um balão de decantação até obtenção de uma solução aquosa neutra, verificada através do papel de pH. Em seguida o óleo foi colocado em estufa a 110°C para secagem, para que a água residual fosse removida (ZUMACH et al., 2012).

4.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO SISTEMA REACIONAL

A implantação de um sistema reacional utilizando membranas para produção de biodiesel, a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais, usando o mecanismo da catálise homogênea foi o objetivo geral da criação da planta piloto. A Figura 12 esboça o fluxograma do processo estudado.

Figura 12 - Fluxograma do processo.



Legenda:

AF = Água fria; AQ = Água quente; B01, B02, B03, B04 = Bombas peristálticas; BS01, BS02 = Decantadores; CP01, CP02 = Colunas de purificação; EV01 = Evaporador 01; RM01 = Reator de mistura 01; SS01 = Sistema de separação por membrana tubular; TC01, TC02, TC03 = Trocadores de calor; TP01, TP02, TP03 = Tanques pulmão.

4.3.1. Equipamentos utilizados

São listados abaixo, os equipamentos que compõem o sistema reacional de produção de biodiesel com separação por membrana.

- ✓ Termômetro GULterm 200i (-40-199,9°C) tipo K
- ✓ Manômetro digital ABC instrumentação (0-1,6 kgf)
- ✓ *Tubbing* 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
- ✓ Sistema tubular de separação com membrana cerâmica ET1 - 070 0,2 μ mAl
- ✓ Coluna de purificação com resina de troca iônica AMBERLITE BD10DRY®

4.3.2. Descrição do processo para o biodiesel de soja e pinhão manso

Para a produção de biodiesel, foram adicionados aos TP01 e TP02 o óleo vegetal (matéria-prima) e uma solução de metanol com 1% de KOH (catalisador homogêneo), respectivamente, seguindo uma razão estequiométrica de metanol/óleo pré-definida a depender do experimento. Posteriormente as bombas B01 e B02 foram ligadas simultaneamente com vazões respeitando a razão estequiométrica utilizada para que o óleo e o metóxido (metanol + KOH) chegassem juntos ao reator RM01 onde a mistura foi mantida por 20 minutos para o óleo de soja e 40 minutos para o pinhão manso, sob agitação de 350 rpm e a uma temperatura de 60°C. Segundo Andrade (2013), essas condições de operação são consideradas mais favoráveis para uma melhor conversão do triacilglicerol em éster utilizando este sistema. Após o tempo de reação a mistura foi bombeada, através da bomba B03, levada para o trocador de calor, TC01, e em seguida para a membrana cerâmica inerte, SS01, na qual ocorre a permeação dos produtos (biodiesel e glicerina), como também dos reagentes não convertidos (mono, diglicerídeos e álcool) e do catalisador. O que não foi permeado pela membrana retorna ao reator RM01, por reciclo. A retirada das amostras do permeado foram feitas através dos decantadores BS01 e BS02, onde ocorre a separação de fases entre a glicerina e biodiesel. A glicerina produzida é descartada e o biodiesel foi encaminhado para o evaporador EV01, onde ocorre a recuperação do álcool. O álcool evaporado segue para o condensador TC03, retornando para o reator de mistura RM01.

Em seguida, o biodiesel foi bombeado pela bomba B04 para as colunas de resina por troca iônica CP01 e CP02, com a finalidade de passar por mais uma etapa de purificação. Após o biodiesel ser devidamente purificado, este segue para o tanque de armazenamento TP04, para posterior análise do biodiesel produzido. A Figura 13 ilustra o sistema reacional para a produção do biodiesel de soja e pinhão manso.

Figura 13 - Sistema reacional para a produção de biodiesel



4.3.3. Caracterização do biodiesel

As análises realizadas para a especificação do biodiesel seguiram as normas européias - EN e americanas - ASTM. O ponto de fulgor, teor de éster, índice de acidez, massa específica, viscosidade, teor de água, ponto de entupimento, glicerol, mono, di e triacilglerol foram avaliados para determinar a qualidade do combustível produzido.

Teor de éster

O teor de éster (TE) foi determinado pelo método cromatográfico EN 14103. Pesou-se cerca de 0,1g da amostra de biodiesel e adicionou-se 0,1g de nonadecanoato de metila. Foram acrescentados 10 mL de tolueno para diluição em um balão de 10mL, homogeneizados e injetados no cromatógrafo. A massa de éster foi obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes aos alquil ésteres com a área do pico nonadecanoato de metila, utilizado como referência, como pode ser observado na Equação 17.

$$TE = \frac{\sum A - A_{nona}}{A_{nona}} \cdot \frac{C_{nona} \cdot V_{nona}}{M_{am}} \cdot 100 \quad (17)$$

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 C6 C24.

A_{nona} é a área do pico do padrão nonadecanoato de metila.

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

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

V_{nona} é o volume de nonadecanoato de metila, μ L.

A análise foi realizada por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama *Flame Ionization Detection* – FID, utilizando um cromatógrafo a gás da Agilent Technologies - 7890A.

Teores de mono, di e triacilglicerol e conversão em ésteres

Os teores de glicerina, mono, di e triacilglicerol, foram determinados utilizando 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 μ m, o volume de amostra injetada: 0,1 μ L, detector: ionização por chama ($T = 380^\circ\text{C}$), gás de arraste: H₂ e He, vazão de gás: 3mL/min ($T = 50^\circ\text{C}$). Os padrões internos utilizados foram: tricaprina, butanotriol e N-Methyl-N-trimethylsilyltri-fluoroacetamide – MSTFA.

Conforme o método, pesou-se cerca de 0,1g da amostra de biodiesel e acrescentou-se 100 μ L de tricaprina, 100 μ L de butanotriol, 125 μ L de MSTFA, aguardou-se 15 minutos para reação e então foram adicionados 8 mL de heptano para diluição. Após homogeneização, procedeu-se a injeção da solução no cromatógrafo a gás.

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama *Flame Ionization Detection* – FID, utilizando um cromatógrafo a gás da Varian modelo CP-3800.

A conversão do óleo em éster foi obtida através da exclusão dos picos que são éster (glicerina livre, mono, di e triglicerídeos). As Equações 18, 19, 20 e 21 permitem o cálculo do teor de glicerina livre (G), gliceróis individualmente (G_{li}), glicerina total (G_T) e conversão em éster, respectivamente.

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

Onde:

G é a porcentagem em massa de glicerina na amostra (glicerina livre).

A_g é a área do pico de glicerina.

A_{is1} é a área do pico do padrão interno 1.

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 mono, di ou triacilglicerídeo.

A_{gli} é a área do pico do glicerídeo.

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 trioleina.

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

$i = \text{Mono, di ou triacilglicerídeo.}$

A Equação 20 representa a quantidade de glicerina total no biodiesel, calculado através da soma da glicerina livre (Equação 18) e da soma dos teores de mono, di e triglicerídeos (Equação 19).

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

Onde:

G_T = Glicerina total.

G = Equação 18.

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

$G_{IM} = 0,2591 * \sum$ monoglicérido, % em massa determinada na Equação 19.

$G_{ID} = 0,1488 * \sum$ diglicérido, % em massa determinada na Equação 19.

$G_{IT} = 0,1044 * \sum$ triglicérido, % em massa determinada na Equação 19.

A conversão em éster foi calculada considerando que a corrente de entrada corresponde a 100% de triglicerídeos e pode ser representada pela Equação 21.

$$Conversão (\%) = \frac{(G_e - G_s)}{G_e} * 100 \quad (21)$$

Onde:

G_e é a porcentagem de gliceróis na entrada (triglicerídeos).

G_s é a porcentagem de gliceróis na saída (glicerina, mono, di e triglicerídeos).

Ponto de fulgor

A análise do ponto de fulgor foi realizada de acordo com a norma ASTM D93, utilizando o equipamento de medição da marca Petrotest, modelo PM-4, semi-automatizado, com ponto de fulgor entre 24°C a 360°C. A velocidade de aquecimento foi de 3°C/min. A amostra foi inserida até o nível do copo, correspondente a 75 mL de líquido, tampada e encaixada no equipamento. Com a utilização de um termômetro graduado, verificou-se o aumento da temperatura a cada 2 graus até o acendimento da chama e anotou o valor marcado.

Ponto de entupimento

O teste do ponto de entupimento foi baseado no método ASTM D 6371. Para análise foram utilizados aproximadamente 50 mL de biodiesel e medidos no equipamento Auto Cold Filter Plugging Point Tester, modelo AFP - Tanaka Scientific Limited. O início da análise

ocorre quando o banho, composto de álcool combustível, externo ao equipamento, atinge aproximadamente -45°C. A amostra é succionada por um bico de latão, a cada rebaixamento de 1°C, onde possui dois sensores que detectam a sua passagem. Quando os dois sensores são acionados, o equipamento dá o alarme e mostra a temperatura do ponto de entupimento.

Índice de acidez

A avaliação do índice de acidez foi baseado na norma ASTM D664 adaptada. A análise foi feita em triplicata através de uma titulação manual, onde pesou-se 5g da amostra do biodiesel em um Erlenmeyer de 250 mL e misturadas a 50 mL de solvente, na proporção volumétrica de 2:1 de heptano e álcool isopropílico. No Erlenmeyer, foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína 0,2% para titular contra uma solução de hidróxido de potássio 0,1 M padronizada. Quando o sistema apresentou leve coloração rosa, anotou-se o volume de KOH na bureta. O índice de acidez, em mg KOH/g de amostra, foi obtido a partir da Equação 22.

$$IA = \frac{(V_{KOH\text{amostra}} - V_{KOH\text{branco}}) * 0,08545 * 56,1}{m_{\text{amostra}}} \quad (22)$$

Onde,

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

$V_{KOH\text{branco}}$ = volume de hidróxido de potássio utilizado na titulação do branco (sem adição do biodiesel), mL.

m_{amostra} = massa da amostra, g.

Viscosidade cinemática e Massa específica

A medida de viscosidade foi realizada para os biodiesel em estudo, seguindo a norma ASTM D 445 e para o cálculo da massa específica, a norma ASTM D 4052 foi seguida. O equipamento utilizado foi um viscosímetro da marca Anton Paar, modelo SVM 3000.

Foi introduzida cerca de 5mL de amostra no tubo do equipamento previamente limpo e seco através de sucção. Garantiu-se que houve varredura na linha para evitar a formação de bolhas. A leitura foi realizada no display do equipamento, onde exibe a viscosidade, massa específica e densidade a diferentes temperaturas, na mesma tela. Após a leitura, a limpeza foi

feita com tolueno e mais uma vez houve varredura para confirmar que não ficou resquício de amostra na linha. Em seguida, a bomba foi ligada para secagem. A limpeza do equipamento foi realizada sempre que utilizado.

Teor de água

A medida de água e sedimentos foi realizada de acordo com a norma da ASTM D 6304, o qual descreve o método através da técnica de Karl Fischer Coulométrico, modelo MKC - 610, pelo procedimento mássico. As soluções de anodo e catodo Karl Fischer foram adicionadas em seus compartimentos para o seu condicionamento. A amostra foi, então, injetada e sua massa, calculada. O valor foi registrado no equipamento, a titulação foi iniciada até que o ponto final foi atingido e os microgramas da água titulada, fornecidos.

4.4. ANÁLISE DA PRESSÃO TRANSMEMBRANAR

A construção do sistema permitiu a exploração de outras linhas de pesquisa envolvendo a produção de biodiesel, como exemplo, a influência da pressão transmembranar no volume do permeado produzido e na conversão de ésteres metílicos.

Utilizou-se o sistema reacional em pequena escala com uma membrana cerâmica inerte Membralox, modelo: ET1-070, diâmetro do poro de 0,2 μm , diâmetro do canal: 7 mm, comprimento: 250 mm, área de filtração: 0,005 m^2 , composição α – alumina, fabricante [©]Pall Corporation.

Para a análise da pressão transmembranar, foram avaliados a conversão do biodiesel de soja através da exclusão dos índices de glicerina (Equação 18) e mono, di e triglicerídeos (Equação 19) das amostras por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo modelo HP-5890, seguindo a norma ASTM D6584 adaptada. No sistema, foram aplicadas pressões variando de 0,2 a 0,8 kgf/cm², com intervalos de 0,2 kgf/cm² para a avaliação da conversão e para a verificação do permeado. O controle da pressão transmembranar foi realizado de forma manual por uma válvula agulha Hoke[©] em aço inox e um manômetro digital ABC instrumentação (0-1,6 kgf/cm²). Em cada pressão estudada, a coleta do volume do permeado foi realizada ao longo de 40 minutos. Assim, foi possível o cálculo do fluxo de biodiesel e glicerina que foi permeado, através da Equação 23:

$$J_{Perm} = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad (23)$$

onde J_{Perm} é o fluxo do permeado ($\text{mL m}^{-2} \text{ min.}^{-1}$), V_p é o volume do permeado (mL), A é a área de permeação da membrana (m^2) e t é o tempo (minutos).

Para as análises de conversão da reação, avaliou-se apenas os primeiros 10 minutos, considerando que após esse período toda a reação já ocorreu e a conversão já alcançou o valor máximo. As análises cromatográficas foram realizadas com as amostras contendo 0,1g do permeado e 10 mL de heptano (solvente de diluição).

4.5. OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE FULGOR - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A partir dos estudos de caracterização do biodiesel de soja na etapa de validação do sistema reacional de produção, verificou-se uma concentração de álcool superior ao permitido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, através do método do ponto de fulgor. De acordo com Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente nesse biocombustível. Dessa forma, foram realizados ajustes no sistema de evaporação e diferentes ensaios através de um planejamento fatorial completo para identificar as condições favoráveis para alcançar o ponto de fulgor desejado e quais fatores proporcionaram uma alta recuperação do metanol.

4.5.1. Ajustes na configuração do sistema de evaporação

Antes de aplicar o planejamento fatorial, mantendo o processo de transesterificação, considerando a razão molar metanol/óleo de 9:1 e 1% de KOH e aproveitando os valores otimizados da pressão transmembranar, foram utilizadas diferentes configurações do sistema de evaporação e condensação com a finalidade de alcançar os valores do ponto de fulgor especificados pela ANP. No ensaio 1, o evaporador tinha capacidade de 2L, o condensador era do tipo Grahan (serpentina) e o tempo de evaporação neste ensaio durou 1 hora e 30 minutos, de acordo com a Figura 14.

Figura 14 – Configuração ensaio 1



No ensaio 2, a nova configuração consistiu na alteração do volume do evaporador, o qual foi reduzido para 1,5L e coberto com papel alumínio. O condensador foi modificado para o Allchin (bola), a distância entre o evaporador e condensador diminuída e sua inclinação também foi alterada, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Configuração do ensaio 2



4.5.2. Planejamento fatorial completo

Diante das modificações realizadas no sistema de evaporação, realizou-se um planejamento fatorial completo de 2^3 , com a finalidade de solucionar o problema através de um padrão estatisticamente confiável. Foram três parâmetros a serem observados mais um ponto central, totalizando 9 combinações de ensaios diferentes, como pode-se observar na Tabela 5, com a finalidade de alcançar uma avaliação mais precisa da influência de determinada variável sobre o ponto de fulgor. A razão molar álcool/óleo, o tempo de evaporação e o volume de biodiesel evaporado foram os parâmetros analisados nesse planejamento. Em cada variável foram utilizados dois níveis de trabalho -1 e +1. O nível -1 representa os valores mínimos das variáveis independentes e o nível +1 corresponde aos maiores valores desses fatores que estão apresentados na Tabela 6. Os experimentos foram realizados por meio de uma matriz de planejamento, através do programa de uso livre Action, versão 3.0 (PORTAL ACTION, 2016), obtendo uma variável dependente, ou seja, o ponto de fulgor como resposta.

Tabela 5 - Planejamento fatorial 2^3

Ensaios	Razão molar álcool/óleo	Tempo de evaporação	Volume de evaporação
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0

Tabela 6 - Níveis do planejamento experimental

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	1
Razão molar álcool/óleo	6:1	7,5:1	9:1
Tempo de evaporação (h)	2	3	4
Volume de evaporação (mL)	500	600	700

Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados a um limite de confiança de 90%. Realizou-se a análise de resíduos através do teste de significância do ajuste do modelo, baseados na análise de variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste. Em seguida, obteve-se o coeficiente de determinação (R^2) que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos.

Calculou-se ainda o valor de F do Teste de Fischer, através da média dos valores de F, fornecidos pelo Software, considerando apenas as variáveis significativas, e comparando-o com o tabelado para avaliar a significância do modelo, segundo a metodologia de Rodrigues e Lemma (2009). O valor tabelado de F foi encontrado através de ferramentas do Excel, o qual abrange a probabilidade utilizada e os graus de liberdade fornecidos pelo software, através do comando ‘=INVF’. As curvas de contorno e as superfícies de respostas foram obtidas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

4.6. PRODUÇÃO DO BIODIESEL COM PINHÃO MANSO

Para a obtenção do biodiesel metílico de pinhão manso foi utilizado o processo de transesterificação alcalina, onde os parâmetros foram baseados nos resultados obtidos na otimização do ponto de fulgor, utilizando 1% KOH como catalisador e uma proporção molar 9:1 metanol/óleo. A transesterificação foi realizada de acordo com o processo reacional já descrito no item 4.3.2, sob agitação constante, temperatura a 60 °C e tempo de reação de 40 minutos. Roy et al. (2014), afirmaram que em torno de 25 minutos a conversão do biodiesel de pinhão manso já alcançava seus valores ótimos. Para Jain e Sharma (2010), a máxima conversão do biodiesel de pinhão manso ocorre entre 30 e 60 minutos. Nakpong e Woothikanokkhan (2010) produziram biodiesel de pinhão manso e concluíram que para atingir altas conversões, foram necessários 40 minutos de reação de transesterificação. A produção do biodiesel utilizando o pinhão manso como matéria-prima foi realizada em duplicita e seus resultados analisados em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS

As características físico-químicas do óleo influenciam diretamente na reação de transesterificação. Os resultados da caracterização do óleo de soja e pinhão manso estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Caracterização do óleo de soja

ENSAIO	UNIDADE	RESULTADO	DESVIO PADRÃO
Índice acidez	mg KOH/g amostra	0,121	0,01
Ácidos graxos livres	%	0,006	0,00
Umidade e material volátil	mg/kg	562	51,1
Índice de iodo	mg I ₂ /100g amostra	161	-*
Índice de peróxido	meq/kg	0,70	0,06
Material insaponificável	%	0,50	0,14
Valor de saponificação	mg KOH/g amostra	193	-*
Viscosidade	mm ² /s	30,10	0,00

*As análises não foram realizadas com repetição.

Tabela 8 - Caracterização do óleo de pinhão manso

ENSAIO	UNIDADE	RESULTADO	DESVIO PADRÃO
Índice acidez	mg KOH/g amostra	8,78	0,07
Ácidos graxos livres	%	3,89	0,03
Umidade e material volátil	mg/kg	181,30	16,15
Material insaponificável	%	0,42	0,02
Valor de saponificação	mg KOH/g amostra	175,04	0,14
Índice de iodo	mg I ₂ /100g amostra	93,59	2,79
Índice de peróxido	meq/kg	0,94	0,02
Viscosidade	mm ² /s	52,76	0,00

De acordo com Tavares (2012) o teor de umidade da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel deve ser o menor possível pois, assim como a presença de ácidos graxos livres, provoca a formação de reações secundárias. A presença de água no meio

reacional promove a hidrólise dos ésteres formados, aumentando o teor de ácidos graxos livres e, consequentemente, a produção de sabão. O teor de água deve estar abaixo de 600 ppm. O teor de umidade para o óleo de soja e o pinhão manso ficaram dentro dos limites recomendados.

Para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais é importante o controle da acidez, uma vez que o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação, quando o processo ocorre em meio alcalino. O monitoramento da acidez dos óleos vegetais também é usado como método auxiliar durante as fases de processamento, estocagem e controle de qualidade dos mesmos (GALVÃO, 2007). Assim, o valor da acidez deve ser o menor possível, sendo recomendado um valor igual ou inferior a 2,0 mg KOH/g (DANTAS, 2006; ANDRADE, 2013; TAVARES, 2012). Caso contrário, se faz necessário acrescentar mais uma etapa no processo de produção de biodiesel, a etapa de neutralização, demandando tempo, custos e geração de resíduos para descarte.

O óleo de pinhão manso deve ser estocado e armazenado de modo a evitar a absorção de umidade e luz, com a finalidade de manter as propriedades do óleo por mais tempo (RIBEIRO et al., 2010; MARTINS et al., 2011). O índice de acidez encontrado na caracterização do pinhão manso apresentou valores maiores que 2,0 mg KOH/g, uma vez que, além do óleo não ter sido armazenado de maneira apropriada, ficou estocado por um longo período. Dessa forma, tornou-se necessário um processo de neutralização para que fosse utilizado na produção de biodiesel. A Tabela 9 apresenta novos valores da caracterização do pinhão manso após a neutralização.

Tabela 9 - Caracterização do pinhão manso após neutralização

ENSAIO	UNIDADE	RESULTADO	DESVIO PADRÃO
Índice acidez	mg KOH/g amostra	0,40	0,05
Ácidos graxos livres	%	0,27	0,00
Umidade e material volátil	mg/kg	480,31	56,42
Material insaponificável	%	0,42	0,02
Valor de saponificação	mg KOH/g amostra	175,04	0,14
Índice de iodo	mg I ₂ /100g amostra	53,72	20,46
Índice de peróxido	meq/kg	0,65	0,08

Segundo Dantas (2006), o índice de iodo é um parâmetro usado para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais. O índice de iodo encontrado foi de 161 mg I₂/100g para o óleo de soja e 93 mg I₂/100g para o pinhão manso antes da neutralização e 53 mgI₂/100g após a neutralização, o que pode-se assumir uma maior probabilidade de degradação para o óleo de soja.

De acordo com Melo (2010), a determinação do índice de peróxido em óleos vegetais torna-se importante à medida que servirá como estimativa do grau de degradabilidade da matéria-prima utilizada para produção do biocombustível. Ou seja, a presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. Para o índice de peróxido, a Resolução ANVISA nº 482/1999, determina que os valores não devem ultrapassar 10 meq/kg de óleo ou gordura. Os óleos vegetais estudados neste trabalho apresentaram teor de peróxido abaixo de 1 meq/kg e, portanto, estão dentro das especificações estabelecidas.

Dessa maneira, através das caracterizações e neutralizações, é possível afirmar que os óleos de soja e pinhão manso estão adequados para serem utilizados como fonte de matéria-prima na produção de biodiesel.

5.2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA NO SISTEMA REACIONAL

O biodiesel produzido a partir do óleo de soja foi caracterizado quanto aos teores de mono, di e triglicerídeos, glicerol, teor de acidez, teor de éster e ponto de fulgor e comparados com os limites aceitáveis segundo o Regulamento Técnico nº 3/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível - ANP (2015). Os resultados obtidos são referentes ao Ensaio 1, com a configuração inicial do sistema de evaporação, nas condições de razão molar metanol/óleo 9:1 e 1% de KOH e podem ser verificados na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do biodiesel de soja

Ensaios	Biodiesel de Soja	ANP*
Triglicerídeos (%)	0,177	$\leq 0,2$
Diglicerídeos (%)	0,130	$\leq 0,2$
Monoglicerídeos (%)	0,849	$\leq 0,7$
Glicerol (%)	0,074	$\leq 0,25$
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	0,550	$\leq 0,5$
Teor de éster (%)	94,22	$\geq 96,5$
Ponto de fulgor (°C)	25,75	≥ 100

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

Observa-se, segundo a Tabela 10, resultados satisfatórios em relação às características avaliadas, mostrando que os teores de di e triacilglicerol estão dentro das especificações da ANP, e o teor de monoglicerídeos e acidez encontram-se ligeiramente acima da especificação da ANP.

O teor de triacilglicerol não atingiu valores significativos no permeado, pois a membrana utilizada no processo promove um impedimento estérico em função do tamanho da molécula.

No caso dos mono e diglicerídeos, são produtos intermediários da reação de transesterificação e podem permanecer na fase óleo, formar micelas ou se solubilizarem no metanol na fase rica em biodiesel. Di e triglicerídeos não são espontaneamente miscíveis no metanol ao passo que o monoglicerídeo se mistura com mais facilidade (CAO et al., 2007). Dessa maneira, espera-se que os tri e diglicerídeos fiquem retidos na membrana e o monoglicerídeo apareça em maior quantidade no permeado.

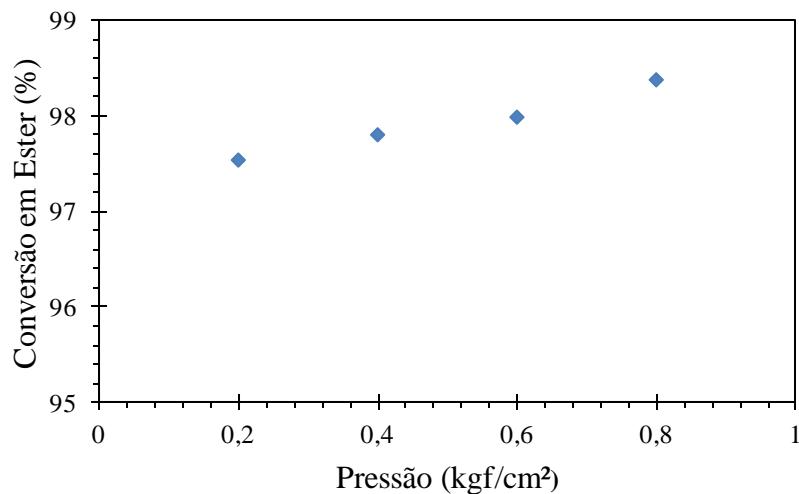
Os resultados mostram também que a análise do ponto de fulgor apresentou resultados fora da especificação da ANP, o qual estabelece que a temperatura deve ser maior que 100°C. A partir deste ensaio, houve um enfoque maior na avaliação do ponto de fulgor com a finalidade de melhorar o desempenho na recuperação do álcool.

5.4. ANÁLISE DA PRESSÃO TRANSMEMBRANAR

5.4.1. Análise da conversão da reação

Para a análise da conversão da reação, as pressões foram variadas de 0,2 a 0,8 kgf/cm², com intervalos de 0,2 kgf/cm², utilizando a configuração referente ao ensaio 2. Ou seja, nas condições de razão molar álcool/óleo de 9:1 e 1% KOH, empregando o evaporador com capacidade de 1,5 L. A conversão encontrada em cada pressão é reportada na Figura 16. Os valores de conversão não ultrapassam 99% em função de alguns componentes do óleo vegetal não serem saponificáveis. Isso significa que alguns traços desses materiais além de possuírem um baixo grau de volatilidade, são considerados estáveis em bases. No entanto, pode-se considerar vantajoso o fato dessas substâncias não reativas serem oleofílicas e assim sendo, ficam retidas na membrana com os triglicerídeos (CAO et al, 2007)

Figura 16 - Conversão em função da pressão de operação



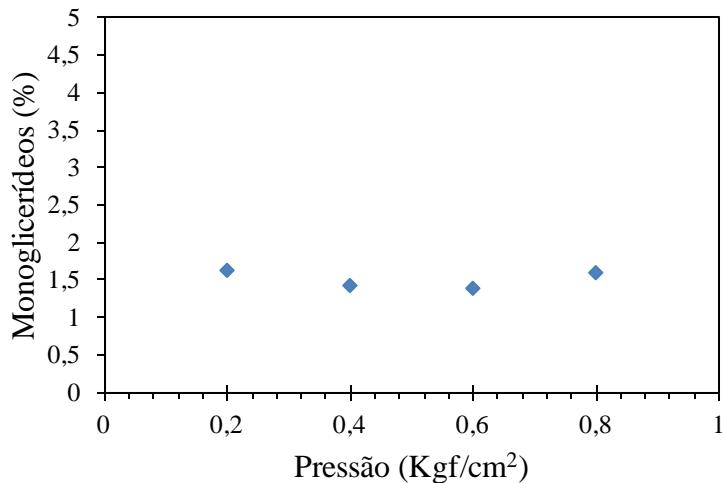
A Figura 16 mostra que em todas as pressões foram alcançados altos níveis de conversão, de modo que se verifica que não há uma variação significativa na conversão entre as pressões de operação utilizadas.

A principal razão para obtenção de altas conversões utilizando o sistema com membrana é a redução da quantidade de triglicerídeos no produto final, de modo que pode-se concluir que toda a reação já ocorreu e uma maior concentração de triglicerídeos ficou retido na membrana. A pressão transmembranar não influencia na conversão da reação em função de

que toda a reação ocorre no reator de mistura, à montante da membrana, alcançando seus valores máximos antes da etapa de purificação.

A Figura 17 apresenta a concentração de monoglicerídeos, presente no permeado, no tempo de 10 minutos, para diferentes pressões. Os monoglicerídeos aparecem em todas as corridas para todas as pressões sem variação significativa. As concentrações de diglicerídeos e triglicerídeos não foram representadas graficamente em função de que não houve valores significativos dessas moléculas na corrente do permeado. Isso ocorre devido a função da membrana em retê-los devido ao tamanho de suas moléculas, indicando que o tamanho da molécula do óleo não reagido ultrapassa 0,2 μm .

Figura 17 - Concentração de monoglicerídeos em função de diferentes pressões (kgf/cm²).



Os monoglicerídeos e diglicerídeos são produtos intermediários da reação de transesterificação e podem permanecer na fase óleo, formar micelas ou se solubilizarem no metanol na fase rica em biodiesel. Os di e triglicerídeos não são espontaneamente miscíveis no metanol ao passo que o monoglicerídeo se mistura com mais facilidade (CAO et al., 2007). Dessa maneira, espera-se que os diglicerídeos e triglicerídeos fiquem retidos na membrana e os monoglicerídeos apareçam em maior quantidade na corrente do permeado.

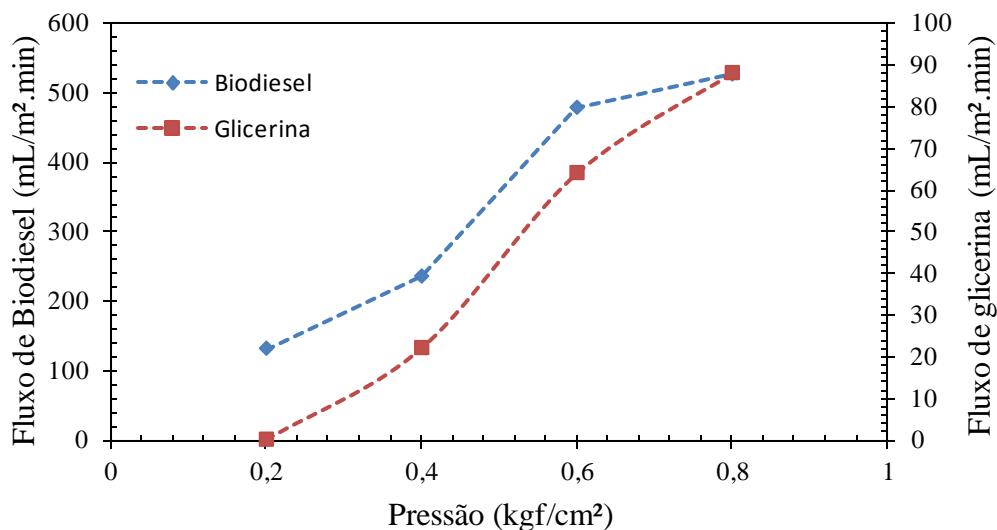
5.4.2. Análise do fluxo do permeado

Na Figura 18 é apresentado o fluxo de biodiesel e glicerina em função da pressão, onde nota-se que com o aumento da pressão transmembranar, o fluxo do permeado também aumenta. Gomes et al. (2011) também observou que ao aumentar a pressão entre a membrana,

encontra-se maior valor de fluxo permeado. Segundo Shuit et al. (2012) e Atadashi et al (2012), isso ocorre em função de uma maior força de condução aplicada para a separação. Em maiores pressões, a força matriz das moléculas é aumentada, resultando em taxas de transferências de massa mais elevadas.

Além disso, a pressão transmembranar está correlacionada com a viscosidade da mistura de reação. Com uma maior pressão, há um maior teor de glicerina presente no permeado. A solubilidade da glicerina e metanol e a solubilidade do biodiesel e metanol resulta na dissolução de glicerina no biodiesel, facilitando a passagem de glicerina pelo permeado (SALEH; DUBÉ; TREMBLAY, 2010; SHUIT et al., 2012; CAO et al., 2007). Em função disso, na pressão de 0,2 kgf/cm², não houve produção de glicerina no permeado ao passo que a medida que a pressão foi aumentando, o fluxo de glicerina no permeado também aumentou.

Figura 18 - Fluxo de biodiesel e glicerina em função da pressão de operação.



5.3. OTIMIZAÇÃO DO PONTO DE FULGOR - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Diante dos resultados da caracterização do biodiesel, novos ensaios foram realizados para que o valor do ponto de fulgor atingisse os valores recomendados pela ANP.

5.3.1. Ajustes na configuração do sistema de evaporação

Observou-se no ensaio 1 que a quantidade de calor no interior do evaporador era insuficiente para que a energia fosse mantida até a chegada ao condensador, uma vez que foi encontrado um ponto de fulgor na faixa de 25°C. Esse fato foi visualmente identificado, pois

observou-se a ocorrência da condensação do álcool na tampa do evaporador, à montante do condensador. Adicionou-se então, para garantir o isolamento do sistema de evaporação, uma manta térmica em torno do papel alumínio que cobre o evaporador, tornando-se possível observar uma util melhora no resultado do ensaio 2, porém ainda fora de especificação. Além da utilização do papel alumínio como isolante, foram acrescentados durante a avaliação uma fita térmica para que fosse possível garantir o aquecimento em todo o vaso evaporador. O ponto de fulgor encontrado para a nova configuração foi de 48°C. A partir dessas modificações, realizou-se um planejamento fatorial com a finalidade de estudar o ponto de fulgor.

5.3.2. Planejamento fatorial completo

Tendo como objetivo estudar as variáveis relevantes na evaporação do biodiesel, utilizou-se um planejamento experimental, empregando o óleo de soja, com a finalidade de verificar a influência de três variáveis independentes: tempo, variando entre 2 e 4 horas; razão molar metanol/óleo (9:1 e 6:1); e volume de evaporação do biodiesel, alternando entre 500 e 700 mL, obtendo o ponto de fulgor como resposta. A pressão transmembranar de operação empregada foi de 0,8 kgf/cm², uma vez que alcançou valores elevados de conversão. Todas as análises foram realizadas em triplicata e a partir dos dados apresentados na Tabela 11 e com auxílio do Action® foi analisado o efeito de cada parâmetro no ponto de fulgor do biodiesel.

Tabela 11 - Resultados do planejamento fatorial

Ensaios	Razão molar álcool/óleo	Tempo de evaporação (h)	Volume de evaporação (mL)	Ponto de fulgor (°C)	Desvio Padrão
1	6:1	2	500	81	1,15
2	9:1	2	500	84	2,31
3	6:1	4	500	126	3,46
4	9:1	4	500	111,3	9,02
5	6:1	2	700	96	8,72
6	9:1	2	700	33	13,28
7	6:1	4	700	151,3	7,02
8	9:1	4	700	75,3	3,18
9 (C)	7,5:1	3	600	79,6	3,51

A Tabela 12 mostra os coeficientes da primeira regressão, a estimativa dos efeitos lineares e a interação das variáveis independentes, ao nível de 90% de confiança, onde as linhas em vermelho apresentam as variáveis que são estatisticamente significativas. Ou seja, de acordo com o valor p, a variável tempo apresenta significância estatística, por possuir valores menores que 0,1.

Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) - coeficientes da primeira regressão

Fatores	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	p-valor
Razão Molar (RM)	1	2363,28125	2363,28125	15,77933	0,05792
Tempo	1	2929,95125	2929,95125	19,56291	0,04750
Volume	1	140,28125	140,28125	0,93664	0,43524
RM:Tempo	1	195,03125	195,03125	1,30220	0,37203
RM:Volume	1	1407,15125	1407,15125	9,39537	0,09199
Tempo:Volume	1	34,03125	34,03125	0,22722	0,68059
Resíduos	2	299,5413889	149,7706944		

Ainda segundo a Tabela 12, pode-se observar que a razão molar álcool/óleo (RM), também se mostra significativa, ou seja, apresenta influência sobre o ponto de fulgor. Resultados similares também foram confirmados por Baroutian et al. (2010).

Estudos realizados por Baroutian et al. (2010) apontam variáveis que refletem no resultado final da recuperação do metanol, dentre eles estão a relação tempo e a da razão molar. Assim como o autor, Silveira (2012) afirma que o ponto de fulgor depende do teor de álcool presente no biodiesel. Contudo, essa variável influencia negativamente, como pode ser observado na Tabela 13. Ou seja, a medida que se aumenta o valor da razão molar, obtém-se menores resultados do ponto de fulgor. O mesmo ocorre com os efeitos de interação entre as variáveis RM e volume.

Dessa maneira, alguns fatores podem ter influenciado na ineficiente recuperação do metanol, em alguns casos, como por exemplo, a alta razão molar álcool/óleo apresentando excesso de álcool e o tempo de evaporação insuficiente.

Tabela 13 - Coeficientes do modelo de regressão

Predictor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	p-valor
Intercepto	95,411111	3,85540	24,74739	0,000002
RM	-17,1875	4,08927	-4,20307	0,008464
Tempo	19,1375	4,08927	4,67993	0,005434
RM:Volume	-13,2625	4,08927	-3,24324	0,022877

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 14.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) - coeficientes da segunda regressão

Fatores	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	p-valor
RM	1	2363,28125	2363,28125	17,665823	0,008464
Tempo	1	2929,95125	2929,95125	21,901752	0,005434
RM:Volume	1	1407,15125	1407,15125	10,518631	0,022867
Resíduos	5	668,8851389	133,7770278		

Através do teste F, observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor $F_{calculado}$ (16,70) > $F_{tabelado}$ (3,62). Além disso, analisando a Tabela 13 para a resposta do ponto de fulgor, verifica-se também que a regressão foi altamente significativa ($p < 0,000002$). O coeficiente de determinação (R^2) fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação das respostas. Em geral, expressa-se o R^2 em termos de porcentagem, ou seja, significa quanto em porcentagem os resultados podem ser explicados pelo modelo proposto (TAVARES, 2012). O valor de R^2 obtido mostrou-se satisfatório com um valor encontrado de 90,92%, considerando que resultados excelentes apresentam valores próximos de 100%.

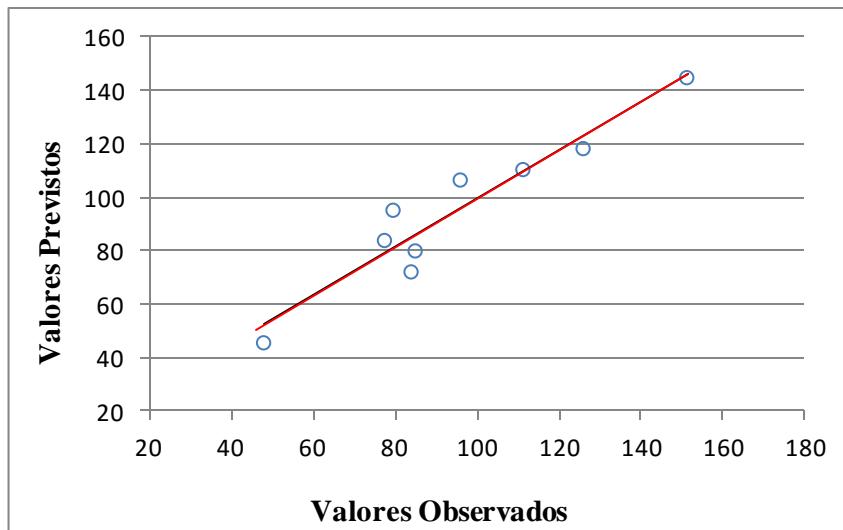
A Equação 24 descreve o ponto de fulgor previsto pelo modelo em função das variáveis, no modelo reparametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Ponto\ de\ Fulgor = 95,411 - 17,188 * RM + 19,138 * Tempo - 13,263 * RM * Volume \quad (24)$$

Na Figura 19 é mostrada a relação dos valores previstos pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente. Esse gráfico é um reflexo do valor de R^2 , que se mostrou

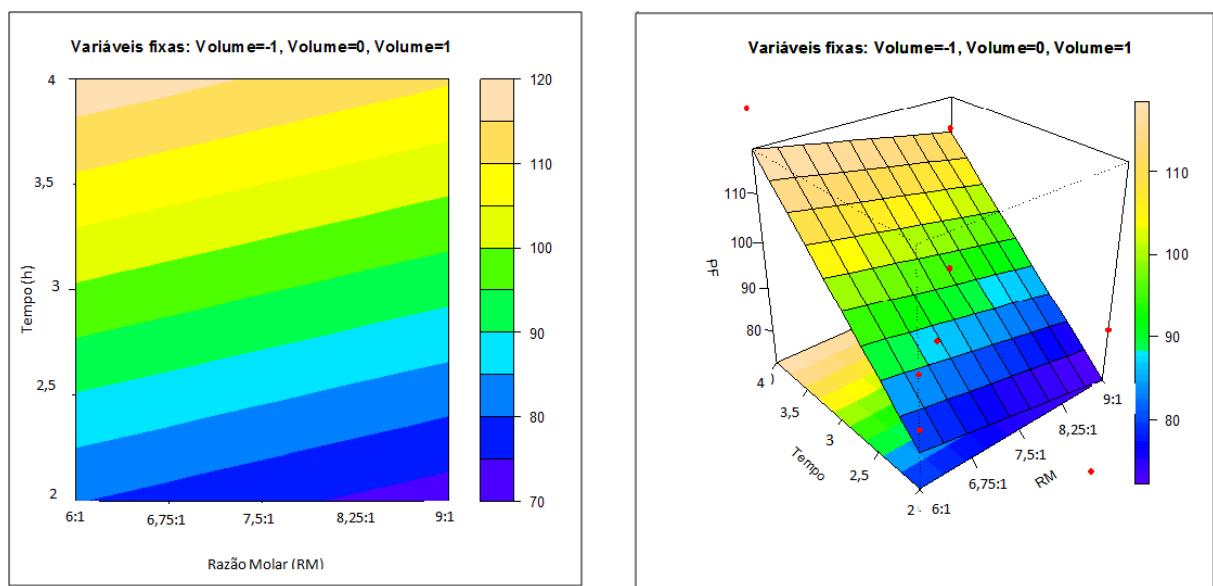
satisfatório com um valor encontrado de 90,92%. A reta representa a equação $y = x$, ou seja, quanto mais próximo da reta o ponto estiver, mais próximos estão os valores previstos dos experimentais. Observou-se que os pontos ficaram bem próximos da reta.

Figura 19 - Relação entre os valores previstos e observados



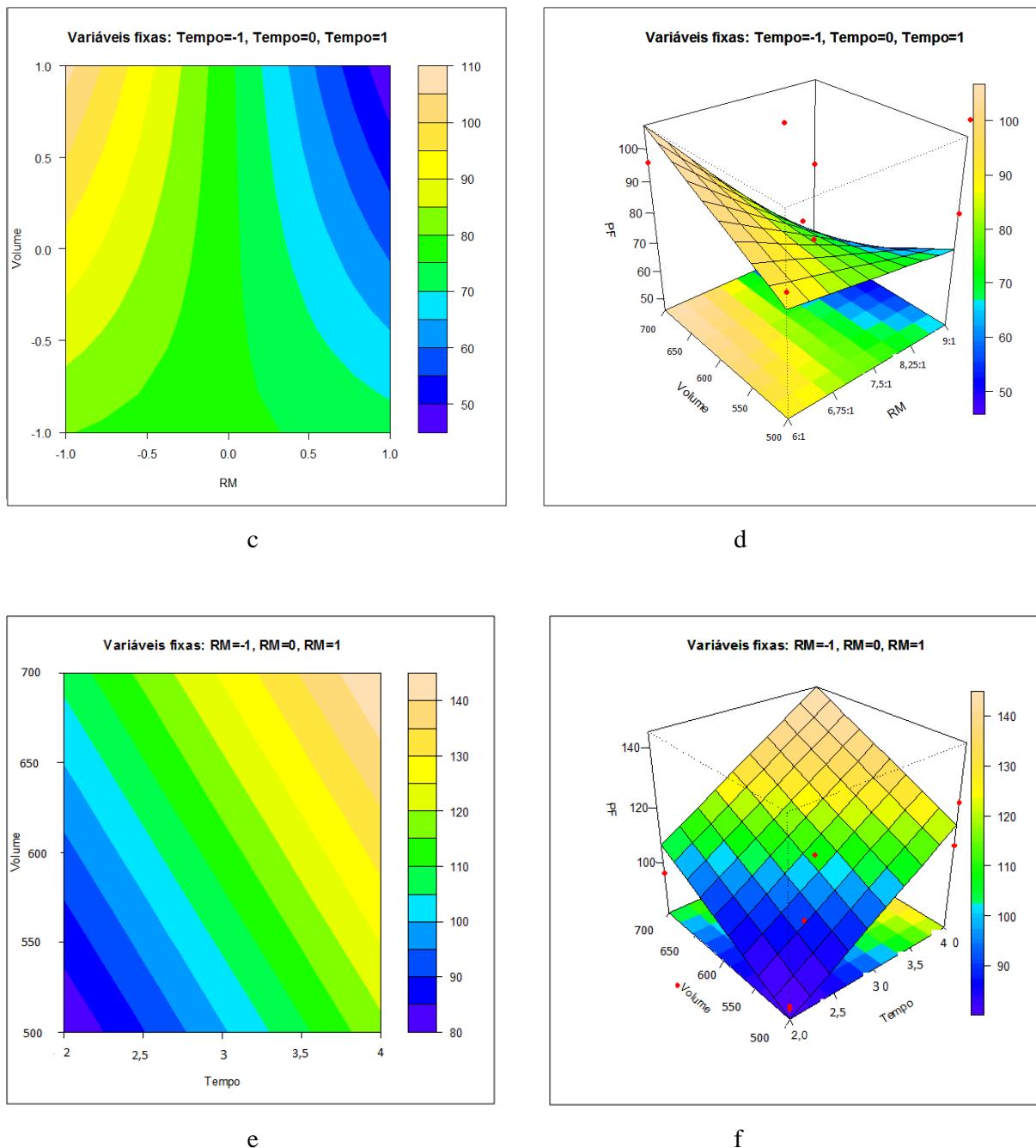
As superfícies de resposta e as curvas de contorno que definem as condições mais adequadas que maximizam o ponto de fulgor estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Variação do ponto de fulgor em função: (a) do tempo e da razão molar (RM) para curvas de contorno; (b) e superfície de resposta (3D); (c) do volume e da razão molar (RM) para curvas de contorno (d) e superfície de resposta (3D); (e) do volume e do tempo para curvas de contorno e (f) superfície de resposta (3D).



a

b



A combinação do efeito do tempo e razão molar é mostrado na Figura 18(a) e (b). De acordo com a regressão realizada, o efeito tempo- RM não tem significância estatística, porém as duas variáveis isoladas podem ser consideradas significantes. As curvas mostram que o ponto de fulgor é satisfatório para a faixa de razão molar analisada (6:1 a 9:1), desde que o tempo de evaporação esteja acima do ponto central, ou seja, 3 horas.

A Figura 18(c) e (d) ilustra a interação entre o volume e a RM. O efeito das duas variáveis são consideradas estatisticamente significantes. Para alcançar resultados do ponto de

fulgor maiores que 100 °C, deve-se utilizar baixas razões molares (em torno de 6:1) e quantidade elevada de volume (em torno de 700 mL).

A manipulação simultânea do volume e tempo não possui significância estatística e pode ser observada na Figura 18(e) e (f). Conclui-se a partir das curvas de contorno, que com tempo de evaporação maior que 3 horas, a variação de volume, entre 500 e 700 mL, é irrelevante. Ou seja, para que o ponto de fulgor obtenha resultados aceitáveis, é possível trabalhar com qualquer quantidade de volume, dentro da faixa estudada, a ser evaporado, desde que o tempo de evaporação seja maior que 3 horas.

Sendo assim, pode-se considerar que os parâmetros favoráveis para a recuperação do metanol foram nos ensaios 3, 4 e 7. Ou seja, nas condições de razão molar 6:1, 4 horas e 500mL de evaporação; 9:1, 4 horas e 500mL; 6:1, 4 horas e 700 mL, respectivamente. No entanto, não é possível considerar apenas os valores do ponto de fulgor de forma isolada para avaliar e garantir a validade do sistema de produção de biodiesel estudado. Dessa forma, foram realizadas outras caracterizações do biodiesel para essas condições de evaporação.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A determinação da qualidade do combustível é um aspecto de grande importância para a comercialização do biodiesel e deve ser avaliada através da caracterização físico-química e demais propriedades que são especificadas através das legislações determinadas pela ANP. Assim, com os ensaios do biodiesel que tiveram os valores do ponto de fulgor dentro dos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo Gás e Biocombustíveis, foram obtidos os resultados da caracterização do combustível analisando o índice de acidez da amostra, teor de éster, glicerina livre, glicerina total, mono, di e triglicerídeos, umidade, ponto de entupimento, massa específica e viscosidade. Os resultados estão indicados na Tabela 15.

Tabela 15 - Caracterização físico-química do biodiesel de soja

Análises	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 7	ANP
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	0,6	0,6	0,7	$\leq 0,5$
Teor de éster (%)	89,1	95,6	77,9	$\geq 96,5$
Glicerina livre (%)	0,12	0,017	0,179	$\leq 0,02$
Glicerina total (%)	0,545	0,186	0,179	$\leq 0,25$
Mono glicerídeos (%)	1,199	0,602	1,414	$\leq 0,7$
Diglicerídeos (%)	0,564	0,085	0,689	$\leq 0,2$
Triglicerídeos (%)	0,298	ND	0,284	$\leq 0,2$
Ponto de fulgor (°C)	126	111	151	≥ 100
Umidade (mg/kg)	350	1023	522	≤ 200
Ponto de entupimento (°C)	-4	-4	-4	≤ 9
Massa específica à 20°C (kg/m ³)	899	883	883	850-900
Viscosidade (mm ² /s)	7,6	5,7	5,9	3 - 6

*ND - Não foram detectados traços de triglicerídeos no biodiesel

Como pode-se observar, através da comparação das Tabelas 15 e 7, as viscosidades dos biodiesel são inferiores à da matéria-prima que deu origem a este (30,1 mm²/s para o óleo de soja). Segundo Zheng et al. (2006), essa diminuição é um fator positivo, uma vez que altos valores podem gerar problemas como desgaste nas partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento de bomba de combustível e atomização incorreta da câmara. Essa significativa diminuição se dá pelo fato da cadeia dos ésteres ser menor do que a dos triglicerídeos. Essa propriedade funciona como indicativo de que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente, uma vez que a mudança dos valores foi expressiva. No entanto, apenas o ensaio 4 e 7 se enquadram nos padrões estabelecidos pela ANP.

Em relação ao índice de acidez, todos os ensaios apresentaram um valor ligeiramente acima do exigido, onde Santos (2010) considera que haja uma possível existência dos ácidos graxos livres que permaneceu após o processo de transesterificação.

Para o teor de umidade, as amostras não alcançaram as novas exigências propostas pela ANP. Como o sistema de produção de biodiesel estudado não trabalha com lavagem de água, a justificativa para altos valores de umidade se deve a inadequadas maneiras de armazenamento e manuseio das amostras, uma vez que o biodiesel expira atenção, por ser

higroscópio, ou seja, possui afinidade com vapor d'água. Além disso, o metanol utilizado para a transesterificação, apesar de ser anidro, apresenta teor de umidade (em torno de 1%) e em função da temperatura de evaporação não ter passado dos 100°C, a água presente no biodiesel não foi eliminada. Dessa forma, essa análise deve ser a primeira a ser realizada, evitando que a amostra absorva mais umidade do ambiente, visto que as amostras são armazenadas em temperaturas mais baixas. A literatura aponta que a presença de água em excesso no combustível pode provocar corrosão nos motores que o utilizam, além de favorecer o crescimento de micro-organismos.

A determinação de ésteres metílicos é de fundamental importância, pois através desta, verifica-se a conversão ocorrida dos ácidos carboxílicos presentes na matéria-prima para os ésteres metílicos. De acordo com o regulamento da ANP, o teor de éster do biodiesel deve ser maior ou igual a 96,5%. Assim, pode ser considerado que apenas o ensaio 4 alcançou o limite próximo.

Na análise de glicerina foi possível comprovar a eficiência quanto à purificação dos biodieselis apenas no ensaio 4, uma vez que os resultados obtidos atendem à legislação que estabelece uma tolerância de no máximo 0,02% de glicerina livre no biodiesel e 0,25% de glicerina total. Gonçalves Filho (2007) indica que os valores da glicerina livre no biodiesel está na faixa de 0,14% a 0,19%, apesar da ANP estabelecer valores mais reduzidos. A glicerina livre tende a se depositar com o tempo no fundo dos tanques de armazenamento de combustível por possuir uma baixa solubilidade em ésteres metílicos ou etílicos. Além disso, por apresentar uma afinidade elevada com monoglicerídeos residuais, a tendência é ocorrer uma concentração destes contaminantes indesejados e alterar as propriedades físico-químicas do biodiesel.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

Como o ensaio 4, realizado para a produção de biodiesel com óleo de soja, apresentou resultados mais favoráveis em relação às normas estabelecidas pela ANP, os mesmos parâmetros foram utilizados para a produção de biodiesel com o óleo de pinhão manso. Ou seja, o tempo de evaporação ocorreu por 4 horas, 500 mL do produto foi colocado para evaporar numa razão molar álcool/óleo de 9:1. As caracterizações físicas e químicas do biodiesel de pinhão manso foram realizadas para definir se o produto está dentro das especificações aceitas para a sua comercialização e uso e os resultados são encontrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Caracterização físico-química do biodiesel de pinhão manso

Análises	Ensaio 1	Desvio Padrão	Ensaio 2	Desvio Padrão	ANP
Teor de acidez (mg KOH/g de amostra)	0,28	0,01	0,21	0,02	$\leq 0,5$
Teor de éster (%)	78,4	-	72,1	-	$\geq 96,5$
Glicerina livre (%)	0,198	-	1,396	-	$\leq 0,02$
Glicerina total (%)	0,485	-	1,822	-	$\leq 0,25$
Monoglicerídeos (%)	1,066	-	1,414	-	$\leq 0,7$
Diglicerídeos (%)	0,037	-	0,403	-	$\leq 0,2$
Triglicerídeos (%)	0,049	-	ND	-	$\leq 0,2$
Ponto de fulgor (°C)	158,6	0,88	178	-	≥ 100
Umidade (mg/kg)	385	6,89	655	6,89	≤ 200
Ponto de entupimento (°C)	-0,5	0,5	4	1	≤ 19
Massa específica à 20°C (kg/m³)	855	-	883	-	850-900
Viscosidade (mm²/s)	3,7	-	3,6	-	3 - 6

*ND - Não foi detectado traços de triglicerídeos no biodiesel

Analizando os resultados do biodiesel de pinhão manso, nota-se que a parametrização do ponto de fulgor foi realizada com sucesso. No entanto, os valores de conversão apresentam aquém das especificações determinadas pela ANP. Entende-se então, que 40 minutos de reação não são suficientes para que a transesterificação ocorra e alcance valores máximos de teor de éster. O que reflete nos resultados dos teores de glicerina livre, glicerina total, mono e di fora da especificação. Para os triglicerídeos, os resultados apresentaram-se dentro da especificação, uma vez que a membrana possui o papel de reter as moléculas de maiores tamanhos. Dessa maneira, se faz necessário um estudo cinético da produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso para avaliar a influência do tempo de reação nas condições de processo e assim garantir que haja a conversão em metil éster.

O teor de umidade, apesar de continuar fora das especificações estabelecidas pela ANP, houve uma melhora significativa nos seus valores quando comparado ao ensaio nas mesmas condições com óleo de soja (ensaio 4). Silitonga et al. (2011), Becker e Makkar (2008) também encontraram altos valores de umidade, na faixa de 480-590 ppm para o biodiesel produzido a partir do pinhão manso. Para o valor de acidez, em ambos os ensaios, foram encontrados resultados que atendem à norma de comercialização. Rashid et al. (2010) e Silitonga et al. (2011) obtiveram valores de acidez para biodiesel metílico, utilizando o pinhão

manso como matéria-prima, na faixa de 0,24-0,27 mg KOH/g de amostra. Os resultados de massa específica, importante propriedade do biodiesel, estão especificados conforme às normas da ANP. Autores que desenvolvem pesquisas na área de produção de biodiesel com óleo de pinhão manso relatam que a faixa encontrada para a massa específica varia entre 880-884,2 kg/m³ [BECKER; MAKKAR (2008); CHHETRI et al. (2008); EJILAH et al. (2010); PARAWIRA (2010); RASHID et al. (2010); WANG et al. (2011)].

Os valores do ponto de entupimento de filtro a frio também apresentaram resultados satisfatórios e dentro da especificação estabelecida pela ANP. Isso ocorreu em função da composição do biodiesel, uma vez que ésteres graxos saturados tendem a formar cristais a temperaturas mais baixas, o que geralmente é encontrado em maior quantidade no biodiesel de origem animal.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos através das análises realizadas com os parâmetros que envolvem a produção biodiesel, pode-se inferir que os resultados de caracterização do óleo de soja e pinhão manso foram considerados aceitáveis, com exceção do índice de acidez deste último, que encontrou-se muito acima de 1 mg de KOH/ g amostra. Este resultado apontou para uma necessidade de neutralização do óleo de pinhão manso para que possa ser utilizado na produção de biodiesel.

O biodiesel obtido a partir de resultados preliminares com óleo de soja utilizando o sistema de membrana para separação/purificação foi caracterizado e as análises referentes ao ponto de fulgor foi o que mais mostrou discrepância com as especificações estabelecidas pela ANP. Diante disto, foi elaborado um planejamento experimental 2^3 com o objetivo de estudar mais detalhadamente as variáveis visando encontrar melhores resultados do ponto de fulgor e obter valores estatisticamente confiáveis. Concluiu-se então que, para um nível de confiança de 90%, o tempo, a razão molar e a interação do volume com a razão molar são parâmetros estatisticamente significativos de modo que influenciam em altos resultados do ponto de fulgor.

Para a análise da pressão transmembranar, a conversão da reação foi analisada e constatou-se que a variação da pressão transmembranar no intervalo entre 0,2 a 0,8 kgf/cm² não tem influência na qualidade do biodiesel produzido. Foram verificadas as concentrações de mono, di e triglicerídeos, e notou-se os triglicerídeos e diglicerídeos ficaram retidos na membrana obtendo altos resultados de conversão, independente da pressão transmembranar. Além disso, percebeu-se que pressões elevadas (0,8 kgf/cm²) implicam num maior fluxo do permeado e consequentemente uma maior quantidade de glicerina produzida. Desta forma, em função da glicerina ser considerada um subproduto e por isso, indesejável, uma possibilidade é trabalhar com um sistema de separação por membranas ligadas em série, de maneira que a primeira membrana operasse com altas pressões elevando o fluxo do permeado e a segunda operando com baixas pressões, separando o biodiesel da glicerina.

Estudado os parâmetros do sistema reacional como um todo, foi produzido o biodiesel utilizando óleo de pinhão manso como matéria-prima. Observou-se que o ponto de fulgor encontrou-se dentro dos limites estabelecidos pela norma, assim como vários dos parâmetros avaliados, tais como o índice de acidez, triglicerídeos, ponto de entupimento, viscosidade e massa específica. Notou-se, no entanto, que os valores de conversão não alcançaram as especificações estabelecidas pela ANP, concluindo-se que o tempo da reação de

transesterificação não foi suficiente para uma eficiente produção de ésteres metílicos. Dessa maneira, sugere-se um teste cinético no sistema reacional, com a oleaginosa, para que seja possível encontrar os parâmetros ideais visando alcançar melhores resultados de conversão em ésteres.

REFERÊNCIAS

AGEITEC. **Soja**. Disponível em:
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/Abertura.html>. Acesso em: 9 de março de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DA VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. RDC N°482, de 23/09/1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br> Acesso em: Março de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014**. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-202014.xml. Acesso em: 10 de março de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Lei nº 11.097, de 13.1.2005 - DOU 14.1.2005**. Disponível em:<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-202005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-202005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acesso em: 12 de julho de 2015.

ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, e m presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2012. 213f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, 2012.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY - AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**, 5th ed., Champaign: AOCS, 1999.

ANDRADE, S. S. L. **Avaliação da Produção de Biodiesel em Reator de Membrana**. 2013. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

ARAÚJO, F. D. S., MOURA, C. V. R., CHAVES, M. H. **Caracterização do óleo e biodiesel de pinhão-manso (*Jatropha Curcas L.*)**. Departamento de Química. Universidade Federal do Piauí, Piauí, 2007.

ARAÚJO, L. G., SOUSA, K. C. I. **Pinhão Manso para produção de Biodiesel**. *Revista Anhanguera*, v. 9, p. 95- 119, 2008.

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

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

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. **Membrane biodiesel production and refining technology: a critical review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.5051-5062, 2011.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. **Balanço Energético Nacional.** Disponível em:<https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. **Methanol recovery during transesterification of palm oil in a TiO_2/Al_2O_3 membrane reactor: Experimental study and neural network modeling.** *Separation and Purification Technology*, v.76, p.50-63, 2010.

BECKER, K.; MAKKAR, H.P.S. **Jatropha curcas: a potencial source for tomorrow's oil and biodiesel.** *Lipid technology*, v.20, p.104-107, 2008.

BENEVIDES, M. S. L. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir das oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea.** 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Tecnologia. Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Angicos, 2011.

Biodieselbr.com. **Etanol x Metanol.** Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/etanol-metanol.htm>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2014.

BOOG, J. H. F.; SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; TUBINO, M. **Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point.** *Fuel*, v. 90, p. 905-907, 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim mensal de energia.** 2015. 2 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis.** 95 ed. 2016. 20 p.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias.** 2008. 150 f. Tese (Doutorado) - Departamento de química. Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2008.

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.** *American Chemical Society*, v. 46, p.52-58, 2007.

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

CHHETRI, A.B.; TANGO, M. S.; BUDGE, S. M.; WATTS, K. C.; ISLAM, M. R. **Non-edible plant oils as new sources for biodiesel production.** *International Journal of Molecular Sciences*, v.9, p.169-180, 2008.

CHONG, M. F.; CHEN, J.; OH, P. P.; CHEN, Z. **Modeling Analysis of Membrane Reactor for Biodiesel Production.** *Aiche Journal*, v.59, n.1, p.258-271, 2013.

CHOUHAN, A.P.S.; SARMA, A.K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.4378-4399, 2011.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, 2008.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*).** 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2006.

DEROUSSEL , P.; KHAKHAR, D.V.; OTTINO, J.M. **Mixing of viscous immiscible liquids. Part 1: computational models for strong - weak and continuous systems.** *Chemical Engineering Science*, v.56, p.5511-5529, 2001.

DHAR, B. R.; KIRTANIA, K. **Excess methanol recovery in biodiesel production process using a distillation column: a simulation study.** *Chemical Engineering Research Bulletin*, v. 13, p.55-60, 2009.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. **Lei nº 13.033.** Disponível em:
<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=3&data=25/09/2014> Acesso em: 12 de julho de 2015.

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Ciências Térmicas. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2010.

EJILAH, I.R.; ASERE, A. A.; ADISA, A. B.; EJILA, A. **The effect of diesel fuel-Jatropha curcas oil methyl ester blend on the performance of a variable speed compression ignition engine.** *Australian Journal of Agricultural Engineering*, v.1, p.80-85, 2010.

EMBRAPA. **Soja em números.** Disponível em:
<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos> Acesso em 9 de março de 2015.

FERREIRA, W.L.; BATISTA, G.T.; CASTRO, C. M.; DEVIDE, A. C. P. **Biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) em países emergentes: alternativa para o desenvolvimento regional.** *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional*, v.9, n.1, 2011.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** *JA OCS*, v.63, n.10, p.1375-1380, 1986.

GALLINA, A. L.; RODRIGUES, P. R. P.; BANCZEK, E. P.; FOLQUENIN, E. K. F.; BORGES, C. P. F.; CUNHA, M. T. **Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel.** *Revista de Ciências Exatas e Naturais*, v.13, n2, p.211-226, 2012.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona.** 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2007.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através da catálise enzimática em líquido iônico.** 2009. 68f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, 2009.

GOMES, M.C.S.; FERREIRA, M. Z.; TONELLI, V. P.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D. **Aplicação de microfiltração com membranas cerâmicas no processo de separação de biodiesel e glicerina.** *Acta Scientiarum Technology*, v.33, n.4, p.415-419, 2011.

GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D. **Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes.** *Journal of Membrane Science*, v.352, p.271-276, 2010.

GONÇALVES FILHO, L. C. **Determinação de glicerina livre e total em biodiesel por eletroforese capilar.** 2007. 56 f. Graduação - Centro de Ciências Químicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2007.

GUZATTO, R. **Otimização da metodologia TDSP para produção de biodiesel e projeto de planta piloto.** 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. - UFRS, Porto Alegre, 2011.

HAERTEL, P. L. **Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona.** 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Química Tecnológica e ambiental. Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, 2009.

HOUFANG L.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. **Production of biodiesel from *Jatropha Curcas* L. oil.** *Computers and chemical engeneering*, v.33, p.1091-1096, 2009.

HUERGA, I. R.; ZANUTTINI, M. S.; GROSS, M. S.; QUERINI, C. A. **Biodiesel production from *Jatropha Curcas*: ingrated process optimization.** *Energy conversion and Management*, v.80, p.1-9, 2014.

JAIN, S.; SHARMA, M.P. **Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil.** *Bioresource Technlogy*, v.101, p.7701-7706, 2010.

KOH, M.Y.; GHAZI, T.I.M. **A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.2240-2251, 2011.

LA VIOLA, B.G. **Disponibilidade de matérias primas e oportunidades de diversificação da matriz energética do biodiesel.** In: Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel, 2015, Brasília. *Anais...* Brasília, 2015.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** *Química Nova*, v.32, p.1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNANKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. **Synthesis of biodiesel via Acid catalysis.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p.5353-5363, 2005.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** 1a ed. Paraná: Editoração Helvio Borini Zemuner; 2001. 40p.

MARTINS, L. S. P.; VASCONCELOS, A. F. F.; MARTINS, K. C. R.; FERREIRA, P. S.; SOUSA, R. X. **Degomagem do óleo de pinhão manso obtido por prensa pistão cilindro com acionamento hidráulico.** In: Congresso Brasileiro de Química, 51., 2011, São Luís. Anais...São Luís, 2011.

MARTINS, R.; FAVARETO, A. **Biodiesel de pinhão-manso.** In: Sociedade Brasileira de economia, administração e sociologia rural, 48., 2010, Campo Grande. Anais...Campo Grande, 2010.

MARZULLO, R. C. M. **Análise de ecoeficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel.** Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química. Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2007.

MEDEIROS, M. Á. O. **Avaliação do ponto de névoa, fluidez e entupimento do óleo diesel combustível.** 2004. 70 f. Monografia - Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos - PRH 14/ANP. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2004.

MELHORANÇA FILHO, A.L.; PEREIRA, M.R.R.; SILVA, J.I.C da. **Potencialidade energética em extractores e tempos de extração do óleo de pinhão-manso (*Jatropha Curcas* L.) e em soxletter.** *Bioscience Journal*, v.26, n.2, p.226-230, 2010.

MELO, J.C.; BRANDER JR, W.; CAMPOS, R. J. A.; PACHECO, J. G. A.; SCHULERB, A. R. P.; STRAGEVITCHA, L. **Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel.** Departamento de engenharia química. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2005.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel.** 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, 2010.

MENEGUETTI, S.M.P., MENEGUETTI, M.R., BRITO, Y.C. **A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel.** *Revista Virtual de Química*, v.5, n.1, p. 63-73, 2013.

MIERCZYNSKI, P.; CIESIELSKI, R.; KEDZIORA, A.; SHTYRA, O.; KUBICKI, J.; ALBINSKA, J.; MANIECKI, T. **Biodiesel production on MgO, CaO, SrO and BaO Oxides Supported on (SrO)(Al₂O₃) Mixed Oxide.** *Springer science*, v.145, p.1196-1205, 2015.

MONTANÉ, D.; BOLSHAK, E.; ABELLÓ. **Thermodynamic analysis of fuel processors based on catalytic-wall reactors and membrane systems for ethanol steam reforming.** *Chemical Engineering Journal*, v.175, p.519-533, 2011.

MONTEIRO, J. M. G. **Plantio de oleaginosas por agricultores familiares do semi-árido nordestino para produção de biodiesel como uma estratégia de mitigação e adaptação às mudanças climáticas.** 2007. 315 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: avaliação das propriedades e testes de consumo em motor a diesel.** 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, 2008.

MORAIS, F. R.; LOPES, C. S.; LIMA NETO, E. G.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. **Influência da temperatura e da razão molar na produção contínua de biodiesel.** *Scientia Plena*, v.9, n. 10, p. 1-8, 2013.

MYTHILI, R.; VENKATACHALAM, P.; SUBRAMANIAM, P.; UMA, D. **Recovery of sides streams in biodiesel production process.** *Fuel*, v.117, p.103-108, 2014.

NAKPONG, P.; WOOTTHIKANOJJHAN, S. **Optimization of biodiesel production from *Jatropha Curcas L.* oil via alkali-catalyzed methanolysis.** *Journal of Sustainable Energy & Environment*, p.1105-1109, 2010.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. **Kinetics of transesterification of soybean oil.** *JA OCS*, v.74, n.11, p.1457-1463, 1997.

OMOTOSO, M.A.; AKINSANOYE, O.A. **A review of biodiesel generation from non edible seed oils crop using non conventional heterogeneous catalysts.** *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, v.6, p.1-12, 2015.

PARAIZO, A. H. S. **Estudo da influência da adição de etanol e/ou metanol ao biodiesel associado a ferramentas quimiométricas.** 2012. 116. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química. Universidade Federal da Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2012

PARAWIRA, W. **Biodiesel production from *Jatropha curcas*: a review.** *Scientific Research and Essays*, v.5, p.1796-1808, 2010.

PIETRE, M. K. **Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos.** 2006. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em ciências naturais. Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos de Goyatacazes, 2006.

PORTAL ACTION. **Portal Action.** Disponível em:< <http://www.portalaction.com.br/>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2016.

PORTAL BRASIL. **Oleaginosas brasileiras variadas podem gerar biodiesel.** Disponível em:<<http://www.brasil.gov.br/ciencia-e-tecnologia/2010/10/oleaginosas-brasileiras-variadas-podem-gerar-biodiesel>>. Acesso em: 12 de julho de 2015.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Disponível em:<<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

RAMIRO, C. A. F. Produção e caracterização do biodiesel: estudo e comportamento de antioxidantes. 2013. 61 f. Monografia (Graduação) - Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis. Universidade Federal do Paraná - UFPR, Palotina, 2013.

RANGEL, M. C. Membranas inorgânicas e reatores catalíticos. *Química Nova*, v.20, n.5, p.486-492, 1997.

RASHID, U.; ANWAR, F.; JAMIL, A.; BHATTI, H. *Jatropha curcas* seed oil as a viable source for biodiesel. *Pakistan Journal Botany*, v.42, p. 575-582, 2010.

Resenha Energética Brasileira. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha+Energ%C3%A9tica+-+Brasil+2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

RIBEIRO, R. A.; QUEIROZ, M. G. M. N.; ALVES, V. L.; PRATA, E. R. B. A.; BARBOSA, E. S.; SANTOS, E. M.; MOTA, B. S. N. Efeitos do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha Curcas L.* (Pinhão Manso). *Revista Brasileira Oleaginosa Fibrosa*, v.14, n.1, p.1-7, 2010.

RODRIGUES, M.I.; LEMMA, A.F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 2^a ed. Campinas: Cárita Editora, 2009.

ROY, P. K.; DATTA, S.; NANDI, S.; BASIR, F. Effect of mass transfer kinetics for maximum production of biodiesel from *Jatropha Curcas* oil: A mathematical approach. *Fuel*, v.134, p.39-44, 2014.

SALEH, J., DUBÉ, M.A., TREMBLAY, A.Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. *Fuel Processing Technology*, v.92, p.1305-1310, 2011.

SALEH, J.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A.Y. Effect of Soap, Methanol, and Water on Glycerol Particle in Biodiesel Purification. *Energy Fuels*, v.24, p.6179-6186, 2010.

SÁNCHEZ, B.S.; BENITEZ, B.; QUERINI, C.A.; MENDOW, G. Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, v.131, p.29-35, 2015.

SÁNCHEZ, M.; BERGAMIN, E.P.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. A comparative study of the production of esters from *Jatropha* oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. *Fuel*, v.143, p.183-188, 2015a.

SANTOS, A. G. D. Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. 2010. 185 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2010.

SBERA. Produção de biodiesel usou menos de 5% da capacidade instalada em 2015.
Disponível em: < <http://sbera.org.br/pt/2016/01/producao-de-biodiesel-usou-menos-de-5-da-capacidade-instalada-em-2015/>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2016.

SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process.
Desalination, v.250, p.1070-1072, 2009.

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.

SILITONGA, A. S.; ATABANI, A.E.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; MEKHIELF, S. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p.3733-3756, 2011.

SILITONGA, A.S.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; ONG, H. C.; ATABANI, A. E.; CHONG, W. T. A global comparative review of biodiesel production from *Jatropha Curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: study of physical and chemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.24, p.514-533, 2013.

SILVA, N. L. Produção de Biodiesel: Processo e caracterizações. 2010. 201 f. Tese (Doutorado) – Desenvolvimento de processos químicos. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2010.

SILVEIRA, E. L. C. Desenvolvimento de novas propostas para análise de biodiesel e estudo da relação entre ponto de fulgor e o teor de álcool residual. 2012. 218 f. Tese (Doutorado) - Ciências. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2012.

SQUISSATO, A. L.; FERNANDES, M. O.; SERQUEIRA, D. S.; FERNANDES, D. M.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; BORGES, W. N. Utilização de um processo em duas etapas para a produção de biodiesel do óleo bruto de pinhão-manso. In: Congresso Internacional de Bioenergia, 7., 2012, São Paulo. Anais...São Paulo, 2012.

TAKETA, T. B.; FERREIRA, M. Z.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C. Produção de biodiesel por transesterificação etílica de óleos vegetais e sua separação e purificação por membranas cerâmicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8., 2009, Uberlândia. Anais...Uberlândia, 2009.

TAPANES, N. C. O. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha Curcas Lin*): Estudo teórico e experimental. 2008. 219 f. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2008.

TAVARES, D. C. Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, fritura e sebo bovino na produção de biodiesel. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica, 2012.

THEAM, K. L.; ISLAM, A.; CHOO, Y. M.; TAUFIQ-YAP, Y. H. **Biodiesel from low cost palm stearin using metal doped methoxide solid catalyst.** *Industrial Crops and Products*, v.76, p.281-289, 2015.

TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; VILLELA, F. A. **Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel.** *Abrates*, v. 19, p. 30- 38, 2008.

VELJKOVIC, V.B.; BANKOVIC-ILIC, I.B.; STAMENKOVIC, O.S. **Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p.500-516, 2015.

VIEIRA, F. B. **Produção e caracterização de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso, por esterificação seguida de transesterificação.** 2012. Monografia (Graduação) - Graduação em Engenharia Sanitária. Centro Universitário de Formiga, Formiga, 2012.

WANG, R.; HANNA, M. A.; ZHOU, W.; BHADURI, P. S.; CHEN, Q.; SONG, B.; YANG, B. **Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris L.*, *Sapium sebiferum L.* and *Jatropha curcas L.*** *Bioresource Technology*, v.102, p.219-224, 2011.

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

ZUMACH, F. C.; SIMONELLI, G.; STINGUEL, L.; MOTTA, V. C. N. **Estudo da neutralização do óleo de pinhão manso para produção de biodiesel.** *Enciclopédia Biosfera*, v. 9, p. 3089- 3097, 2013.

ZUNIGA, A. D. G.; PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X.; TELIS-ROMERO, J. **Revisão: Propriedades Físico-Químicas do biodiesel.** *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, v. 21, p. 55-72, 2011.