



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

PRODUÇÃO DE BIODIESEL: PROCESSO E CARACTERIZAÇÕES

Nívea de Lima da Silva

Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Julho de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38p Silva, Nivea de Lima da
Produção de biodiesel: processo e caracterizações /
Nivea de Lima da Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Etanolise. 3. Transesterificação. 4.
Glicerina. 5. Destilação. I. Maciel, Maria Regina Wolf.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Biodiesel production: process and characterization

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Ethanolysis, Transesterification, Glycerol,
Distillation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

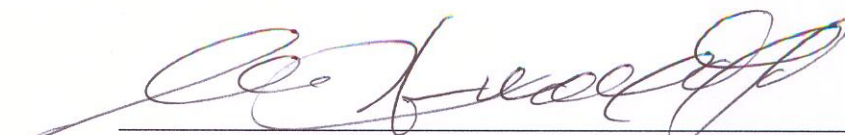
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Carlos Eduardo Vaz Rossell, Daniel Ibraim Atala, José Roberto
Guimarães, César Benedito Batistella

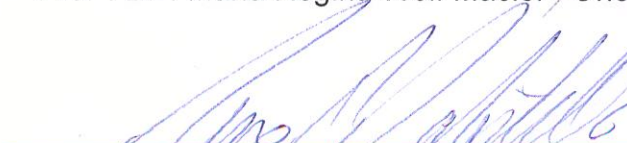
Data da defesa: 05/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Nívea de Lima da Silva e aprovada em 05 de Julho de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



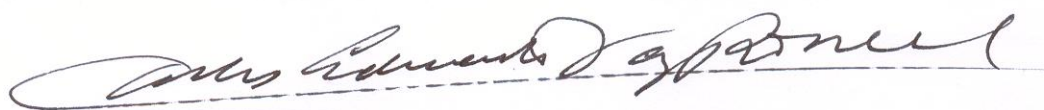
Profª. Drª. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora



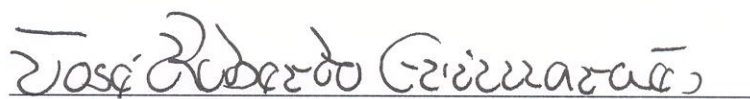
Prof. Dr. César Benedito Batistella



Prof. Dr. Daniel Ibraim Pires Atala



Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossel



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive, appearing to read 'Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel'.

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

FEQ / UNICAMP

AGRADECIMENTOS

A Deus...

A minha família pelo carinho, confiança, encorajamento e compreensão.

A professora Maria Regina Wolf Maciel pela orientação e apoio em todos os momentos.

Ao Dr. César Benedito Batistella por todo apoio fornecido para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor Rubens Maciel Filho pelo incentivo.

A Capes e ao CNPQ pelos financiamentos que permitiram o desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do LDPS / LOPCA pela constante amizade.

Aos professores e funcionários da UNICAMP que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

O biodiesel (ésteres) é um combustível que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleo de origem microbiana (algas, fungos e bactérias). As matérias-primas são convertidas em biodiesel por meio de uma reação química envolvendo álcool e catalisador. Esta reação é chamada de transesterificação ou etanólise, caso o álcool for o etanol. Neste trabalho, foi realizada a produção de biodiesel utilizando os seguintes sistemas: reator em batelada, processo de destilação reativa e reator de alta rotação. A produção e caracterização dos biocombustíveis provenientes de diferentes matérias primas foram realizadas e alternativas para o uso do subproduto da produção do biodiesel (glicerina) também foram apresentadas. Inicialmente, foi realizado um estudo comparativo das propriedades do biodiesel proveniente de óleos de soja bruto, de mamona, de palma, gordura animal, resíduos de óleo de fritura e de óleo de coco. Nesse estudo, foi verificado que algumas propriedades do biodiesel são influenciadas pela matéria-prima utilizada. Na segunda etapa, os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do resíduo de fritura e do óleo de mamona foram determinados. Na terceira etapa, a influência da variável do processo de transesterificação de óleo de mamona foi investigada. A massa molar do óleo de mamona foi determinada por meio da osmometria de pressão de vapor. Essa técnica apresentou bons resultados e pode ser utilizada em substituição à cromatografia gasosa, com menor custo. Na quarta etapa, a influência das variáveis de processo na produção de biodiesel utilizando uma coluna de destilação reativa foi investigada. Esse sistema integra as etapas de reação e separação em um único equipamento. O melhor resultado obtido foi conversão em éster etílico de 98,14 %m/m após 6 minutos de reação. Na quinta etapa, uma alternativa para a redução da viscosidade do biodiesel de óleo de mamona foi apresentada. A viscosidade do biodiesel de óleo de mamona é 4 vezes superior às especificações da ANP; esse fato restringe a utilização desse biodiesel como

combustível. Conclui-se que *blends* de biodiesel de mamona em etanol contendo entre 30 – 50 %v/v de etanol apresentam viscosidade dentro das especificações. Na sexta etapa, a influência das variáveis de processo na produção de biodiesel utilizando um reator de alta rotação foi investigada. Foram obtidas conversões em ésteres superiores a 99 %m/m, utilizando 1,35 % de catalisador (NaOH) e razão molar etanol: óleo de soja de 6:1 e após 11 min de reação. Em seguida, foi estudada a pirólise da glicerina visando a obtenção de gás de síntese; esse gás é constituído de hidrogênio e monóxido de carbono. O uso de glicerina na produção de biocombustíveis como hidrogênio e gás de síntese é uma alternativa promissora. A maior conversão em hidrogênio obtida foi de 40,36 %molar e em monóxido de carbono foi de 47,12 %molar. Finalmente, foi realizada a purificação da glicerina residual proveniente do processo de produção de biodiesel sendo obtida glicerina com 99,9 %m/m de pureza (produto grau farmacêutico).

ABSTRACT

Biodiesel is a fuel made from vegetable oils, animal fats and microbial oil (algae, bacteria and fungi). The raw materials are converted to biodiesel through a chemical reaction involving ethanol and catalyst. This reaction is called transesterification or ethanolysis. This work presents the biodiesel production using batch reactor, reactive distillation process and ultra-shear reactor. The biodiesel raw materials were characterized and alternatives to biodiesel by product use were presented. At first, a comparative study of biofuels from crude soybean oil, castor oil, palm oil, animal fat, frying oil and coconut oil are presented. The results showed that some biodiesel properties are influenced by the original feedstock. At second, the kinetic parameters of the frying oil and castor oil transesterification were determined. The reaction rate constants and the activation energies from experimental observation were determined. At third, the influence of the process variable on castor oil transesterification was investigated. The castor oil molar mass was determined using vapour pressure osmometry technique (VPO). The results showed that VPO technique is a robust alternative methodology for determining vegetable oil molar mass presenting lower cost than gas chromatography analysis. At fourth, the influence of the process variable on biodiesel production using reactive distillation columns was investigated. This system is the simultaneous implementation of reaction and separation within a single unit of column. The best result obtained was 98.18 wt% of ester after 6 min of the reaction. At fifth, an alternative to castor oil viscosity decrease was presented. The viscosity of castor oil ethyl ester (COEE) is about 4 times larger than the biodiesel viscosity specification according to the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural gas and Biodiesel (ANP) norms, and consequently this restricts the use of this biofuel. The results show that blends with ethanol from 30 to 50 vol% reach ANP viscosity specifications. At sixth, the biodiesel production was carried out using a multiple-stage Ultra-Shear reactor. Ethyl ester conversion above 99 wt% were obtained with catalyst content of 1.35 %, ethanol:soybean oil

molar ratio of 6:1 and reaction time of 11 min. The following study was the syngas production from glycerol pyrolysis. The syngas composition is hydrogen and carbon monoxide. The glycerol pyrolysis is a promising way to produce biofuels such as hydrogen and syngas. The best hydrogen conversion obtained was 40.36 mol%, and carbon monoxide of 47.12 mol%. Finally, the purification of biodiesel by-product was realized and glycerol with 99.9 wt% of purity was obtained.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	1
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO	2
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS	25
CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIOCOMBUSTÍVEIS PROVENIENTE DE SEIS MATÉRIAS PRIMAS....	50
CAPÍTULO 5 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	67
CAPÍTULO 6 - OTIMIZAÇÃO DA ETANÓLISE ALCALINA DO ÓLEO DE MAMONA.....	80
CAPITULO 7 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR DESTILAÇÃO REATIVA	104
CAPÍTULO 8 - DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES DE “BLENDS” DE BIODIESEL DE MAMONA-ETANOL	121
Capítulo 9 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO O <i>ULTRA-SHEAR REACTOR</i>	137
CAPÍTULO 10 - UTILIZAÇÃO DE GLICERINA NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	160
CAPÍTULO 11 - PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL.....	178
CAPÍTULO 12 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	180
Capitulo 13 - REFERÊNCIAS	187

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO

Este capítulo foi dividido em introdução, objetivos e estrutura do trabalho. A introdução apresenta um breve resumo sobre biodiesel e sobre a metodologia utilizada. O objetivo descreve as metas atingidas ao longo do trabalho e, finalmente, o item estrutura do trabalho faz um breve resumo dos capítulos que compõem a tese.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível sintético produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais, algas ou fungos. A forma mais usual de produção desse combustível é por meio da reação de transesterificação e ou de esterificação de óleos vegetais e gorduras animais (Krawczyk, 1996; Ma e Hanna, 1999; Li et al., 2008).

O freqüente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamento dos combustíveis fósseis vêm motivando inúmeros pesquisadores pela busca de combustível alternativo. O uso de biodiesel requer poucas modificações nos motores a diesel. Além disso, é um combustível que pode ser produzido no local de utilização, domesticamente, contribuindo com a redução da importação e/ou uso do petróleo (Hanna, 1999).

A produção de biodiesel no Brasil levará o País à auto-suficiência em abastecimento de combustíveis para os motores a diesel já existente. Do ponto de vista social, a produção de biodiesel favorecerá a fixação do homem no campo em condições dignas, reduzindo novos investimentos em infra-estrutura nas cidades, pois propiciará a geração de empregos diretos e indiretos, como a agricultura

familiar que fornecerá matéria-prima para produção de biodiesel proporcionando desenvolvimento regional. Do ponto de vista ambiental, é um combustível biodegradável. Além disso, a utilização de resíduos de fritura como matéria-prima reduz os custos com tratamento de esgotos e disposição de resíduos. Do ponto de vista das empresas nacionais, há ganhos com desenvolvimento técnico científico e tecnológico com capacitação de pessoal. Sabe-se que 10% em peso do óleo vegetal utilizado como matéria prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina, conseqüentemente, um aumento da produção de biodiesel poderá ocasionar uma redução do preço da glicerina. Além disso, ressalta-se que o Brasil é o país mais indicado para produção de ésteres etílicos, pois possui o domínio da tecnologia de produção de etanol.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho de tese podem ser sintetizados nos tópicos a seguir:

- O estudo da produção de biodiesel por meios convencionais (reator em batelada) e não convencionais (destilação reativa e reator de alta rotação).
- A caracterização do biodiesel proveniente de diferentes matérias primas.
- A busca de rotas alternativas de utilização e purificação da glicerina.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esse trabalho foi organizado na forma de artigos, que abrangem cada objetivo estabelecido, podendo ser sintetizado da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução.
- Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.
- Capítulo 3 – Material e Métodos.
- Capítulo 4 - Artigo sobre caracterização de ésteres provenientes de diferentes matérias primas.

- Capítulo 5 - Artigo sobre a determinação de parâmetros cinéticos da reação de transesterificação.
- Capítulo 6 - Artigo sobre a otimização da produção do biodiesel de óleo de mamona.
- Capítulo 7 - Artigo sobre a produção de biodiesel por destilação reativa.
- Capítulo 8 – Artigo sobre o uso de *blends* de biodiesel e etanol para reduzir a viscosidade do biodiesel de óleo de mamona.
- Capítulo 9 – Artigo sobre a utilização de um reator de alta rotação na produção de biodiesel.
- Capítulo 10 – Artigo sobre produção de gás de síntese a partir da pirólise da glicerina.
- Capítulo 11 – Breve descrição do processo de purificação da glicerina (patente).
- Capítulo 12 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.
- Capítulo 13 – Referências Bibliográficas.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, será apresentado um breve histórico sobre o biodiesel, bem como seus conceitos, especificações mundiais e nacionais. Posteriormente, serão apresentados conceitos sobre a determinação de parâmetros cinéticos da reação de transesterificação. Em seguida, serão apresentados os sistemas não convencionais de produção de biodiesel. Finalmente, serão apresentadas alternativas para o uso da glicerina, que é o sub-produto do processo de produção de biodiesel.

2.1 Histórico

O uso de óleos vegetais como combustíveis iniciou-se em 1900 quando Rudolph Diesel, o inventor do motor a diesel, fez alguns testes em motores de compressão utilizando óleo de amendoim. Porém, nessa época, o baixo preço dos combustíveis fósseis favoreceu o uso de derivados de petróleo nesses motores. Os primeiros estudos relacionados à produção de biodiesel ocorreram em 1937 na Bélgica, onde foi depositada uma patente que relata a produção de biodiesel por meio de catálise básica. Nas décadas de 30 e 40, pesquisas relacionadas à reação de transesterificação e testes em motores a diesel foram realizadas em vários países. Durante a segunda guerra mundial, o alto preço do petróleo favoreceu o desenvolvimento de pesquisas relativas a combustíveis renováveis. Após esse período, houve interrupção dos estudos; retomaram-se as pesquisas sobre biodiesel somente na década de 80, por consequência da paralisação da produção de petróleo no Irã (Gateau et al., 1995; Hanna e Fangrui, 1999; Smith, 1949).

O desabastecimento de petróleo ocorrido na década de 70 e 80 motivou a implantação de programas de incentivo à produção de combustíveis renováveis no Brasil. Esses programas são o Pro-álcool e o Pro-óleo (plano de incentivo à produção de óleos vegetais para fins carburantes). O objetivo do Pro-álcool era a produção de etanol por meio da cana-de-açúcar para mistura na gasolina ou uso exclusivo. Esse programa tornou-se o mais importante programa de biomassa do mundo e o Brasil referência mundial no uso de etanol como biocombustível. Já o Pro-óleo previa a utilização de *blends* constituídos por até 30 % de óleos vegetais em diesel. A primeira patente brasileira que descreve a produção de biodiesel foi depositada em 1983. Porém, a queda do preço do petróleo em 1986 contribuiu para redução desses incentivos. Apesar disso, o biodiesel continuou a ser estudado em vários centros de pesquisa. A produção de biodiesel no Brasil foi retomada em 2004 com o surgimento do Programa Nacional de Produção que previa a mistura de 2 % de biodiesel ao diesel até 2008. Esse programa contribuiu de forma significativa para o aumento da produção de biodiesel inserindo o Brasil no contexto mundial. Em janeiro de 2010, passou a ser obrigatória a adição de 5 % de biodiesel ao diesel. Essa mistura deverá gerar economia de divisas da ordem de US\$ 1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel. (Goldemberg et al., 1999; Rathmann et al., 2010; ANP, 2010).

2.2 Biodiesel

O biodiesel é definido pela American Society for Testing Materials (ASTM), como um combustível líquido sintético, originário de matéria prima renovável e constituída por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Também pode ser definido como derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis – ANP, 2010).

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48 % a menos de monóxido de carbono; 47 % a menos de material particulado e 67 % a menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional (EPA, 2002).

A especificação do biodiesel é de fundamental importância para a livre comercialização desse produto, uma vez que permite assegurar um combustível de qualidade, garantindo os direitos dos consumidores e preservação do meio ambiente. O controle de qualidade do biodiesel brasileiro é regulamentado pela ANP por meio da resolução nº 7 de 2008. Com exceção da Alemanha que segue as normas DIN V 51606, na Europa o biodiesel é especificado de acordo com a norma EN 14214 de 2003 e nos Estados Unidos de acordo com a ASTM D 6751-07b.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis ANP), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), a Petrobrás e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) participaram juntamente com a União Européia e os Estados Unidos da elaboração de um sistema de especificação internacional para biocombustíveis, resultando no documento: *White paper on Internationally Compatible Biofuel Standards*. As especificações brasileiras, européias e americanas foram comparadas visando identificar as possíveis barreiras à livre circulação dos biocombustíveis (Tabela 1). A seguir, serão apresentados alguns conceitos das especificações do biodiesel (Knothe, 2010; Van Gerpen, 2004; Cvengros, 1998).

Cinzas sulfatadas: Corresponde à quantidade de contaminantes como sólidos abrasivos, resíduo de catalisador e metais solúveis presentes no combustível. Esses componentes são oxidados no processo de combustão formando cinzas.

Metais alcalinos: Os íons metálicos são introduzidos no biodiesel no processo de produção, sendo provenientes dos catalisadores utilizados (NaOH ou KOH). Esses metais podem ocasionar a formação de cinzas durante a queima dos combustíveis; além do Na e do K, também é comum a presença de cálcio e magnésio provenientes da etapa de lavagem.

Metanol e etanol: a presença desses alcoóis pode ocasionar corrosão no sistema de combustível, baixa lubricidade, alta volatilidade e alteração do ponto de fulgor do biodiesel.

Acidez: A segurança na estocagem do biodiesel pode ser traduzida por meio desse valor. Essa determinação corresponde tanto à medida de ácidos graxos livres presentes no biocombustível, proveniente da degradação deste ou da matéria prima, como à presença de resíduo de ácido mineral advindo do catalisador.

Glicerol Livre: Corresponde a glicerol livre presente no éster (biodiesel) como contaminante proveniente da etapa de purificação do biodiesel. A presença desse componente pode ocasionar a formação de depósitos nos injetores.

Glicerol Total: Corresponde à soma das concentrações de glicerol livre e glicerol presente em forma de mono, di e triacilgliceróis. A presença desse componente pode ocasionar formação de depósitos em injetores, motores e válvulas.

Corrosividade ao cobre: Essa determinação caracteriza a tendência do combustível em causar corrosão em superfícies de cobre, zinco e bronze, tais como tanques de estocagem e partes dos motores.

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.

Resíduo de carbono: corresponde à quantidade de material contendo carbono presente após a evaporação ou pirólise do combustível em uma determinada condição. Esse parâmetro mede a tendência do combustível em formar depósito no injetor e outras partes do sistema de combustão.

Ponto de fulgor: É definido como a menor temperatura à pressão de 760 mmHg 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.

Contaminação Total: É definida como a quantidade de material insolúvel retido durante a filtração do combustível. Alta concentração de contaminantes pode ocasionar entupimento de filtros de combustíveis e bloqueio de bombas de injeção.

Estabilidade Oxidativa: O biodiesel é mais sensível à oxidação que o petrodiesel. Isso ocorre por consequência da composição do biocombustível, ou seja, a presença de ésteres insaturados torna os biocombustíveis mais susceptíveis à oxidação. A oxidação ocasiona a formação de hidroperóxidos que contribui para a formação de precipitados insolúveis e gomas entupindo filtros e sistemas de injeção. Quando a estabilidade oxidativa do biodiesel é considerada insuficiente, pode-se adicionar antioxidantes.

A Tabela 1.1 é proveniente do *White paper on Internationally Compatible Biofuel Standards* e compara as especificações de cada nação.

Tabela 1.1 – Especificações do Biodiesel

Propriedades	Unidade	EUA	EUROPA	BRASIL
		ASTM D6751	EN 14214	ANP N° 7*
Cinzas sulfatadas	% massa	0,02 max.	0,02 max.	0,02 max.
Sódio e Potássio	mg / kg	5 max.	5 max.	5 max.
Cálcio e Magnésio	mg / kg	5 max.	5 max.	5 max.
Teor de metanol ou etanol	% massa		0,2 max.	0,2 max.
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5 max.	0,5 max.	0,5 max.
Glicerol livre	% massa	0,02 max.	0,02 max.	0,02 max.
Glicerol total	% massa	0,24 max.	0,25 max.	0,25 max.
Corrosividade ao cobre	taxa	classe 3	classe 1	classe 1
Teor de fósforo	% massa	0,001 max.	0,0010 max.	10 mg/kg max.
Resíduo de carbono	% massa	0,05 max.		0,05 max.
Teor de ésteres	% massa	-	96,5 min.	96,5 min.
Destilação de 90 %vol, recuperado	°C	360 max.		-
Ponto de Fulgor	°C	130 min.	120 min.	100 min.
Contaminação Total	mg/kg		24 max.	24 max.
Teor de água e sedimentos	% vol.	0,050 max.		-
Teor de água	mg/kg		500 max.	-
Estabilidade oxidativa (110 °C)	h	3 min.	6 min.	6 min.

Fonte: Tripartite task force Brazil, European Union and United States of America, 2007 e * Resolução ANP (Agencia Nacional de Petroleo Gás Natural e Biocombustíveis) N° 7, de 19.03.2008.

Onde max = máximo; min = minuto.

No Brasil o uso do combustível B5 ou seja a adição de 5% de biodiesel ao diesel foi regulamentada em 2010. Atualmente, existem 64 plantas produtoras de

biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total de 14.086,03 m³/dia. Destas 64 plantas, 51 possuem Autorização para Comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 12.991,83 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização. A principal matéria prima utilizada na produção do biodiesel brasileiro é o óleo de soja, seguido do sebo bovino (Figura 2.1).

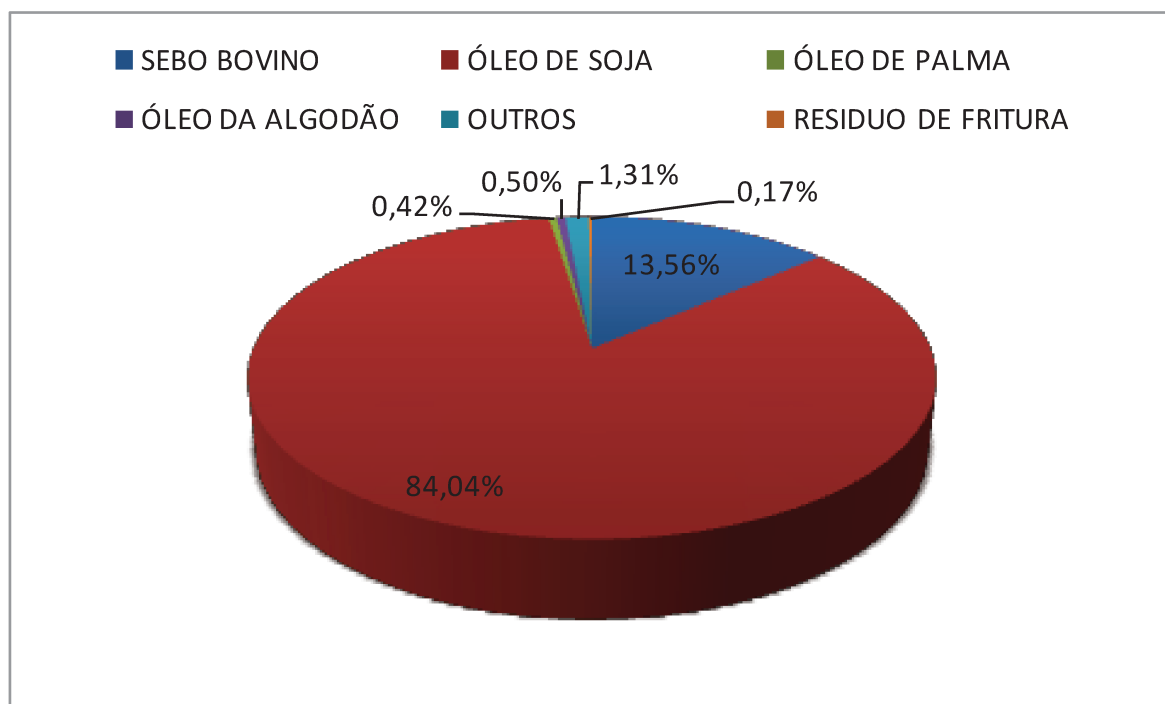


Figura 2.1 - Matérias primas do biodiesel

Fonte: Relatório ANP – mês de referência abril/2010.

Nesse trabalho foi realizada a caracterização do biocombustíveis provenientes de potenciais matérias primas Brasileiras, tais como: óleo de mamona, resíduo de fritura, sebo bovino, óleo de soja, óleo de palma e óleo de coco.

2.3 Reação de transesterificação

A principal forma de obtenção do biodiesel é através da reação de transesterificação que consiste na mistura de um triacilglicerol (triglicerídeo) com um álcool formando ésteres e glicerina. Essa reação pode ser acelerada por catalisadores ácidos, básicos, enzimático e também pode ocorrer na ausência de catalisadores utilizando álcool supercrítico.

A determinação dos dados cinéticos da reação de transesterificação é de fundamental importância para a caracterização desses processos. As reações químicas podem ser classificadas de acordo com a ordem da reação. São chamadas de elementares quando a ordem da reação coincide com a molecularidade (isto é, o número de moléculas que participam da reação). Nesse caso, a expressão da velocidade, r_A , pode ser derivada diretamente da equação estequiométrica, desde que descreva o verdadeiro mecanismo da reação (equação 2.1). Onde k corresponde a constante cinética da reação, a e b aos coeficientes estequiométricos, C_A e C_B as concentrações dos reagentes (Perry, 1986).

Reação elementar: $aA + bB \rightarrow dD$

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \quad (2.1)$$

Para as reações complexas ou não elementares não há, em geral, qualquer relação direta entre a ordem de reação e sua equação estequiométrica (Perry, 1986).

A ordem de reação pode corresponder a zero, primeira, segunda e terceira ordem, como descritas nas equações 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5 (Fogler, 1999):

$$\text{Reação de ordem zero: } -r_A = k_A \text{ onde } \{k\} = \text{mol/dm}^3 \cdot \text{s} \quad (2.2)$$

$$\text{Reação de primeira ordem: } -r_A = k_A C_A \text{ onde } \{k\} = \text{s}^{-1} \quad (2.3)$$

Reação de segunda ordem: $-r_A = k_A C_A^2$ onde $\{k\} = (\text{dm}^3)/\text{mol.s}$ (2.4)

Reação de terceira ordem: $-r_A = k_A C_A^3$ onde $\{k\} = (\text{dm}^3/\text{mol})^2.\text{s}^{-1}$ (2.5)

Mostra-se, usualmente, a influência da temperatura sobre a expressão da velocidade, pela constante de velocidade dada pela equação de Arrhenius (2.6). Nessa equação, A é chamado fator de frequência ou pré-exponencial e é expresso nas mesmas unidades que k (constante cinética da reação), R corresponde à constante universal dos gases, T representa a temperatura absoluta (Kelvin) e E a energia de ativação (Fogler, 1999).

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2.6)$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K} \Rightarrow E = \text{J/mol}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K} \Rightarrow E = \text{cal/mol}$$

O estudo cinético da reação de transesterificação vem sendo realizado por diversos autores, como será apresentado a seguir.

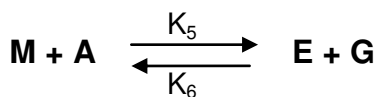
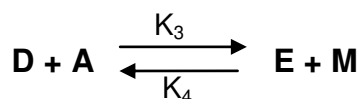
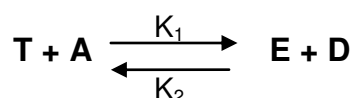
Stamenkovic (2008) realizou o estudo cinético da transesterificação do do óleo de girassol em presença de metanol (metanólise) utilizando baixas temperaturas e hidróxido de potássio como catalisador. Nesse estudo, foi confirmada a existência de limitações de transferência de massa no início da reação de transesterificação, sendo obtido um modelo cinético para descrever esse processo.

Sulaiman (2007) verificou o efeito da variação da concentração de metanol na cinética da reação de transesterificação enzimática do óleo de palma. Nesse estudo, foi obtido um modelo matemático que descreve a cinética da reação de transesterificação. Esse modelo foi utilizado para prever a taxa da reação de transesterificação e também as concentrações de substrato e de álcool que conduzem as condições ótimas de produção de biodiesel.

Turner (2005) analisou modelos cinéticos obtidos por diversos autores. Nesse estudo, foram realizadas simulações em Fortran utilizando os dados cinéticos disponíveis na literatura.

Freedman (1986) fez o estudo cinético da transesterificação do óleo de soja utilizando metanol e butanol. O comportamento da reação foi observado utilizando butóxido de sódio, metóxido de sódio e ácido sulfúrico como catalisadores. Esse estudo concluiu que as reações com razões molares álcool : óleo iguais a 6:1 possuem cinética de segunda ordem, enquanto que reações com razões molares álcool : óleo de 30:1 são melhores representadas por cinética de primeira ordem.

Vicente (2007) realizou o estudo cinético da transesterificação do óleo de girassol. Neste estudo, as etapas correspondentes ao consumo de triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol foram consideradas como reações elementares. A reação global foi considerada como de segunda ordem e os dados cinéticos foram calculados utilizando MATLAB (*The Math Works Inc.*). Também foi verificada a influência da agitação, da variação de temperatura e da quantidade de catalisador na conversão em éster. A variação da temperatura e de cada constituinte da reação de transesterificação com o tempo foram descritas pelas equações 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12:



$$\frac{dT}{dt} = -(k_1 C + k_{10})[T][A] + (k_2 C + k_{20})[E][D] \quad (2.7)$$

$$\frac{dD}{dt} = (k_1 C + k_{10})[T][A] - (k_2 C + k_{20})[E][D] - (k_3 C + k_{30})[D][A] + (k_4 C + k_{40})[E][M] \quad (2.8)$$

$$\frac{dM}{dt} = (k_3 C + k_{30})[D][A] + (k_4 C + k_{40})[E][M] - (k_5 C + k_{50})[M][A] + (k_6 C + k_{60})[E][G] \quad (2.9)$$

$$\frac{dG}{dt} = +(k_5 C + k_{50})[M][A] - (k_6 C + k_{60})[E][G] \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & (k_1 C + k_{10})[T][A] - (k_2 C + k_{20})[E][D] - (k_3 C + k_{30})[D][A] + (k_4 C + k_{40})[E][M] \\ & + (k_5 C + k_{50})[M][A] - (k_6 C + k_{60})[E][G] \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & -(k_1 C + k_{10})[T][A] + (k_2 C + k_{20})[E][D] + (k_3 C + k_{30})[D][A] - (k_4 C + k_{40})[E][M] \\ & - (k_5 C + k_{50})[M][A] + (k_6 C + k_{60})[E][G] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Sendo T corresponde à concentração molar de triacilglicerol, E de éster, A de metanol, D de diacilglicerol, M de monoacilglicerol, G a concentração de glicerina e C de catalisador, k₁, k₂, k₃, k₄, k₅ e k₆ correspondem às constantes cinéticas descritas nas reações abaixo. As constantes k₁₀, k₃₀ e k₅₀ correspondem às constantes cinéticas das reações diretas sem o uso de catalisador; k₂₀, k₄₀ e k₆₀ correspondem às constantes cinéticas das reações indiretas sem o uso de catalisador.

Noureddini (1997) verificou a influência da variação da agitação e da variação da temperatura na taxa de reação da transesterificação do óleo de soja. Foi utilizado o programa MLAB (*Mathematical Modeling Software Production Description, Civilized Software Inc.*) para obtenção dos dados cinéticos da reação, equações 2.13 a 2.19.

TG, DG, MG, A, GL e E correspondem às concentrações molares de triacilgliceóis, diacilgliceóis, monoacilgliceóis, álcool (metanol), glicerina e éster. Os k₁₋₈ correspondem as constantes cinéticas das reações diretas e inversas

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[GT][A] + k_2[DG][A] - k_7[TG][A]^3 + k_8[A][GL]^3 \quad (2.13)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[GT][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E] \quad (2.14)$$

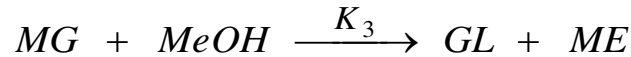
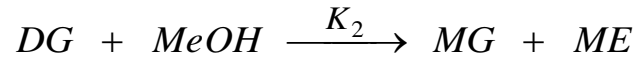
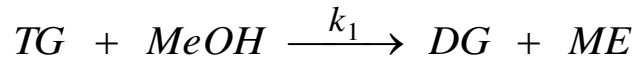
$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{dt} = & k_1[GT][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E] \\ & - k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][E]^3 \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{-d[E]}{dt} \quad (2.16)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][E]^3 \quad (2.17)$$

$$k(T) = AT^n e^{-E/RT} \quad (2.18)$$

Diasaku (1998) considerou a reação de transesterificação de primeira ordem com relação aos reagentes e irreversível. Ele descreveu o sistema utilizando equações diferenciais (2.19 a 2.21), como pode ser visto abaixo. C_{TG} , C_{DG} , C_{MG} , C_{MeOH} e k_1 , k_2 e k_3 são as constantes das reações de consumo de triglicilglicerol, consumo de diacilglicerol e consumo de monoacilglicerol.



$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -K_1 C_{TG} C_{MeOH} \quad (2.19)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = K_1 C_{TG} C_{MeOH} - K_2 C_{DG} C_{MeOH} \quad (2.20)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = K_2 C_{DG} C_{MeOH} - K_3 C_{MG} C_{MeOH} \quad (2.21)$$

Nesse trabalho foi realizada a determinação dos parâmetros cinéticos das reações de transesterificação de óleo de mamona e resíduo de fritura.

2.4 Produção de Biodiesel

O biodiesel é normalmente produzido por meio de reatores de agitação contínua em batelada (BSTR). Atualmente, diversos tipos de sistemas vêm sendo estudados visando o desenvolvimento da reação de transesterificação de forma mais rápida e econômica. Como exemplos desses sistemas podem ser citados: reatores de agitação contínua em série (Leevijit *et al.*, 2008); a destilação reativa (He *et al.*, 2006; Da Silva *et al.*, 2010); reatores de alta rotação (Kraai *et al.*, 2009); reatores com ultrassom (Georgogianni *et al.*, 2008); micro-ondas (Perin *et al.*, 2008); micro-reatores (Carucci *et al.*, 2009; Hanlon, 2007; Wen *et al.*, 2009) com placas de troca térmica (Santacesaria *et al.*, 2009); reatores tubulares (Chen *et al.*, 2010) em série com reatores de agitação contínua (Chongkhong, 2010); coluna com resina de troca-iônica (Shibasaki-Kitakawa *et al.*, 2004); reator com duas fases (líquida-gasosa) a altas temperaturas (Behzadi e Farid, 2009). Nesse estudo, foi utilizado um sistema de destilação reativa para a produção de biodiesel; a seguir será apresentada a revisão bibliográfica desse sistema.

Nesse trabalho foi realizada a produção de biodiesel utilizando reator em batelada com agitação perfeita (BSTR), reator de alta rotação (ultra-shear reactor) e sistema de destilação reativa.

2.4.1 Destilação Reativa

A destilação reativa é um processo de separação onde a destilação fracionada é acompanhada por reação química, ou seja, existe uma integração entre processo de reação química e de separação térmica em uma única unidade. Esse fato contribui para a intensificação da transferência de massa ao mesmo tempo em que simplifica a operação da planta de produção de biodiesel. Outra vantagem é a combinação das etapas de reação e purificação em uma única

unidade deslocando o equilíbrio da reação de transesterificação para a produção de éster (biodiesel), uma vez que ocorre a contínua remoção dos produtos da reação. Além disso, a utilização da destilação reativa na produção de biodiesel permite o desenvolvimento de um processo extremamente rápido, uma vez que é possível atingir uma conversão em éster (biodiesel) superior a 90% m/m em apenas 3 minutos de reação (He, 2006).

A destilação reativa é considerada uma tendência na área de processos, por ser um sistema integrado que minimiza os custos de produção e projeto dos equipamentos, além de proporcionar o aumento da produtividade. Por esse motivo, vários estudos vêm sendo realizados visando sistematizar a etapa de projeto desse processo. Omata (2003) verificou que a combinação entre a reação química e a separação de fases necessita de dados confiáveis que não estão disponíveis no banco de dados dos simuladores comerciais. Nesse sentido, o conhecimento da cinética reacional e do equilíbrio de fases é um pré-requisito para o perfeito dimensionamento do processo.

Outros autores estudaram a influência das propriedades termodinâmicas na eficiência desse processo. Tung (2007) estudou a influência da volatilidade relativa de cada componente no projeto do destilador reativo. Esse autor propôs um procedimento de projeto para determinar a configuração do processo, a posição da zona de reação e da seção de separação. Além disso, foi investigado o real comportamento químico das misturas com base na volatilidade relativa de cada componente, sendo realizada a simulação do processo, seguido do dimensionamento dos equipamentos. Foi verificado que para cada quatro componentes que participam de uma reação química ($A + B = C + D$) existem 24 possibilidades de volatilidade relativa, o que é correspondente a $4!$ (quatro fatorial). A distribuição dos componentes na mistura reacional permitiu a determinação da posição da zona (seção) de reação, podendo se localizar na seção superior, na seção inferior ou no meio ou no final da coluna.

A destilação reativa pode ser definida como um processo de separação onde a destilação fracionada é acompanhada por reações químicas, em alguns ou em todos os estágios, de uma coluna de destilação. Estas reações são,

freqüentemente, provocadas pela introdução deliberada de um solvente reativo, o qual reage seletivamente com um dos componentes da mistura presente no interior da coluna, para formar produtos que serão removidos da mesma com relativa facilidade (Perry et al., 1986).

A destilação reativa pode ser definida como uma junção dos processos de reação química e de separação em uma mesma unidade. Essa soma de processos contribui para minimização dos custos de projeto, em comparação aos processos convencionais. O processo de destilação reativa tem inúmeras vantagens, tais como: possibilidade de tratar com problemas de reações reversíveis, deslocando o equilíbrio para reações desejadas, levando a altas seletividades e facilitando a separação de misturas azeotrópicas. Isto torna a destilação reativa uma interessante alternativa para a indústria química (Reepmeyer, 2004).

Nas indústrias de processos químicos, as etapas que envolvem reações químicas e a purificação dos produtos desejados por destilação são, usualmente, realizadas de forma seqüencial. Em muitos casos, o desempenho deste tipo de estrutura clássica para processos químicos pode ser significativamente aumentado pela integração entre as reações químicas e o processo de separação em uma única unidade de processo multifuncional, conceito este já fortemente difundido na área de desenvolvimento de processos de separação (Afonso, 2005; Ferrão, 2007).

A maior parte das aplicações industriais de importância em destilação reativa encontra-se no campo das esterificações, tais como o conhecido e citado processo para a síntese de acetato de metila da Eastman Chemical Co. (Agreda et al., 1990) e do acetato de etila apresentado em vários artigos como Kenig et al. (2001), Okurr e Bayramoglu (2001), Kloker et al. (2004) e Tang et al. (2003). Estes processos combinam seções reativas e não reativas em uma única coluna de destilação reativa híbrida e, assim, substitui uma unidade convencional bastante complexa para a obtenção do produto, a qual é composta por vários equipamentos distintos. A implementação do processo de destilação reativa contribui para a

redução dos custos de instalação e de operação dos equipamentos, normalmente, em cinco vezes (Sirola, 1995).

He (2006) estudou a produção do biodiesel por meio da destilação reativa do óleo de canola e do metanol em presença de hidróxido de potássio como o catalisador. Os objetivos foram: obter um reator técnico e economicamente robusto usando a destilação reativa para a produção de ésteres de ácidos graxos, reduzir o excesso do álcool usado nos processos tradicionais de produção sem negligenciar a criação de uma elevada relação metanol : glicerídeos na zona da reação e aumentar a produtividade de biodiesel usando altas temperaturas de operação e curtos tempos de reação. O sistema proposto neste estudo foi constituído de um pré-reator seguido da coluna de destilação reativa. O primeiro equipamento foi utilizado para reações severamente limitadas pelo equilíbrio químico, como a transesterificação do óleo de canola e do metanol, haja visto que a taxa inicial da reação é elevada. Esta taxa da reação declina abruptamente em um período de tempo curto em que a composição dos reagentes e dos produtos aproxima-se do equilíbrio. Algumas vantagens do processo de destilação reativa foram evidenciadas nessa publicação, tais como:

1. Tempo de reação mais curto e produtividade mais elevada da unidade, o que é altamente desejável em unidades de produção comerciais.
2. Elevada redução na exigência do álcool em excesso, o que reduz extremamente o esforço da recuperação deste depois da reação e os custos de operação.
3. Redução importante dos custos devido ao seu tamanho menor e ausência de equipamento e consumo de energia para recuperação do álcool.
4. Redução do tempo de reação de 30 minutos (reator de agitação contínua) para 3 minutos de reação.

A integração entre a reação e a separação aumenta a complexidade do processo. É necessário um maior conhecimento do processo e da atividade cinética. Por esse motivo, vários estudos relacionados com projeto e simulação de destilação reativa vêm sendo realizados a mais de uma década (Taylor, 2000).

Scenna (1998) realizou a descrição de múltiplos estados estacionários de sistemas com destilação reativa, para diferentes condições de alimentação. Nesse estudo, foi desenvolvido um modelo rigoroso para simular a partida de uma planta de destilação reativa que pode ser aplicada para processos de esterificação e transesterificação.

O processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química é a destilação e supõe que as correntes que deixam um determinado estágio estão em equilíbrio com a outra. O balanço de massa por componente, equações para o equilíbrio de fases, equações de restrições e do balanço de energia (MESH) podem ser resolvidas utilizando um dos vários algoritmos disponíveis. Um estágio é dito ser de equilíbrio quando o contato entre as duas fases, líquido e vapor é suficiente para se estabelecer o equilíbrio termodinâmico entre as correntes de saída do estágio. O equilíbrio termodinâmico pressupõe o equilíbrio térmico, mecânico e químico (Afonso, 2005).

Os aspectos relacionados ao projeto e à operação do sistema de destilação reativa são consideravelmente mais complexos do que os envolvidos em reatores e destilação convencional. A introdução de um processo de separação na presença de uma reação química acarreta o surgimento de interações complexas tais como: equilíbrio líquido-vapor, transferência de massa líquido-vapor, transferência de massa líquido-sólido, difusão intra partícula (catálise heterogênea), adsorção no catalisador e cinética da reação (Kiss et al., 2006).

Em um equipamento industrial, apesar das condições operacionais e das características do estágio, é praticamente impossível realizar um contato entre as fases tal que a mistura líquido e vapor atinja o equilíbrio. O estágio real não efetua modificações de componentes tão significativas como o que prevê o estágio de equilíbrio ideal. O conceito de eficiências de componente em cada prato deve, então, ser incorporado à modelagem para substituir o cálculo direto da transferência de calor e transferência de massa entre a fase líquida e a fase vapor no prato real. Ela permite determinar o comportamento de uma coluna real a partir do comportamento de uma coluna ideal (Pescarini, 1999).

Nesse trabalho foi realizada a produção do biodiesel de óleo de soja mediante destilação reativa. O sistema de destilação reativa utilizado foi constituído por uma coluna preenchida por recheios de vidro, um pré-reator e sistema de separação entre o éster (biodiesel) e a glicerina.

2.5 Glicerina

A glicerina é um composto orgânico pertencente à função álcool. Sua fórmula química possui a seguinte nomenclatura IUPAC: propano 1,2,3-triol. O termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza superior a 95 %. Esse composto está presente em várias reações químicas tais como transesterificação ou alcoólise, glicerólise, hidrólise ou saponificação (Mota et al, 2009).

A glicerina é o sub-produto do processo de produção de biodiesel. Sabe-se que 10 %m/m do óleo vegetal utilizada como matéria prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina, conseqüentemente, um aumento da produção de biodiesel poderá ocasionar uma redução do preço da glicerina.

O excesso da oferta ocasionado pela produção de biodiesel ocasionou uma redução significativa no preço desse triálcool e forçou os produtores do subproduto do biodiesel a esvaziar seus tanques por meio de exportações. Felizmente, estão sendo desenvolvidos vários processos químicos e aplicações para absorver esses excedentes, valorizando-os. Ao mesmo tempo, os usuários passaram a perceber as diferenças qualitativas entre os produtos obtidos pelos processos tradicionais de hidrólise e saponificação dos obtidos da transesterificação com metanol, atribuindo a eles preços diferenciados (Fairbunks, 2009).

Dentre as possíveis utilizações da glicerina residual pode-se citar a produção de propeno “verde”, para ser polimerizado em polipropileno. Essa resina terá fonte renovável, característica que lhe assegurará um aumento significativo no preço de venda desse produto (Fairbunks, 2009).

O sub-produto do processo de produção de biodiesel (glicerina) normalmente está contaminado com água, monoalcoisgliceróis, diálcoisgliceróis, sais, sabões, resíduo de catalisador e ésteres (biodiesel). Após passar por um processo de purificação (destilação), a glicerina pode ser utilizada em inúmeros produtos, tais como: produção de biogás, indústria médico-farmacêutica, indústria de cosmético (emoliente), indústria química (gliceraldeído), solvente para tintas e vernizes, lubrificante, compósitos (plásticos biodegradáveis), substrato para processos biotecnológicos, além de outros. Além disso, a glicerina é uma potencial matéria prima para produção de hidrogênio (H_2) e gás de síntese mediante pirólise, gaseificação ou reforma catalítica (Valliyappan, 2004).

O hidrogênio é muito usado em refinaria para hidrotratamentos, produção de amônia e células de combustíveis. O craqueamento térmico da glicerina produz, além de hidrogênio, outros gases como monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Para algumas aplicações como síntese de Fischer-Tropsch e produção de metanol é desejável que a razão H_2/CO do gás de síntese seja igual a 2. Esse gás é utilizado largamente em escala industrial na produção de hidrocarbonetos médios e pesados e também de compostos oxigenados tais como alcoóis, aldeídos e cetonas (Rapagna, 1998 e Gonçalves, 2001).

Na literatura, existem diferentes processos para obtenção de gás de síntese. Esse gás pode ser produzido mediante gaseificação de carvão, oxidação parcial de óleos pesados, gás natural ou através da gaseificação de biomassa. Esse gás é utilizado em inúmeras aplicações industriais tais como: produção de metanol, hidrogênio, amônia, ácido sulfúrico, formaldeído ou saturado com água e utilizado em turbina a gás (Raffelt, 2006; Miyazawa, 2005).

Entre as tecnologias utilizadas para geração de energia elétrica de forma sustentável, destacam-se as células de combustíveis. As células de combustível são equipamentos capazes de transformar energia química em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência e confiabilidade e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O melhor combustível para essas células é o hidrogênio que já vem sendo apontado como a maior fonte de

energia do futuro. Além disso, o gás de síntese pode ser utilizado em turbinas a gás proporcionando a produção de energia elétrica.

A rota mais empregada para produção de gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d'água. Essa rota, apesar da alta relação H_2/CO produzida é inadequada para produção de hidrogênio para células combustíveis, pois apresenta altos custos operacionais devido à demanda térmica (Rostrup-Nielsen, 2000).

Alguns estudos relatam que é possível obter altas conversões, utilizando glicerina proveniente do processo de produção de biodiesel sem nenhuma purificação prévia. De acordo com Valliyappan (2004) é possível se atingir um rendimento de 90,9 % do gás formado utilizando glicerina contaminada com resíduo de metanol e hidróxido de potássio provenientes do processo de produção de biodiesel.

Nesse contexto, realizou-se a construção de um protótipo em escala de bancada de uma planta de produção de gás de síntese a partir da pirólise da glicerina (CNPQ nº555134/2006-7), cujos resultados preliminares serão apresentados nesse estudo.

CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS

Nesse capítulo, encontra-se a descrição dos materiais, equipamentos e metodologias utilizadas no desenvolvimento deste estudo.

3.1 Material

Os ensaios foram realizados utilizando óleo de mamona (Aboissa e Delaware), óleo de palma refinado (Aboissa), óleo de coco (Ducoco e COPRA), óleo de soja refinado (Soya), óleo de soja bruto (Aboissa), óleo de fritura (Restaurante Terraço, Campinas) e sebo bovino (doação Aboissa). As reações foram realizadas utilizando álcool etílico anidro (Synth), hidróxido de sódio (Synth), sulfato de potássio (Synth), etóxido de sódio (Sigma-Aldrich).

Os reagentes utilizados nas análises serão listados a seguir: tetrahidrofurano grau HPLC (B&J/ACS), tolueno graus HPLC (Merck), padrões cromatográficos (Sigma-Aldrich), filtros de politetrafluoretileno (PTFE) da Millipore, placas de sílica gel (Merck), benzil grau HPLC (Knauer), hexano grau HPLC (Merck), n-heptano grau HPLC (Merck), acetronitrila grau HPLC (Merck), cloreto de amônia (synth), ácido sulfúrico (synth), metanol (synth), hidróxido de potássio (synth), carvão ativado (Nuclear).

3.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados nesse trabalho:

- Reator em batelada com agitação contínua (QUIMIS), Figura 3.1.
- Reator de alta rotação (IKA), Figura 3.2.
- Sistema de destilação reativa, Figura 3.3.

- Sistema de pirólise de glicerina(TERMOQUIP), Figura 3.4.
- Agitadores mecânico (IKA).
- Cromatógrafo-HPSEC (WATERS).
- Cromatógrafos gasosos (VARIAN E AGILENT).
- Densímetro e viscosímetro (ANTON PAAR).
- Calorímetro diferencial (METTLER TOLEDO).
- Osmômetro de pressão de vapor (KNAUER).
- Karl Fischer (METROHM).
- Reômetro (RheoStress 6000).
- Rota-evaporador (FISATOM).
- Agitador magnético (FISATOM).
- Banhos termostáticos (FISATOM E QUIMIS).

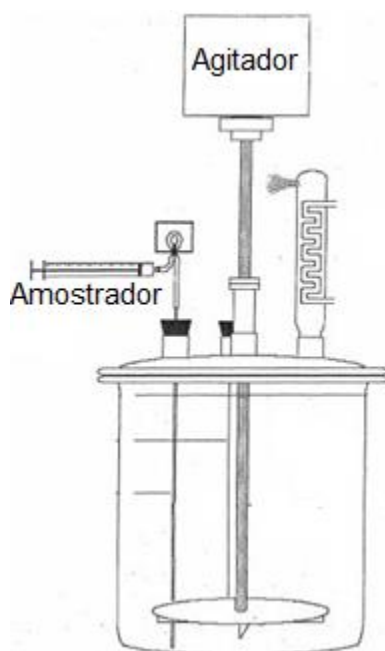


Figura 3.1A – Desenho esquemático do reator BSTR



Figura 3.1B - Foto do reator BSTR

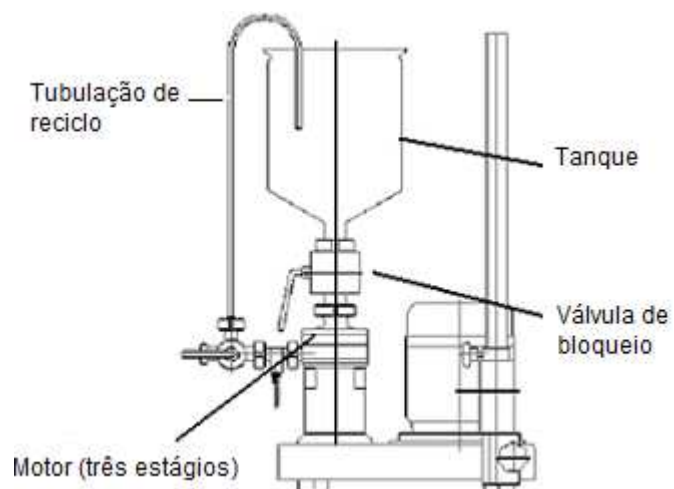


Figura 3.2A – Desenho esquemático do reator do reator ultra-shear



Figura 3.2B – Foto do reator ultra-shear

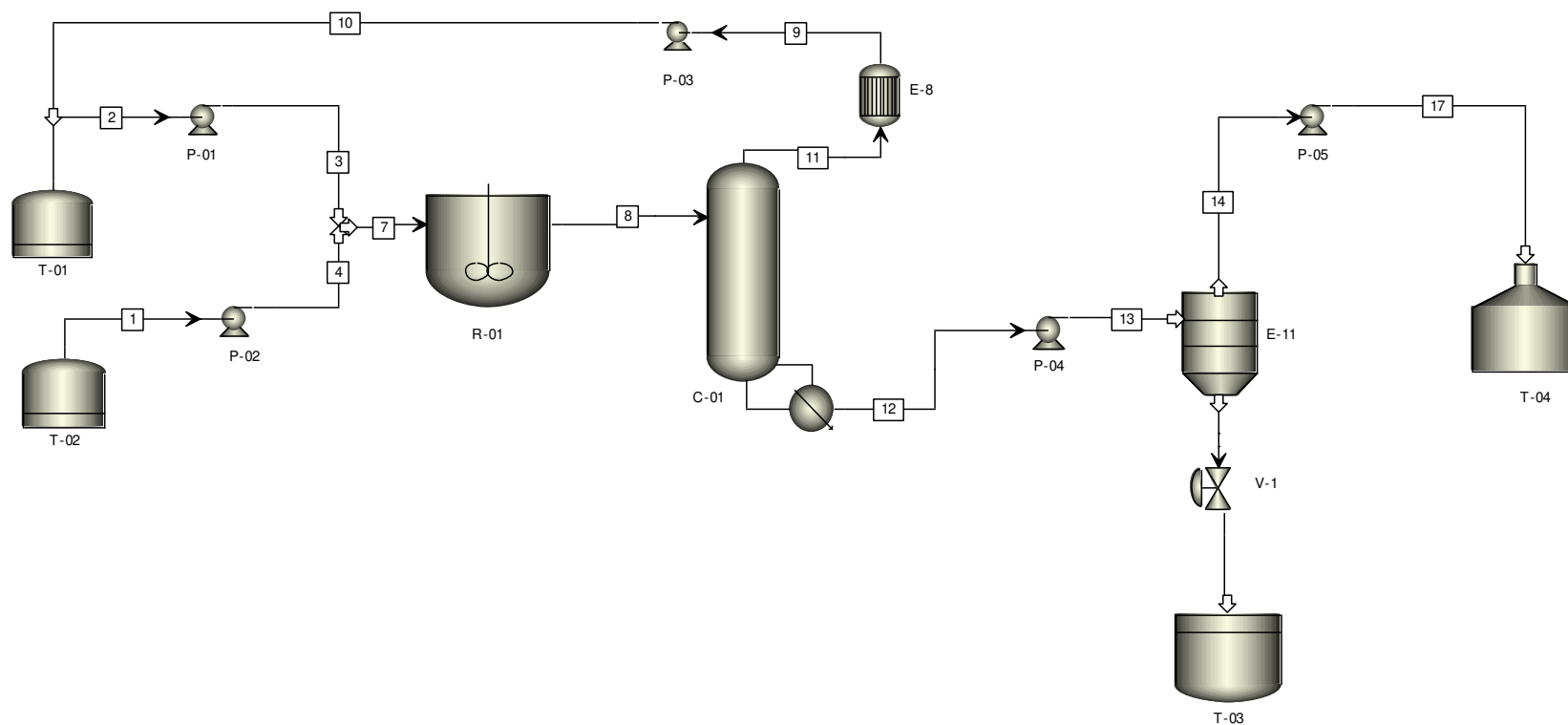


Figura 3.3 – Sistema de destilação reativa

Equipamentos - T-01: Tanque de etanol de 1L; T-02: Tanque de óleo de soja de 1L; R-01: Pré – reator (1L); E-08: Condensador; C-01: Coluna de destilação Reativa; E-11: Separador de éster e glicerina de 2L; T-04: Tanque de éster de 1L; T-03: Tanque de glicerina de 500 mL; P-01, P-02, P-03, P-04 e P-05 são bombas peristálticas utilizadas na circulação dos reagentes e produtos; V-1: Válvula para retirada de glicerina.

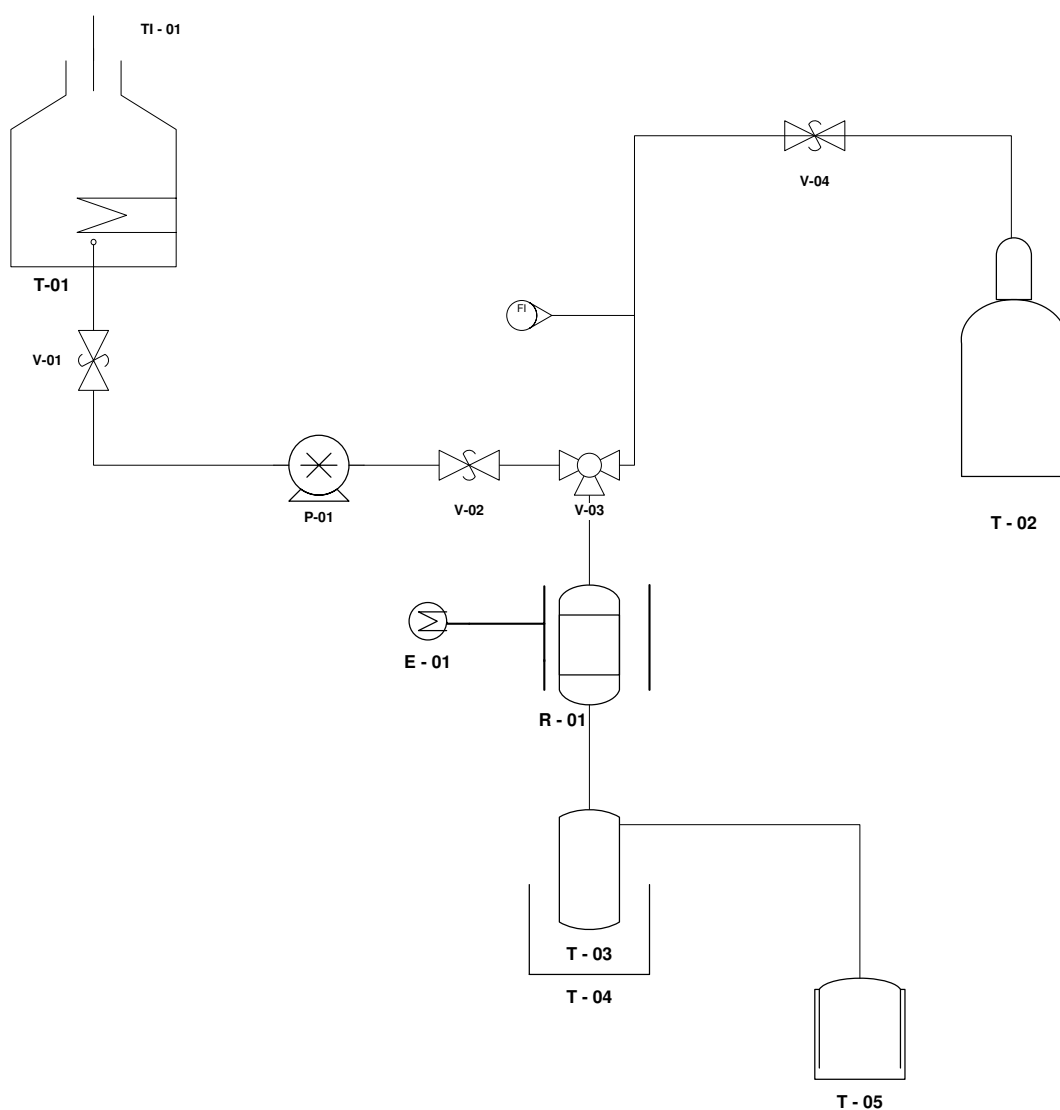


Figura 3.4A - Sistema de pirólise de glicerina

T-01: Tanque de armazenamento de glicerina; V-01: Válvula de retenção do tanque de glicerina; P-01 Bomba analítica; V-02: Válvula de retenção do fluxo de glicerina a jusante da bomba; V-03: válvula de três vias; F-01: indicador de vazão do gás de arraste (rotâmetro); V-04: Válvula de retenção de gás de arraste; T-02: Cilindro de armazenamento de argônio; E-01: Forno elétrico; R-01: Reator de leito fixo; T-03: Tanque coletor de líquido equipado com banho de gelo; T-04: Sistema de coleta de gás ("bags").



Figura 3.4B – Foto do sistema de pirólise de glicerina

3.3 Metodologias

3.3.1 Reação de Transesterificação

Inicialmente, o óleo vegetal ou gordura foi pesado num béquer e transferido para o reator, sendo aquecido até a temperatura desejada. Em seguida, o catalisador foi diluído no etanol e adicionado ao óleo. A sequência do processo de produção de biodiesel está descrita na figura 3.5.

Após o tempo desejado, foi interrompida a agitação e a mistura foi resfriada, finalizando a reação. A mistura reacional, proveniente dos reatores BSTR ou ultra-shear foi para o rota-evaporador, até a obtenção de uma massa constante. Observou-se que essa massa corresponde, aproximadamente, à massa de óleo utilizada na reação.

A mistura obtida no rota-evaporador foi para um funil de separação, sendo obtidas duas fases. A fase inferior é rica em glicerina e possui coloração

alaranjada ou avermelhada em consequência do resíduos das matérias primas. A fase superior é constituída de éster e impurezas e possui coloração amarelada.

A mistura reacional proveniente do sistema de destilação reativa não passou pelo sistema de roto-evaporação pois na coluna de destilação reativa ocorreu a remoção do excesso de álcool.

Após a separação, a fase éster foi lavada com água acidificada. Uma quantidade mínima de água foi utilizada, correspondente a 10% do peso de éster, o que possibilitou uma diminuição das perdas de éster por lavagem. A água utilizada foi acidificada com gotas de ácido clorídrico. A água foi adicionada ao éster e, após agitação vigorosa, essa mistura vai para um funil de separação e em seguida, foi medida a acidez da fase aquosa com o uso de papel indicador de pH. Normalmente, foram necessárias três lavagens para a obtenção de um pH neutro. Inicialmente, foi utilizada água de lavagem à temperatura ambiente mas percebeu-se uma dificuldade de separação entre o éster e a água. Foram testadas várias temperaturas e concluiu-se que temperaturas entre 75°C e 90°C permitiam uma separação mais rápida.

Em seguida, adicionou-se ao éster uma pequena quantidade de desumidificante (sulfato de sódio anidro), para possibilitar retirada de resíduos de água. Após filtração a vácuo, determinou-se a umidade do éster por meio do Karl Fisher.

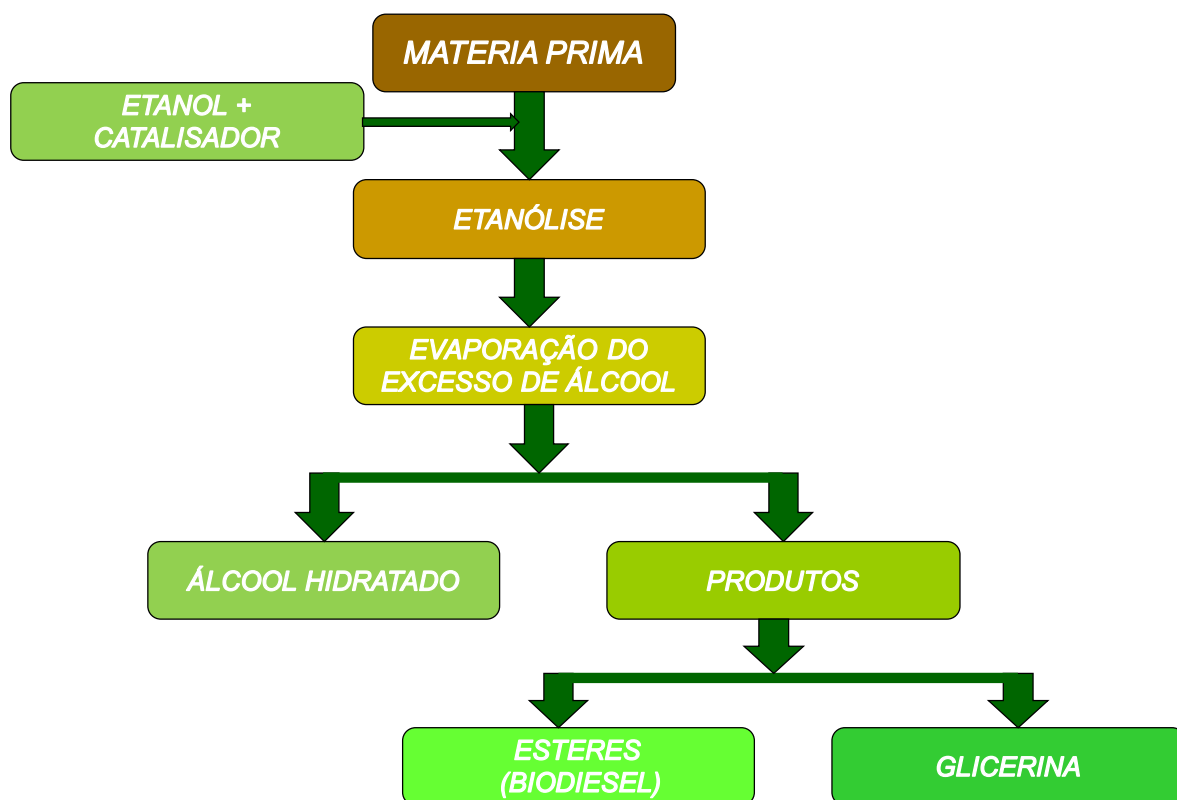


Figura 3.5 – Fluxograma de processo de produção do biodiesel

3.3.2 Metodologias Analíticas

Cromatografia líquida

A conversão em ésteres foi determinada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho utilizando a metodologia descrita por Shoenfelder (2003). Esse método foi desenvolvido para análise de glicerídeos (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol), sendo adaptada para a análise de biodiesel, pois o pico dos ésteres podem ser nitidamente visualizados entre os picos dos monoacilgliceróis e do glicerol. A fase móvel utilizada foi tetraidrofurano. O sistema cromatográfico é constituído por uma bomba isocrática (modelo 515, Waters), um detector de índice de refração (modelo 2410, Waters) e um forno (Waters) responsável pelo aquecimento das colunas a 40°C. Foram utilizadas

duas colunas tipo Phenogel de 50Å e 100Å, da marca Phenomenex, com dimensões de 7,8 x 300mm e diâmetro de partícula de 5 µm. A vazão da fase móvel foi de 1 mL / min e o tempo de análise foram de 20min.

A concentração mássica de cada componente (C_i) foi determinada a partir da razão entre a área do componente e somatória das áreas de cada pico. A equação 3.1 mostra a determinação da concentração em éster (X_{EE}).

A conversão em éster (Y) foi determinada de acordo com a equação 3.2, onde C_0 corresponde à concentração da matéria prima (TG, DG e MG) no tempo inicial ($t = 0$), C_i a concentração da matéria prima no final da reação. A identificação de cada componente foi realizada por meio de padrões cromatográficos (Sigma-Aldrich).

$$X_{EE} = \left(\frac{A_{EE}}{A_{TG} + A_{DG} + A_{MG} + A_{EE} + A_{GL}} \right) \quad (3.1)$$

$$Y = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0} \right) \quad (3.2)$$

Cromatografia gasosa

A determinação da composição em ácido graxo dos óleos vegetais foi realizada utilizando a metodologia descrita por Hartman (1973). A única exceção ocorreu para o óleo de mamona, uma vez que esse óleo não foi totalmente transesterificado usando Hartman (1973). Dessa forma, esse óleo foi transesterificado em presença de 1 % em massa de etóxido de sódio, com razão molar etanol óleo vegetal de 10:1, sob agitação magnética, refluxo a 50°C e durante 30 min. Após a reação, o excesso de etanol foi evaporado havendo a decantação espontânea das fases éster e glicerina. Em seguida, a fase éster foi purificada, secada com sulfato de potássio anidro, diluída em n-heptano (1:100), filtrada (PTFE) e analisada no CG.

Foram utilizados dois sistemas cromatográficos:

- 1) Cromatógrafo gasoso da Varian, modelo STAR 3600CX (Lexington, MA), equipado com detector de ionização de chamas e uma coluna tipo DB 23 (30 m x 0.53 mm, J&W Scientific, Folsom). Foram utilizados hélio (gás de arraste) numa vazão de 46 mL/min, a vazão de ar foi de 334 mL/min e a de hidrogênio foi de 34 mL/min. Foi utilizada a seguinte programação de temperatura: 50°C por 2 min, em seguida foi aquecido até 180° a uma taxa de 10°C/min, permanecendo em 180°C por 5 min, em seguida foi aquecido até 240°C a uma taxa de 5°C/min, totalizando 32 min. A identificação dos ésteres foi realizada através do uso de padrões cromatográficos (Sigma-Aldrich).
- 2) Cromatógrafo gasoso equipado com espectrometria de massa (CG – MS); a coluna utilizada foi uma HP- 5 (30 m x 0,320mm, HP). Foi utilizada a seguinte programação de temperatura: 70°C por 2 min, em seguida foi aquecido até 230° numa taxa de 20/min, permanecendo por 5min e, finalmente, foi aquecido até 240°C, numa taxa de 4°C/min, permanecendo por 5 min.

Osmometria de pressão de vapor

Um osmometro da Knauer modelo K-7000 foi utilizado na determinação da massa molar do óleo de mamona. As análises foram realizadas a 60°C, utilizando tolueno como solvente. Inicialmente, foi construída uma curva de calibração utilizando benzil como padrão. Em seguida, soluções de concentrações conhecidas de óleo de mamona em tolueno foram preparadas e analisadas. A massa molar do óleo de mamona foi determinada pela razão entre o coeficiente angular da curva da solução padrão e da amostra.

Viscosidade e Densidade

Um viscosímetro da Anton Paar modelo SVM 3000 foi utilizado na determinação da densidade e viscosidade a 40°C seguindo recomendação ANP, norma ASTM D-445. A variação da viscosidade com a temperatura foi determinada através do reômetro HAAKE RheoStress 6000 entre 30° e 150°C.

Entalpia, Capacidade calorífica e ponto de congelamento

A análise térmica corresponde a um grupo de técnicas na qual a propriedade física de uma substância é determinada em função da temperatura. Nesse estudo, a determinação dessas propriedades foi realizada por calorimetria de varredura diferencial (DSC) da Mettler Toledo modelo DSC-823e. O princípio de funcionamento do DSC consiste na determinação da diferença de energia fornecida pela substância em análise (amostra) e um material de referência quando essas substâncias são submetidas ao aquecimento (Timm, 1984), Figura 3.6. Foram determinados a entalpia, capacidade calorífica e o ponto de congelamento do biodiesel.

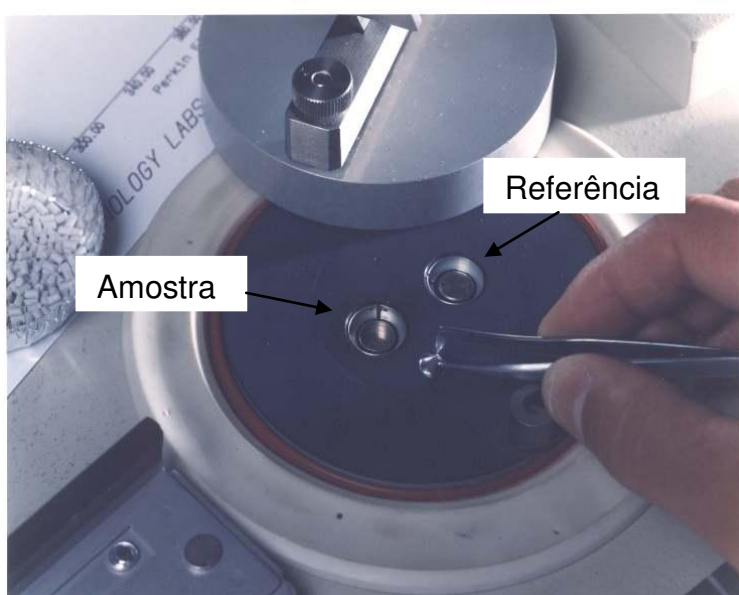


Figura 3.6 – Colocação da amostra no DSC.

As análises foram determinadas utilizando uma taxa de calor de 10 °/min, e vazão de nitrogênio de 50 mL/min, seguindo a ASTM E1269-01. A entalpia e a capacidade calorífica foram determinadas entre 50 e 150 °C. O ponto de congelamento do biodiesel de óleo de mamona foi determinado entre -140 e 40 °C. A temperatura de congelamento correspondeu ao máximo do pico de resfriamento. A entalpia de fusão (ΔH_{fus}) correspondeu ao resultado da integração do pico de resfriamento por mol de amostra.

Ácidos Graxos Livres (AGL)

A análise dos ácidos graxos livres foi realizada de acordo com a metodologia AOCS Ca 5a – 40. A amostra foi dissolvida em álcool etílico e titulada com hidróxido de sódio. A percentagem de ácidos graxos livres foi calculada em termos de ácido oléico, de acordo com a equação 3.3.

$$\%AGL = \frac{mL\ de\ alcali \times N \times 28.2}{massa(g\ de\ amostra)} \quad (3.3)$$

Nesta equação, mL de álcali representa o volume de hidróxido de sódio utilizado e N corresponde a normalidade do hidróxido de sódio. A constante 28,2 esta relacionada com o peso molecular do ácido oléico.

Determinação do índice de iodo

O índice de iodo mede o grau de insaturação dos óleo vegetais ou gorduras, consequentemente, quanto maior o índice de iodo maior a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na amostra. O índice de iodo também é definido como sendo o número de gramas de iodo absorvido por 100 g de produto. O grau de insaturação das matérias primas foi determinado utilizando duas

metodologias: AOCS Cd 1c-85, descrita na equação 3.3 e de acordo com o procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-129 do IPT (determinação do índice de iodo em ésteres metílicos de ácidos graxos). A composição em ácidos graxos das matérias primas foi determinada por cromatografia gasosa.

$$IV = (\%C16 : 1 \times 0,95) + (\%C18 : 1 \times 0,860) + (\%C18 : 2 \times 1,723) + (\%C18 : 3 \times 2,616) + (\%C20 : 1 \times 0,785) + (\%C22 : 1 \times 0,733) \quad (3.3)$$

Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi determinado seguindo a norma ASTM D 93-06: “Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester”. Analisado no IPT.

Água e Sedimentos

O teor de água e sedimentos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 1796-02: “Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by Centrifuge Method (Laboratory Procedure)”. O teor de água e sedimentos foi determinado em percentagem volumétrica (%vol.), essa análise foi realizada no IPT.

Corrosividade ao cobre

A corrosão foi analisada de acordo com a norma ASTM D 130-04: “Standard Test Method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test”. Análise realizada no IPT.

Enxofre total

O teor de enxofre foi determinado de acordo com a norma ASTM D 5453-06: “Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence”. Análise realizada no IPT.

Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação foi determinada de acordo com a norma EN 14112-03: “ Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methy Esters (FAME) - Determination of contamination in middle distillates”. Analise realizada no IPT.

Cinzas sulfatadas

O teor de cinzas sulfatadas foi determinada por meio da norma ASTM D 874-00: “Standard test method for sulfated ash from lubricating oils and additives” e foi realizada no IPT.

Poder calorífico

O poder calorífico foi determinado de acordo com a norma ASTM D 240-02(07): “Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter”. Analise realizada no IPT.

3.3.2 Sistema de destilação Reativa

Sistema financiado pelo projeto **CNPQ nº482336/2007-2** (Dimensionamento e montagem de uma planta de produção de biodiesel por destilação reativa). Esse projeto teve como objetivo geral o dimensionamento e montagem de uma planta de destilação reativa e a otimização das condições reacionais, utilizando planejamento de experimentos e metodologia de análise da superfície de resposta.

Inicialmente, foi realizado o dimensionamento e a montagem de um sistema de destilação reativa em escala de laboratório. Esse sistema é constituído por um pré-reator, uma coluna de destilação reativa preenchida com cilindros de vidro (recheio), um separador de produtos e tanques de armazenamento de matérias primas e produtos. Nesse sistema foi estudada a produção de biodiesel a partir de óleo de soja, etanol e hidróxido de sódio como catalisador. O álcool etílico foi utilizado para o aquecimento da coluna de destilação reativa e alimentado no refeedor.

O sistema foi dimensionado de acordo com a volatilidade relativa dos componentes envolvidos na reação de transesterificação; outros autores utilizaram a mesma metodologia para outros sistemas reacionais. Os reagentes foram óleo de soja que é o componente mais pesado ou *heavier-than-heavy key (HHK)* e etanol que corresponde ao componente mais leve ou *lighter-than-light key (LLK)*. Os produtos são constituídos por ésteres etílicos (biodiesel) que é o “chave leve” ou *light key (LK)* e a glicerina que representa o “chave pesado” ou *heavy key (HK)*.

A mistura entre reagentes constituídos por um chave muito pesado (HHK) e um chave muito leve (LLK) é muito difícil porque uma grande quantidade de reagentes pode coexistir ou permanecer na fase líquida. Esse fato é considerado como a pior possibilidade de mistura para um sistema de destilação reativa, uma vez que favorece a reação inversa (Tung, 2007).

O pré-reator que foi representado por um reator de agitação perfeita em batelada (BSTR) tem uma importante função no processo de destilação reativa pois os reagentes óleos vegetais e etanol possuem pouca solubilidade à temperatura ambiente. Por consequência disso, foi necessário uma pré-mistura dos reagentes durante 1 min. Esse fato favoreceu a formação de ésteres, que são solúveis em alcoóis e óleos vegetais. Os ésteres formados no pré-reator atuam como co-solvente favorecendo a transferência de massa entre o óleo vegetal e o álcool na coluna de destilação reativa e, conseqüentemente, o aumento da conversão em ésteres. Esse fato, também, foi observado por outros autores utilizando coluna de destilação reativa de pratos (He, 2006). Ressalta-se que a transferência de massa no início da reação de transesterificação é um fator limitante para a conversão em biodiesel, independente do tipo de reator ou sistema reacional utilizado (Van Gerpan, 2005).

Características do sistema reacional

- Sistema semi-batelada constituído por uma coluna de vidro empacotada por recheios de vidro (anéis); um pré-reator com agitador mecânico e camisa de

aquecimento; um separador de produtos; tanques para matérias primas e produtos.

- Coluna de vidro de 2,40 litros, equipada com condensador (água), medidor de temperatura no topo e no fundo da coluna e refeedor.
- O controle da vazão de refluxo, da vazão de alimentação e da vazão de retirada dos produtos foi realizado por bombas peristálticas.
- O refluxo foi mantido em 1/3 da alimentação baseado em testes preliminares.

Descrição do processo de produção de biodiesel no sistema de Destilação Reativa (DR)

Inicialmente, a coluna de destilação reativa foi aquecida utilizando álcool etílico. O etanol (400 mL) foi colocado no refeedor e mantido em ebulição por 30 min. Em seguida, todo o álcool foi recolhido como condensado no topo da coluna. Após o aquecimento da coluna de destilação reativa, a mistura proveniente do pré-reator foi alimentada nesta coluna. Ressalta-se que a temperatura do refeedor foi mantida constante em 120 °C, baseada nos ensaios preliminares, pois essa temperatura permitiu total ascensão do etanol ao longo da coluna mantendo a temperatura do topo em, aproximadamente, 78 °C.

A vazão de alimentação da coluna de destilação reativa foi mantida em 250 mL/min, a vazão de refluxo correspondeu a 1/3 desse valor (83 mL/min). O tempo de reação no pré-reator correspondeu a 1 min e o tempo de reação na coluna de destilação reativa foi de 5 min, totalizando 6 min de reação.

3.3.3 Reator de alta dispersão

O objetivo desse trabalho foi verificar se o reator *ultra-shear* (IKA, EUA) poderia ser utilizado para a produção de biodiesel, ou seja, conduzir a altas

conversões em éster em pouco tempo de reação. Esse equipamento foi cedido ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da FEQ/UNICAMP, para testes, pela empresa EGSA (equipamentos para gás do Brasil LTDA.). Esse equipamento é um misturador de alto desempenho constituído por estágios; esse equipamento é utilizado na produção de microemulsões ou dispersões finas. Nesse estudo três combinações de rotores e estatores (geradores) em série foram utilizados, essa conjunto contribuiu para a formação de partículas ou gotas de pequeno tamanho com uma distribuição altamente homogênea. Os geradores são facilmente conectados oferecendo maior flexibilidade. Nesse estudo, foi utilizado um reator com volume de 10 L, a agitação atingida foi de 7900 rpm e a vazão de saída do produto de 300 L/h. Um sistema de reciclo dos reagente/produtos foi utilizado para aumentar o tempo de residência dos reagentes no sistema e proporcionar maior conversão em produtos.

3.3.4 Sistema de pirólise de glicerina

Sistema financiado pelo projeto **CNPQ n°555134/2006-7** (Utilização de glicerina residual proveniente da produção de biodiesel na produção de gás de síntese). Este projeto tem como objetivo geral a utilização do subproduto proveniente do processo de produção do biodiesel, glicerina, como matéria prima para produção de gás de síntese. Sabe-se que esse processo vem a ser uma alternativa ecologicamente correta uma vez que a principal forma de obtenção desse gás é utilizando gás natural. O sistema de pirólise de glicerina foi dimensionado em escala de laboratório (Figura 3.4).

Descrição do processo de pirólise de glicerina

O processo de pirólise ocorreu num reator de leito fixo (200 mm de comprimento por 10,75 mm de diâmetro interno), Figura 3.7A. O reator foi preenchido com recheio de alumina ou quartzo que proporcionou a transferência

de calor ao reagente (glicerina) ou aumento da condutividade térmica, contribuindo para a formação da fase gasosa. A alumina e o quartzo foram escolhidos como recheio para o reator de pirólise por possuírem estabilidade térmica, não havendo possibilidade de degradação durante o aquecimento. O reator de leito fixo foi aquecido utilizando um forno elétrico, Figura 3.7B. A glicerina foi bombeada por meio de uma bomba analítica (Waters) e misturada com o gás de arraste (nitrogênio ou argônio). O gás de arraste foi utilizado porque proporciona a perfeita distribuição da corrente de glicerina na entrada do reator (semelhante à atomização) possibilitando uma distribuição uniforme do reagente no leito desse equipamento. A vazão do gás de arraste foi ajustada utilizando uma válvula agulha e controlada utilizando um medidor de vazão (rotâmetro). A temperatura do forno foi medida utilizando um termopar, conectado a um controlador de temperatura. A temperatura na entrada do reator também foi medida por meio de um termopar e coincidiu com a temperatura de operação do reator. Os produtos provenientes do reator foram condensados utilizando um banho de gelo com salmoura, formando uma corrente líquida que foi armazenada no coletor de líquidos (500 mL) e uma corrente gasosa que foi coletada em *bags* de 5L (SKC Inc., EUA). Após a reação, o reator foi resfriado e pesado para determinação do teor de cinzas.



A)



B)

Figura 3.7 – A) Reator de leito fixo; B) Reator de leito fixo dentro do forno elétrico.

3.3.5 Purificação da glicerina

A glicerina obtida no processo de produção de biodiesel possui impurezas provenientes da matéria prima (óleo vegetal e álcool) e resíduo de catalisador. Essa glicerina residual é contaminada com água, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, sais, sabões, resíduo de catalisador e ésteres, possui coloração alaranjada e concentração geralmente entre 45 e 65 % em massa.

A reação de hidrólise ou saponificação consiste na mistura de um triacilglicerol, ou ácido graxo com água em presença de catalisadores ácidos ou básicos. Nessa reação, são obtidos glicerina e ácidos graxos (sabão).

Inicialmente, a glicerina foi caracterizada em termos de acidez e teor de impurezas. A pH foi determinada com o uso de phmetro e o teor de impurezas foi

determinado por HPSEC. Visando eliminar a coloração e impurezas presentes na glicerina residual, foram testadas as seguintes metodologias:

Coluna de carvão ativado

Uma coluna de vidro (30 cm), contendo uma serpentina para aquecimento foi preenchida com carvão ativado e utilizada na purificação da glicerina. Inicialmente, foi realizada a purificação da glicerina sem aquecimento, mas a alta viscosidade dessa substância dificultava o escoamento através do leito de carvão ativado. Visando reduzir a viscosidade da glicerina foi realizado o aquecimento do sistema e da glicerina entre 70 – 100 °C. Outras possibilidades testadas foram a diluição da glicerina em etanol numa proporção entre 20 – 50 %v/v e também foi testada a diluição da glicerina em água na mesma proporção.

Destilador molecular

A glicerina foi neutralizada e, em seguida, purificada no protótipo do destilador molecular centrífugo, esse equipamento foi projetado por pesquisadores do LDPS (Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação) da FEQ/UNICAMP e financiado pelo projeto FAPESP num. 01/10092-2 (Batistella e Wolf-Maciel, 2001). O princípio básico de funcionamento de um destilador molecular é a sua operação em condições de pressão reduzida e tempos de residência extremamente curtos do material no equipamento. Auxiliado a isto, o material é submetido a temperaturas relativamente reduzidas, o processo não requer uso de solventes e opera sob condições oxidantes desprezíveis (alto-vácuo).

A glicerina foi alimentada a uma vazão pré-determinada, aquecida, degaseificada e espalhada sobre o evaporador na forma de uma fina camada, onde ocorreu a vaporização dos leves. O destilado foi condensado e removido do sistema por bomba peristáltica. O concentrado foi conduzido por calhas até a tubulação de saída e removido, também, por bomba peristáltica.

A capacidade operacional do equipamento que está entre 5 e 40 litros/hora possibilita seu uso em desenvolvimento e otimização de processos, bem como para pequenas produções. Para operação em regime contínuo, esta capacidade é razoável para se estabelecer uma pequena produção. As condições operacionais deste módulo podem ser de temperatura ambiente até 250 °C. As condições de pressão chegam a atingir 10^{-3} mmHg. Como qualquer outro tipo de destilador molecular, operações com pressões maiores que 10^{-2} mmHg torna o processo ineficiente.

3.4 Planejamento Experimental

3.4.1. Sistema de destilação reativa

O planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados para otimizar algumas variáveis de processo. As variáveis estudadas foram razão molar etanol:óleo de soja (3:1 a 9:1) e concentração de catalisador (0,5 a 1,5 % em massa). Foram realizados dois planejamentos experimentais. O primeiro planejamento foi um 2^2 mais 3 pontos centrais; as variáveis estudadas foram a concentração de catalisador (0,5 a 1,5 %) e a razão molar etanol : óleo de soja (3:1 a 6:1); a resposta analisada foi a conversão em éster. O segundo planejamento experimental 2^2 mais 3 pontos centrais e 4 pontos axiais foi realizado visando a otimização da conversão em éster. No primeiro planejamento, as duas variáveis estudadas foram estatisticamente significativas para o nível de confiança de 95 %, consequentemente, um segundo estudo dessas variáveis foi realizado visando otimizar as condições reacionais. No segundo planejamento experimental, a concentração de catalisador variou entre 0,5 e 1,5 %, como no primeiro planejamento e a razão molar etanol : óleo de soja variou entre 3:1 e 9:1, visando o aumento da conversão em éster.

3.4.2 Reator *Ultra-shear*

Os experimentos foram realizados utilizando óleo de soja como matéria prima, em presença de hidróxido de sódio como catalisador. O planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados na otimização das variáveis de processo. As variáveis estudadas foram tempo de reação (6 a 12 min), concentração de catalisador (0,5 a 1,5 %) e razão molar etanol : óleo vegetal (6:1 a 10:1). A maior conversão em éster obtida para o óleo de soja foi de 98% em massa de éster após 8 minutos de reação, razão molar etanol óleo de soja de 8:1 e concentração de catalisador de 1 % em massa.

3.4.3. Sistema de pirólise de glicerina

A pirólise da glicerina é influenciada por diversas variáveis tais como: vazão de gás de arraste, temperatura da reação, pureza da matéria prima, tempo de reação, granulometria, tipo de recheio do reator e vazão ou quantidade de glicerina alimentada no reator. Nesse estudo, o planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados na otimização das variáveis de processo que influenciam o rendimento da pirólise da glicerina. Foi realizado um planejamento completo 2^{4-1} + 3 pontos centrais. As variáveis estudadas foram a temperatura de reação, quantidade de glicerina, vazão de gás de arraste (argônio) e tempo de reação. A identificação dos produtos gasosos foi determinada mediante análises cromatográficas gasosa com detector de condutividade térmica e ionização de chamas. A identificação dos produtos líquidos foi realizada por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS). A caracterização da glicerina foi realizada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho (HPSEC) e o teor de umidade por Karl Fischer. Nesse estudo foi realizado o estudo preliminar desse sistema com glicerina comercial.

3.4.4 Reator em batelada

As variáveis de processo da etanólise do óleo de mamona foram estudadas utilizando planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta. As variáveis estudadas foram: temperatura de reação, concentração de catalisador e razão molar álcool etílico: óleo de mamona. A resposta avaliada foi conversão em éster obtida por cromatografia líquida por exclusão de tamanho.

3.5 Considerações finais

Nesse capítulo, foram apresentadas todas as metodologias, equipamentos e reagentes utilizados no desenvolvimento desse estudo. No processo de produção de biodiesel, algumas análises são necessárias para caracterização da matéria prima e dos produtos obtidos. A caracterização das matérias primas foi realizada através da acidez e determinação da composição em ácido graxo. A determinação da acidez possibilitou uma previsão do tipo e da quantidade de catalisador a ser usado no processo, uma vez que não é recomendado o uso de catálise básica para matéria prima com acidez superior a 0,5 % ou 1 mg de KOH/g de amostra por haver um consumo excessivo do catalisador pela reação de saponificação. A composição em termos de ácido graxo é importante na determinação da quantidade de álcool a ser usado na reação, uma vez que essa análise possibilita o cálculo da massa molar média da matéria prima (óleo vegetal ou gordura animal). A conversão da reação foi determinada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho; esse resultado traduz o comportamento da reação e permite a determinação de inúmeros parâmetros tais como: a constante cinética da reação de transesterificação, a energia de ativação e a influência das variáveis de processo na reação. A purificação do sub-produto (co-produto) do processo de produção de biodiesel também foi estudada. Por fim, a determinação da viscosidade, da entalpia, da densidade, do índice de iodo e da estabilidade

oxidativa permite o controle de qualidade do produto mediante comparação com as especificações vigentes.

CAPÍTULO 4 – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIOCOMBUSTÍVEIS PROVENIENTE DE SEIS MATÉRIAS PRIMAS.

Nesse trabalho foram determinadas algumas propriedades dos biodiesel provenientes de óleo de palma, óleo de mamona, resíduo de fritura, sebo bovino, óleo de côco e óleo de soja bruto. As características avaliadas foram: viscosidade, densidade, índice de acidez, índice de iodo, entalpia, capacidade calorífica, composição em ácidos graxos e acidez.

Título: Biodiesel properties from six raw materials

N. L. da Silva, C.B.Batistella, A.L.Jardini, M.R.Wolf Maciel, R. Maciel Filho

Artigo publicado no VIII IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN – EQUIFASE 2009, Algarve, Portugal.

Abstract

Biodiesel is an alternative diesel fuel derived from a renewable feedstock such as vegetable oil or animal fat. It is biodegradable and produces lesser CO, sulfur dioxide and unburned hydrocarbons than petroleum-based fuel. The physicochemical properties of biodiesel such as density, viscosity, heat capacity and enthalpy may influence the combustion and exhaustive emission. This work presents a comparative study of heat capacities, enthalpy, density, viscosity, and iodine value of biodiesel from six raw materials. The biodiesel were made using bioethanol and sodium hydroxide as catalyst in laboratory scale. The raw materials used were crude soybean oil, castor oil, palm oil, animal fat, waste frying oil, and coconut oil. The heat capacities and enthalpies were measured in the temperature range from 283 to 423 K. The density and viscosity were determined at 313 K (40 °C) and a rheological study of the viscosity variation with the temperature were presented. These properties are very important to design and to define operating strategies for industrial plants of biodiesel with desired properties and required equipments and systems for industrial plants of biodiesel. The results show an increase of the viscosity with the density. It is in agreement with Dermirbas [1] and it is influenced by the original crude oil. The viscosity variation from castor oil, frying oil, animal fats and crude soybean oil were according to exponential decrease, it is in agreement with Wang [2] for Newtonian fluids. The results show that the biodiesel properties are influenced by the original raw materials. The biodiesel viscosity decreases as temperature increases, according to Goodrum [3]; this is attributed to a reduction in cohesive forces between the molecules in the liquid as temperature increases. The determination of iodine value is important because the unsaturation can lead to deposit formation and storage stability problems with fuel. In this study, only the frying oil biodiesel had an iodine value larger than the Europe specifications.

Keywords: Biodiesel, Density, Viscosity, Heat capacities, Enthalpy

1. Introduction

Biodiesel can be defined by American Society for Testing Materials (ASTM) as monoalkyl esters of long chain fatty acids derived from a renewable lipid feedstock, such as vegetable oil and animal fat, for use in diesel engines. This fuel is produced through transesterification reaction of fats preferentially with alcohol of low molar mass. Bioethanol or ethanol from sugar cane is an alternative to methanol, because it allows production of entirely renewable fuel.

A complete understanding of the physical properties of biodiesel raw material is necessary to the development of fuel or fuel extenders using this feedstock. The properties of the various individual fatty esters that comprise biodiesel determine the overall fuel properties. Structural features that influence the physical and fuel properties of a fatty ester molecule are chain length, degree of unsaturation, and branching of the chain. These properties are cetane number and ultimately exhaust emissions, heat of combustion, cold flow, oxidative stability, viscosity, and lubricity [4].

Physicochemical properties of bio- and petroleum-based diesels, such as density, bulk modulus, and heat capacity are different due to dissimilar chemical composition of the fuel. That may influence combustion and exhaust emission. Density is one of the most important properties of fuels, because injection systems, pumps and injectors must deliver the amount of fuel precisely adjusted to provide proper combustion. The spray characteristics upon injection have been closely related to NO_x content in the exhausts, it depends on the exhausts temperature and on the heat capacity of fuel. According to Dermirbas (2008), an increase in density from 848 to 885 g/L from methyl esters increase the viscosity from 2.83 to 5.12 mm²/s and the increase are highly regular. Dermirbas (2008) present a comparative study between the methyl ester properties and the raw materials properties, but does not present results of castor oil and frying oil [5-9].

The viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications. The dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of liquid under external shear forces [8].

Enthalpy is the heat energy necessary to bring a system from a reference state to a given state. Enthalpy is a function only of the end states and it is the integral of the specific heats with respect to temperature between the limit state, plus any latent heat of transition that occurs within the interval. The usual reference temperature is 0 °C (32 °F). Enthalpy data is easily obtained from specific heat data by graphic integration. Generally, only differences in enthalpy are required in engineering design, that is, the quantity of heat necessary to heat (or cool) a unit amount of material from one temperature to another [10].

The vegetable oil is better than diesel fuel in terms of sulfur content, flash point, aromatic content, particle matter emission, greenhouse gas emission and biodegradability. Many publications show the vegetable oils and biofuel properties. Demirbas (2008) describes a method for estimating the physical properties of soybean oil based methyl ester on their chemical composition and structure over a wide temperature range, up to the critical temperature. The properties of eleven vegetable oils were studied by Goering [11]. This study concludes that the castor, linseed, and safflower oils have unfavorable fuel properties. Other studies confirm the castor oil properties, this oil fatty structure contains about 90 %wt of ricinoleic acid. This acid has a hydroxyl group, and then it is the unique vegetable oil totally soluble in alcohol. Same biofuel properties such as viscosity, heat value, cetane number, flash point, oxidation stability, and lubrication of castor oil biodiesel are different [12-14].

This work shows the influence of raw material composition in the biodiesel properties. The heat capacities, enthalpies, densities and viscosities were measured at atmospheric pressure. The biodiesel raw materials were coconut oil, palm oil, castor oil, crude soybean oil, frying oil and animal fat. Comparative results

of these properties for ethyl esters are not present in the open literature for these six raw materials; then this work aims to describe the effect of fatty acids structure on the heat capacities, enthalpies, viscosities and densities. Moreover, the influence of temperature on the heat capacities and enthalpies is shown.

2. Materials and Methods

2.1 Raw materials

The castor oil, crude soybean and palm oil were obtained from Aboissa (São Paulo, Brazil), the frying vegetable oil was collected from local Brazilian restaurant, the crude coconut oil was donated by Copra (Maceio, Brazil) and the waste animal fat was donated from a Brazilian butcher's.

2.2 Raw materials characterization

The raw materials free fatty acids content was determined according to the AOCS official method Ca 5a-40 as oleic acid. Gas chromatography equipped with a flame ionization detector and with a DB 23 column was used for the raw material composition determination. The fatty acid compositions of the fats were determined by gas-liquid chromatography (GLC). The coconut, palm, soybean, frying oil and animal fat were converted into fatty acid ethyl esters (FAEE) according to Hartman [15]. The castor oil composition was obtained according to Lima da Silva [16].

2.3 Chromatographic analyses

The high-performance size-exclusion chromatography (Waters, USA) equipped with two columns Styragel HR 0.5 and HR 2 (Waters) were connected in series and with a differential refractometer detector model 2410 (Waters). This equipment was used for the triacylglycerols, diacylglycerols, monoacylglycerols, ethyl esters and

glycerol analyses. The Schoenfelder [17] methodology was adapted to biodiesel analysis.

2.4 Biodiesel production

The reactions were performed in a batch reactor of 1 L. The system was maintained at atmospheric pressure and the experiments were carried out at constant temperature. The agitation was kept constant at 400 rpm. The reaction time was of 30 minutes. The experiments were carried out using sodium hydroxide concentration and ethanol quantity enough to cause a biodiesel conversion above 90 %wt. Initially, the reactor was loaded with 400 g of raw material, preheated to desired temperature and the agitation started. The sodium hydroxide was dissolved in ethanol and the reaction starts when the alcoholic solution was added to the vegetable oil. After the reaction, the ethanol excess was removed in rota-evaporator under vacuum; then two layers were formed; the upper layer was composed of esters (biodiesel) and the lower one made of glycerol. Then, the ethyl esters were washed and dried in order to remove the impurities. After the purification process, the biofuels were obtained with 99 %wt of ethyl esters.

2.5 Determination of enthalpies and heat capacities

Biodiesel samples were analyzed in a differential scanning calorimetric (DSC), model DSC-823e and mark Mettler Toledo. Firstly, the samples were weighed and placed in a pan (Aluminum of 40 μ L) into the furnace. Samples analyzed for separated with a heating rate of 20 $^{\circ}$ C/min, using as inert gas nitrogen with flow rate of 50 ml/min, according to ASTM designation E1269-01. The samples were analyzed from 50 to 150 $^{\circ}$ C.

2.6 Determination of viscosity and density

The density and viscosity were determined by Stabinger Viscometer SVM 3000 (Anton Paar). The SVM 3000 works according to a new, patented (EP 0 926 481 A2) measuring principle. It is necessary to fill up the measuring cell with 3 ml of sample in order to obtain both dynamic and kinematic viscosity and density values. These properties were measurement at 40 °C (313 K) according to the ASTM D-445.

The influence of the temperature on biofuels viscosities were determined by rheometer (RheoStress 6000). The measures were determined according to the controlled shear rate principle. A speed (angular velocity) is present in the sensor system; this sensor when filled with a sample causes a shear rate. The torque required for achieving and maintaining the desired shear rate is the viscosity-proportional parameter. The viscosity variation with the temperature from 25 °C to 150 °C was determined using a shear constant of 100 s⁻¹.

2.7 Determination of iodine index

The iodine index (IV) was determined according to the AOCS Cd 1c-85. The method determines the iodine value for edible oils directly from fatty acid composition. This determination is applicable to triacylglycerols, free fatty acids, and their hydrogenated products. After the determination of the raw materials fatty acid compositions by CG the triacylglycerol iodine value is determined according to equation (1). The iodine values were expressed as grams of iodine absorbed / 100 g of sample.

$$IV = (\%C16:1 \times 0.950) + (\%C18:1 \times 0.860) + (\%C18:2 \times 1.723) + (\%C18:3 \times 2.616) + (\%C20:1 \times 0.785) + (\%C22:1 \times 0.723) \quad (1)$$

3. Results and discussions

Table 1 shows the raw material free fatty acid contents, and Table 2 depicts the raw materials fatty acid profile determined by CG. Figure 1 shows a typical chromatogram of transesterification process at 10 minutes of reaction. Figure 2 presents a chromatogram of the ethyl ester or biodiesel after purification. The results prove the biodiesel purity reached with the purification step. The biodiesel properties were determined for the purified biodiesel samples because trace of impurities such as raw materials, catalysts or glycerol cause wrong determinations of the properties.

Table 1 – Free fatty acid content

Raw Material	Free Fatty Acids (%)
Animal fat	2.87
Castor oil	1.20
Coconut oil	0.32
Frying oil	2.12
Palm oil	0.19
Soybean oil	0.60

Table 2 – Fatty acid composition

Raw Material	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:1 ^a	18:2	18:3	20:0	22:0
Animal fats				2.1	24.0	23.5	45.8			2.6		
Castor oil					1.6	0.9	3.0	89.5	3.7		0.3	0.6
Coconut oil	4.1	4.0	41.8	21.9	12.3	2.7	10.2		3.1			
Frying oil					12.0	5.0	25.0		52.0	6.0		
Palm oil			0.3	1.5	40.0	5.0	40.0		11.0	0.3	0.8	
Soybean oil					11.0	5.1	27.0		51.3	5.4		

Caprylic (8:0), Capric (10:0), Lauric (12:0), Myristic (14:0), Palmitic (16:0), Stearic (18:0), Oleic (18:1), Ricinoleic acid (18:1^a), Linoleic (18:2), Linolenic (18:3), Arachinic (20:0), Behenic (22:0).

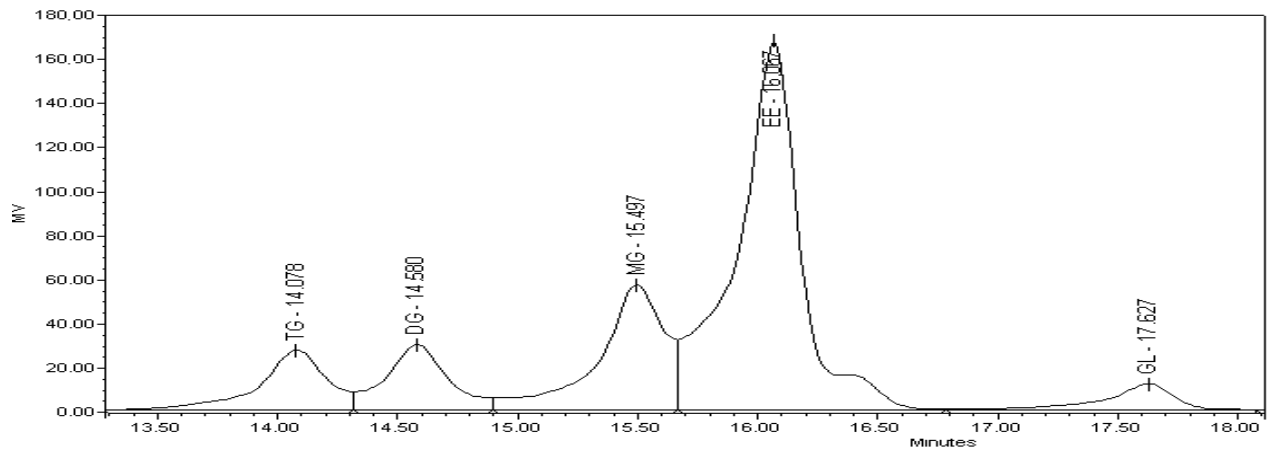


Figure 1 - Typical chromatogram of castor oil ethanolsis using the HPSEC: TG - Triacylglycerols; DG - Diacylglycerols; MG - Monoacylglycerols; EE - Ethyl ester; GL - Glycerol.

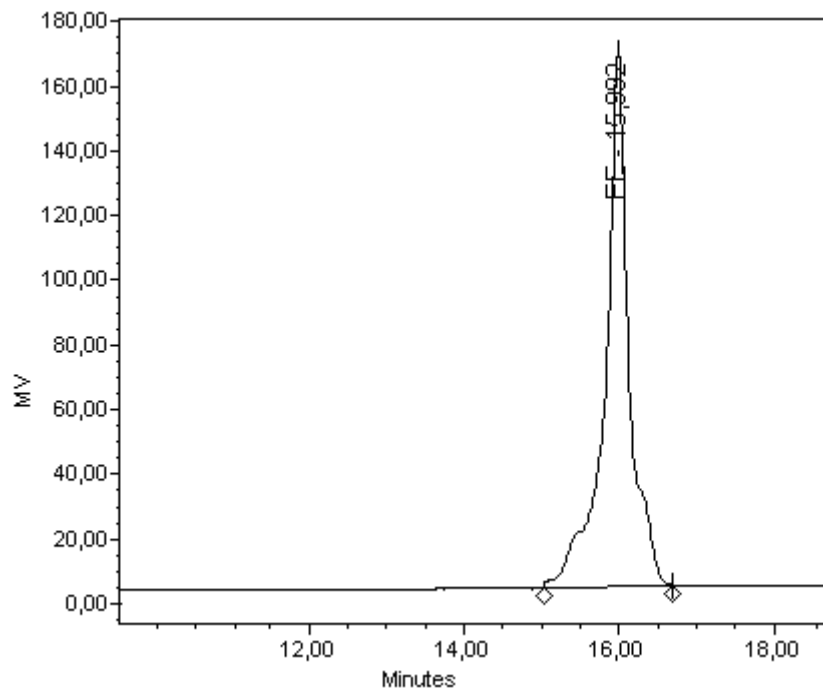


Figure 2 - Chromatogram of castor oil biodiesel after purification process using the HPSEC: EE - Ethyl ester.

3.2 Iodine value

Table 3 shows the iodine value. This determination is a description of the unsaturation of the vegetable oil. The results show that the frying oil has the highest iodine value, followed by the crude soybean oil, the castor oil, palm oil, animal fat and coconut oil. The greater degree of unsaturated fatty acids such as linoleic acid, linolenic acids in soybean oil and frying oil cause the high iodine value. There is no Brazilian specification for iodine value but according to the EN 14111 (European Committee for Standardization) this value should be lower than 120 mg iodine/100 g sample. Thus, the biodiesel from frying oil and soybean oil are not suitable to be used as an alternative fuel according to Table 3.

Table 3 – Iodine value

Raw Material	(IV)
Castor oil	85.96
Palm oil	54.24
Coconut oil	14.14
Crude soybean oil	126.20
Frying oil	127.26
Animal fats	46.20

3.3 Enthalpy and heat capacity

The biodiesel from castor oil presents a faster increase of enthalpy and heat capacity with the temperature and these properties for animal fat biodiesel has opposite effects. The castor oil biodiesel has about 90 percent of ethyl ricinoleate and the presence of the hydroxyl group can influence this property. The increase of the heat capacity of biodiesel with the temperature is in agreement with Dzida [17] for methyl esters of rapeseed oil. The enthalpies increase linearly with the temperature and the heat capacities increase according to four order polynomial

equation, Figures 3 and 4. Table 4 shows correlations of enthalpies and heat capacities.

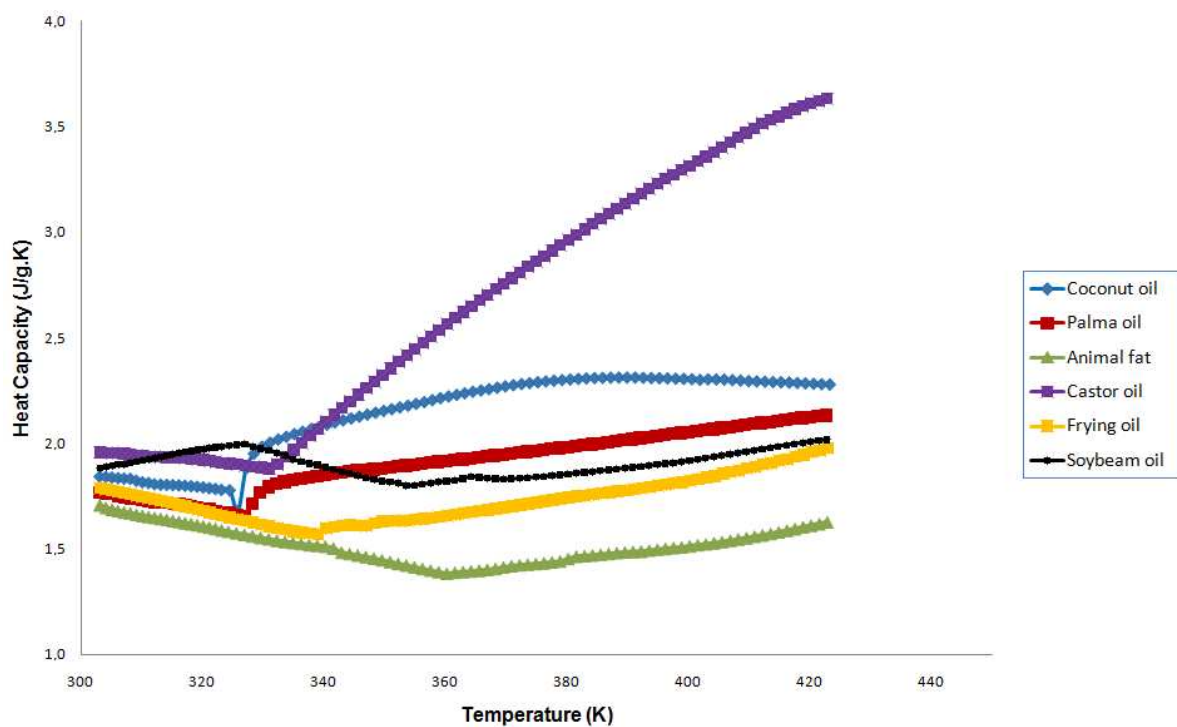


Figure 3 – Specific heat capacity curves for biodiesel from different raw materials

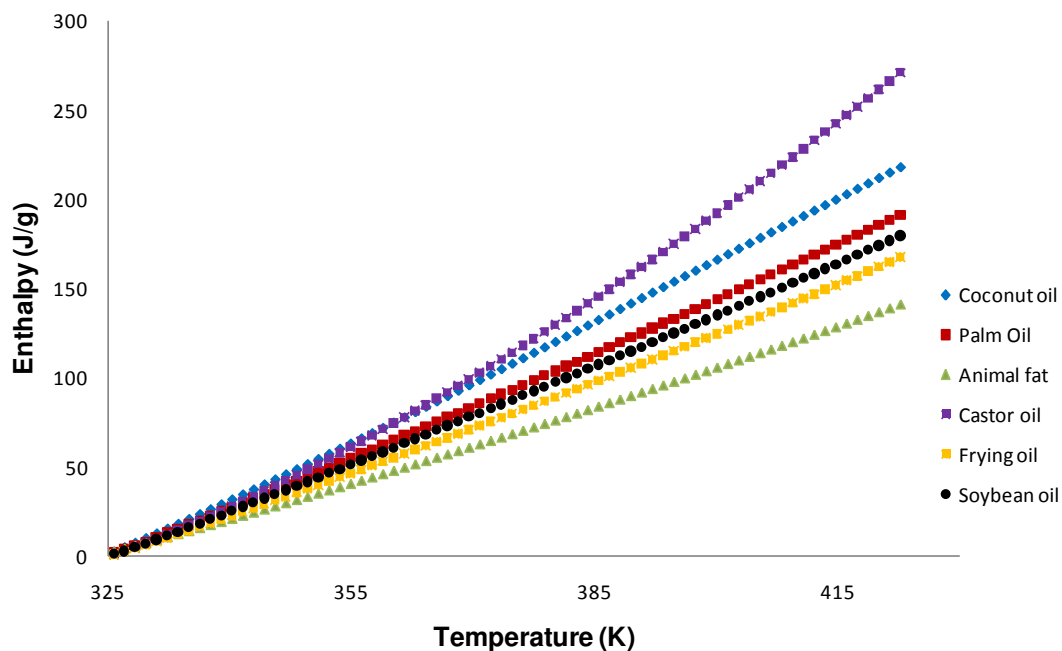


Figure 4 – Enthalpy curves for biodiesel from different raw materials

Table 4 - Enthalpies and heat capacity correlations

Raw material	Correlation			
	Enthalpy		Heat capacity	
	Equation	R ²	Equation	R ²
Animal fat	1.419T - 382.3	0.999	$-4\text{E-}09\text{T}^4 + 6\text{E-}06\text{T}^3 - 0.002\text{T}^2 + 0.640\text{T} - 48.69$	0.954
Castor oil	2.502T - 737.9	0.983	$5.637\ln(\text{T}) - 30.53$	0.936
Coconut oil	2.124T - 616.9	0.997	$1.795\ln(\text{T}) - 8.438$	0.846
Frying oil	1.652T - 469.1	0.998	$1\text{E-}09\text{T}^4 - 2\text{E-}06\text{T}^3 + 0.001\text{T}^2 - 0.447\text{T} + 51.63$	0.975
Palm oil	1.876T - 540.5	0.998	$1.267\ln(\text{T}) - 5.567$	0.899
Soybean oil	1.798T - 511.8	0.999	$-2\text{E-}08\text{T}^4 + 4\text{E-}05\text{T}^3 - 0.019\text{T}^2 + 4.679\text{T} - 421.3$	0.902

3.4 Density and viscosity

Table 5 presents the dynamic viscosity and density of biodiesel from different raw materials. The ethyl ester from castor oil presents the highest viscosity and density and the coconut biodiesel has the lowest viscosity and density. The castor oil biodiesel is composed of about 90 %wt of ethyl esters from ricinoleic acid (C18:1).

The molar mass of this ester is 326.5 kg/kgmol, whereas, the coconut biodiesel has 81 % of esters from Caprylic (8:0), Capric (10:0), Lauric (12:0), Myristic (14:0). The coconut biodiesel molar mass is approximately 256 kg/kgmol. Then, these properties increase with the biodiesel molar mass or the ester chain length.

Table 5 – Viscosity and density (40°C)

Oil	Raw materials		Biodiesel	
	Viscosity (cSt)	Density (g/cm ³)	Viscosity (cSt)	Density (g/cm ³)
Castor	245.840±0.302	0.9460± 0.0016	15.29± 0.014	0.9042± 0.00005
Animal fat	45.250±0.09	0.8969±0.0003	5.99±0.008	0.8565±0
Coconut	28.749±0.019	0.9078±0.0001	3.025±0.025	0.8492±0
Palm	41.513±0.1966	0.8990±0.0002	4.8531±0.0039	0.8539±0
Crude soybean	38.20±0.030	0.8908± 0.0001	4.3435± 0.013	0.8623± 0.0001
Frying	46.20±0.030	0.9048± 0.0002	6,41± 0.010	0.8664± 0.0002

The rheological behavior of the biodiesel viscosities were shown in Figures 5-10. The viscosity variation from castor oil, frying oil, animal fats and crude soybean oil were according to an exponential decrease, which is in agreement with Wang [17] for Newtonian fluids. The influence of temperature on viscosity of coconut oil and palm oil were not described as Newtonian fluids.

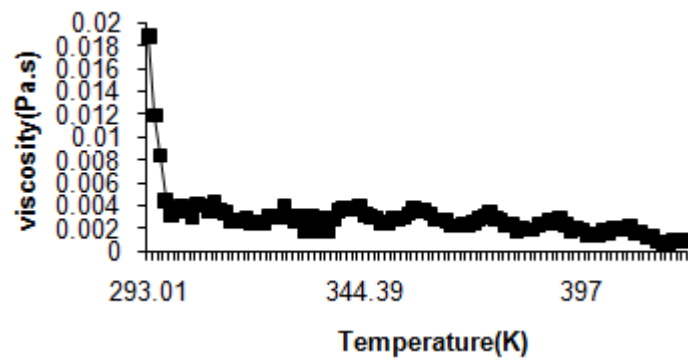


Figure 5 – Dynamic viscosity as function of temperature of coconut biodiesel

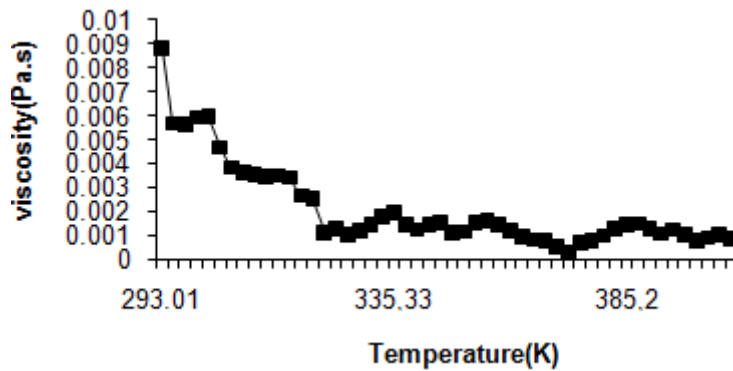


Figure 6 - Dynamic viscosity as function of temperature of palm biodiesel

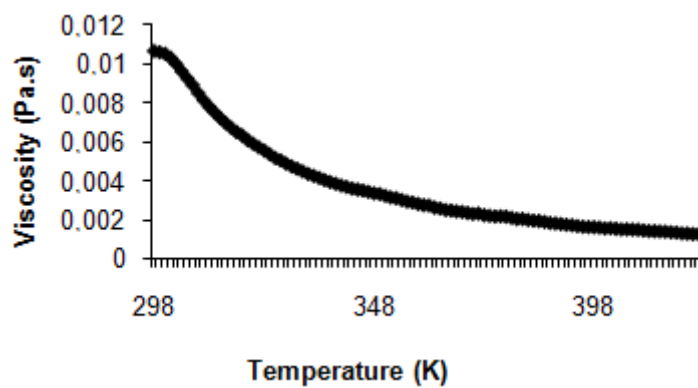


Figure 7 - Dynamic viscosity as function of temperature of crude soybean biodiesel

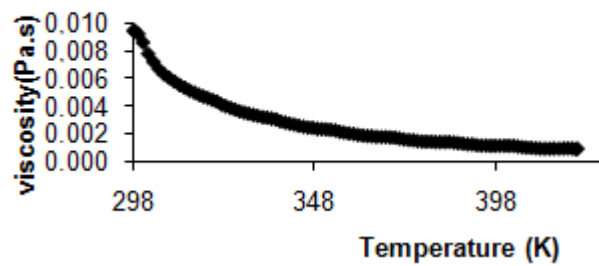


Figure 8 - Dynamic viscosity as function of temperature of animal fat biodiesel

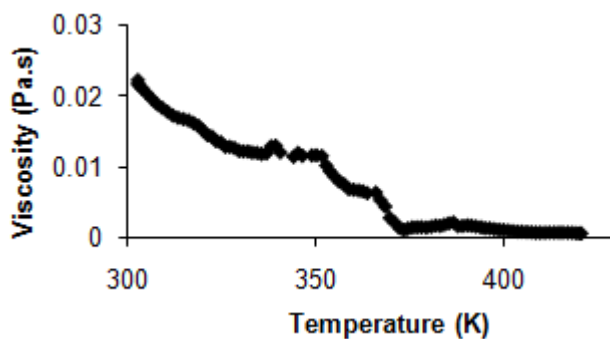


Figure 9 - Dynamic viscosity as function of temperature of frying oil biodiesel

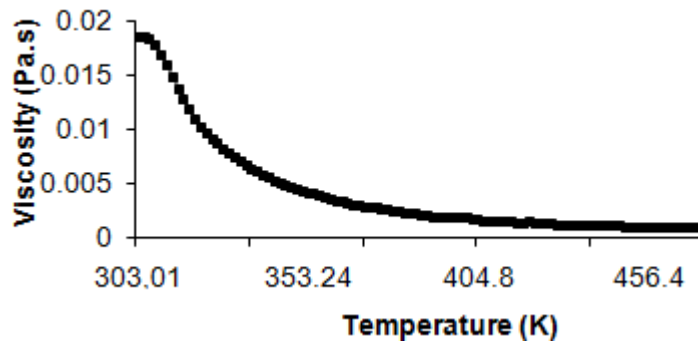


Figure 10 - Dynamic viscosity as function of temperature of castor oil biodiesel

4. Conclusions

The determination of enthalpies and heat capacities of several bioesters (biodiesels) using DSC equipment as well as evaluation of the behavior of these properties in function of temperature are very important in studies of equipments and systems for industrial plants of biodiesel.

Biodiesel from castor oil shows that enthalpy is very susceptible at temperature unlike other biodiesel sources. This fact may be considered due to the hydroxyl group present in the ricinoleic ester. However, the heat capacity behavior is similar to other biodiesels.

The ethyl ester from castor oil presents the highest viscosity and density and the coconut biodiesel has the lowest viscosity and density. The results show that the biodiesel properties are influenced by the original raw materials. The biodiesel viscosity decreases with the increasing in temperature, and according to Goodrum [16], this happens because the cohesive forces between the liquid molecules decrease with the increase of temperature.

The determination of biodiesel iodine value is important to biodiesel specification because high unsaturations can lead to deposit formation, and storage stability problems. In this study, only the frying oil and soybean oil biodiesel have a iodine value larger than the Europe specifications.

5. References

- [1] Dermirbas A. Fuel 2007; 87: 1743-1748.
- [2] Wang T., and Briggs J.L.(2002), JAOCS, 79, 831-836.
- [3] Goodrum J. W., Geller D. P., and Adams T.T.(2002), JAOCS, 79, 961-964.
- [4] Knothe, G. (2007), Fuel Processing Technology 86, 1059-1070.
- [5] Boehman, A. L., Morris, D., Szybist, J.P. (2003), Energy Fuels 18, 1877-1882.

- [6] Kegl, B. (2006), Fuel 85, 2377-2387.
- [7] Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (2004), ASTM, D 7042-04.
- [8] Forson, F.K., Oduro, E.K., Hammond-Donkoh, E.(2004), Renew Energy 29, 1135-1145.
- [9] Demirbas, Y.(2003), Energy Sources 25, 721-728.
- [10] Speight, J.G. (1998), The Chemistry and Technology of Petroleum, 3th ed., Marcel Dekker, Inc., New York.
- [11] Goering, E. C., Schawab, A. W., Daugherty, M. J., Pryde, E. H., Heakin, A. J.(1982), Transaction of The ASAE.
- [12] Lima Silva, N., Wolf Maciel, M.R, Batistella, C.B e Maciel Filho, R.(2006), Applied Biochemistry and Biotechnology 129-132.
- [13] Conceição, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Jr, V. J. F., Souza, A. G. (2007), Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, 964-975.
- [14] Cvengros, J., Paligová, J., Cvengrosová, Z.(2006), Eur. J. Lipid Sci. Technol. 108, 629-635.
- [15] Hartman, L., Lago, R. C. A. (1973), Laboratory Practice 22, 475-476.
- [16] Silva, N. L., Rivera, E. C., Batistella, C. B., Lima, D. R., Maciel Filho, R., Wolf-Maciel M. R., Biodiesel production from vegetable oils: operational strategies for large scale systems. 18th ESCAPE. Amsterdam: Elsevier, 2008, v. 25, p. 1101-1106.
- [17] Schoenfelder, W.(2003), Eur. J. Lip. Sci. and Technol. 105, 45-48.
- [18] Dzida, M., Prusakiewicz, P.(2008), Fuel 87, 1941–1948.

CAPÍTULO 5 – PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Título: Biodiesel production from vegetable oils: Operational strategies for large scale systems.

Nívea de Lima da Silva, Elmer Ccopa Rivera, César Benedito Batistella, Danilo Ribeiro de Lima, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel

Nesse trabalho foi realizada a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação de óleo de mamona e resíduo de fritura. Um estudo comparativo das velocidades das reações também foi apresentado.

Artigo publicado: Computer Aided Process Engineering, vol. 25, 1101-1106, 2008.

Abstract

This work presents the transesterification process of vegetable oils with bioethanol in the presence of sodium hydroxide as catalyst, because it leads to better conversion and smaller reaction time. A computer-aided tool of this system to model the kinetic of biodiesel production was developed to explore the impact of each strategy on the process behaviour which is an important issue to lead the process to be operated at high level of performance. An analysis was made of the temperature effects on the reaction rates, and it was determined the reaction rate constants and the activation energies derived from experimental observation. The kinetic data showed to be satisfactory for a wide range of operating conditions. The assessment of possible implementation difficulties are carefully considered and discussed.

Keywords: biodiesel, ethanolysis, transesterification, modeling, optimization.

1. Introduction

Biodiesel is a clean burning fuel derived from a renewable feedstock such as vegetable oil or animal fat. It is biodegradable, non-inflammable, non-toxic and produces lesser CO, sulfur dioxide and unburned hydrocarbons than petroleum-based fuel. Biodiesel is a fuel made from fat. Either virgin vegetable oil or waste vegetable oil can be used to make quality fuel. Fats are converted to biodiesel through a chemical reaction involving alcohol and catalyst. Nowadays, due to the price of virgin oil such as canola, soybean oil, the use of low-cost feedstock, such as waste frying oils in an acid-catalyzed process, should help make biodiesel competitive in price with petroleum diesel, beyond being a suitable way to reuse waste materials. Alternatively, it is a good strategy to find out some vegetable oils that are not used in the food chain so that they tend to be a cheaper feedstock, as

is the case for castor oil. Bioethanol (ethanol from biomass) is an alternative to methanol, because it allows production of entirely renewable fuel [1]. For both feedstocks, the transesterification reaction takes place in the biodiesel process production. This reaction can be carried out in the presence of alkaline, acid, and enzymatic catalyst or using supercritical alcohol [2].

Another issue in transesterification processes is the influence of temperature on the kinetics. Thus, a description of the influence of temperature on kinetics of the biodiesel production is essential for a reliable mathematical modeling to be used in process design, optimization, control and operation. During the last years, several studies of the transesterification process mathematical modeling involving various types of vegetable oil have been carried out [3-5]. Hence, the difficulty in modeling transesterification processes is essentially on the precise description of the kinetics and robust modeling can only be achieved by incorporating reliable computer-aided procedures.

Bearing this in mind, in this work, the modeling of transesterification process of vegetable oils is studied focusing on developing a systematic method that can be used whenever an estimation of reaction rate constants is necessary.

2. Experimental Procedure

2.1. Materials

The castor oil was obtained from Aboissa (São Paulo, Brazil) and the frying vegetable oil was collected from local Brazilian restaurant. The castor oil contained 1.2 % of free fatty acid (FFA) and the frying oil contained 3.2 % of free fatty acids determined according to the AOCS official method Ca 5a-40 as oleic acid. The sodium hydroxide and the anhydrous ethanol were obtained from Synth (São Paulo, Brazil). All the standards were supplied by Sigma-Aldrich Chemical Company, Inc. (St. Louis, Mo).

2.2. Equipment

The experiments were carried out in a batch stirred tank reactor (BSTR) of 1 liter, equipped with a reflux condenser, a mechanical stirred, and a stopper to remove samples.

2.3. Method of analysis

Gel-permeation chromatography (Waters, USA) also called high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) was used for the triacylglycerols (TG), diacylglycerols (DG), monoacylglycerols (MG), ethyl esters (EE) and glycerol (GL) analyses according to Shoenfelder [6]. The mobile phase was HPLC-grade tetrahydrofuran (JT Baker, USA). The relative percentage of each component (X_i) was given by HPSEC and it was determined by equation (1), where X_i was calculated dividing the peak area of a component A_i (A_{TG} , A_{DG} , A_{MG} , A_{EE} or A_{GL}) by the sum of the peak area of all components.

$$x_i = \left(\frac{A_i}{\sum_{i=m}^n A_i} \right) \quad (1)$$

The molar concentration was calculated using equation 2, M_i was determined by dividing the product of the density (d_i) by the relative percentage (x_i) by the molar mass of each component (Mw_i).

$$M_i \text{ (mol/L)} = \left(\frac{x_i \times d_i \times 1000}{Mw_i} \right) \quad (2)$$

2.4. Experimental conditions

The system was maintained at atmospheric pressure and the experiments were carried out at constant temperature. The agitation was kept constant at 400 rpm.

The reaction time was about 25 minutes. The experiments were carried out with 1 % wt of sodium hydroxide, molar ratio ethanol: vegetable oil of 6:1. To examine the temperature dependency of the reaction rate constants, reactions at 30, 40 and 50 °C were studied.

2.5. Procedures

Initially, the reactor was loaded with 400 g of either castor oil or frying oil, preheated with the desired temperature and the agitation started. The sodium hydroxide was dissolved in ethanol and the reaction starts when the alcoholic solution was added to the vegetable oil. During the reaction, samples were prepared by dilution of 0.1 g of the reaction in 10 ml of THF. After dilution, the samples were filtered and analyzed in the HPSEC (high-performance size-exclusion chromatography). Twelve samples were collected during the course of each reaction.

3. CAPE tool for Biodiesel Production (Transesterification)

Specifically, a step-by-step optimization procedure for the calculation of the reaction rate constants as a function of temperature used in this work is described below.

3.1. Determination of the appropriate forms of rate expressions

A system of differential equations based on kinetic model presented by Nouredini and Zhu [1] and Bambase et al. [2], shown in equations 3-8 were used to model the stepwise transesterification reaction.

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

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][EE] - k_3[DG][A] + k_4[MG][EE] \quad (4)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][EE] - k_5[MG][A] + k_6[GL][EE] \quad (5)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][EE] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][EE]^3 \quad (6)$$

$$\frac{d[EE]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][EE] + k_3[DG][A] - k_4[MG][EE] + k_5[MG][A] - k_6[GL][EE] + k_7[TG][A] - k_8[GL][EE] \quad (7)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[EE]}{dt} \quad (8)$$

where [TG], [DG], [MG], [EE], [A] and [GL] are the respective concentrations of tri triacylglycerols,, diacylglycerols, triacylglycerols,, mono triacylglycerols,, ethyl ester, alcohol, and glycerol expressed in mol/L. Kinetic rate constants have units L/mol·min.

3.2. Estimate a set of temperature dependent kinetic rate constants for each temperature considered in the experiments

Temperature dependent kinetic rate constants of the three consecutive and reversible reactions were established based upon the kinetic scheme presented in equations 3-8. Let θ specify the parameters vector, which contains all the kinetic rate constants. The objective of the mathematical estimation of model parameters is to find out θ by minimizing the objective function, $\min E(\theta)$:

$$E(\theta) = \sum_{n=1}^{np} \left[\frac{([TG]_n - [TG]e_n)^2}{[TG]e_{\max}^2} + \frac{([DG]_n - [DG]e_n)^2}{[DG]e_{\max}^2} + \frac{([MG]_n - [MG]e_n)^2}{[MG]e_{\max}^2} + \frac{([GL]_n - [GL]e_n)^2}{[GL]e_{\max}^2} + \frac{([EE]_n - [EE]e_n)^2}{[EE]e_{\max}^2} \right] = \sum_{n=1}^{np} \varepsilon_n^2(\theta) \quad (9)$$

where $[TG]e_n$, $[DG]e_n$, $[MG]e_n$, $[GL]e_n$ and $[EE]e_n$ are the molar concentrations of tri triacylglycerols,, di triacylglycerols,, mono triacylglycerols,, glycerol and ethyl ester at the sampling time n . $[TG]_n$, $[DG]_n$, $[MG]_n$, $[GL]_n$ and $[EE]_n$ are the concentrations computed by the model at the sampling time n . $[TG]e_{\max}$, $[DG]e_{\max}$, $[MG]e_{\max}$, $[GL]e_{\max}$ and $[EE]e_{\max}$ are the maximum measured concentrations and the term np

is the number of sampling points. Here $\varepsilon_n(\theta)$ is the error in the output due to the n^{th} sample.

The determination of the feasible region of the total search space in the multiparameter optimization of the deterministic model is complex. For this reason, in this work, the optimization procedure to minimize equation 9 is based on the combination of two optimization techniques. Initially, the potential of global searching of real-coded genetic algorithm (RGA) was explored for simultaneous estimation of the initial guesses for each kinetic rate constants in the model. Subsequently, the quasi-Newton algorithm (QN), which converges much more quickly than RGA to the optimal, was used to continue the optimization of the kinetic rate constants near to the global optimum region, as the initial values were already determined by the RGA global-searching algorithm.

3.3. Apply an equation based on Arrhenius form to describe the influence of temperature and fit it to the optimized values obtained for each temperature

From the k -values obtained at different temperatures, the activation energy for each ethanolysis step was estimated using the integrated form of the Arrhenius equation:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

where k is the reaction rate constant, L/mol·min; A is the frequency factor; E_a is the activation energy, cal/mol; R is the universal gas constant, $R = 1.9872$ cal/mol·K and T is the absolute temperature, K.

4. Results and Discussion

4.1. Transesterification reaction

The frying oil had a FFA (Free Fat Acid) content higher than 1 %, then the alkaline catalyst would be destroyed because the FFA reacted with the sodium hydroxide to produce soaps and water, hence, reducing the ester conversion. Figures 1 (A and B) show the effect of the time on the frying oil and castor oil transesterification. The castor oil transesterification is very rapid because the ethyl ester concentration is 2 mol/L, (conversion of 72 %) after 2 minutes, while the higher conversion for frying oil (72 %) is achieved after 20 minutes, at the same temperature (50 °C).

In the transesterification reaction, the reactants initially form a two-phase liquid system, because the TG and alcohol phase are not miscible [3]. This fact decreases the contact between the reactants and the reaction conversion. The castor oil and its derivatives are completely soluble in alcohols [7]. This fact leads to increase the mass transfer in the first stage of the reaction, and hence the ester conversion. Thus, the kinetic constant of the castor oil reaction (TG → DG) is higher than other vegetable oils, for the same process temperature.

4.2. Reaction kinetic modeling

Experimental observations at three temperatures (30, 40 and 50 °C) are used to estimate the kinetic rate constants and its predictions at 50 °C are shown in typical kinetic plots in Figures 1A and 2B for frying and castor oils, respectively.

For the estimation of the kinetic rate constants, equations 3-8 were solved using a Fortran program with integration by an algorithm based on the fourth-order Runge-Kutta method. The rate constants were determined by minimizing equation (9) using a hybrid approach, coupling RGA and QN algorithms, which intuitively made the prediction procedure to be significantly quicker.

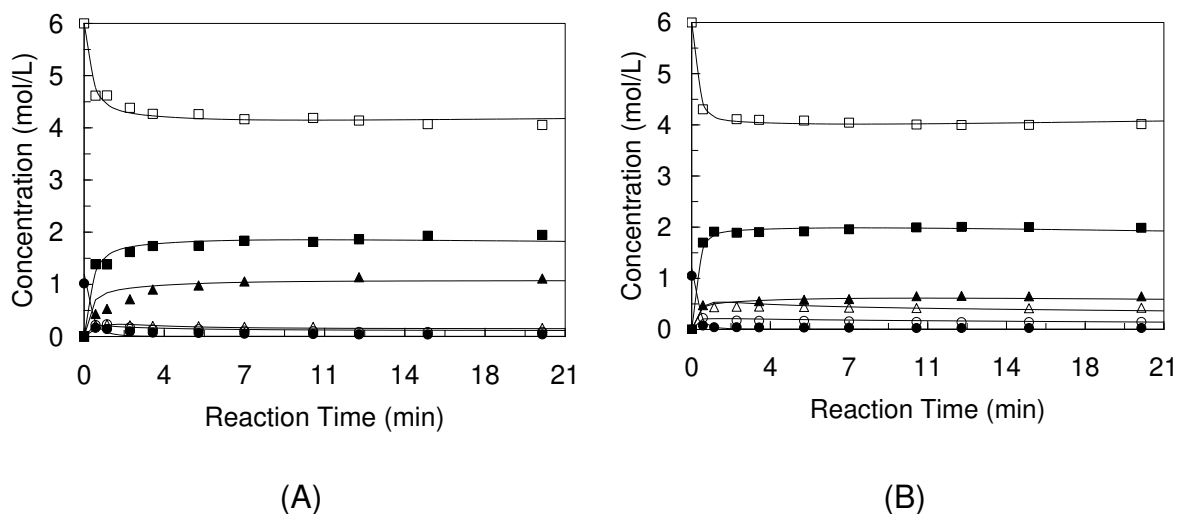


Fig. 1. Experimental data and kinetic modeling curves for the composition of the reaction mixture during (A) frying oil and (B) castor oil ethanolysis. Temperature = 50 °C, 1 % of NaOH as catalyst, impeller speed = 400 rpm, molar ratio 6:1. (●, triacylglycerols, glyceride; ○, diacylglycerols,; △, monoacylglycerols,; ▲, glycerine; ■, ethyl ester; □, alcohol).

By considering the values optimized by RGA as initial guess estimates, the kinetic rate constants were re-estimated by QN. The procedure showed to have very good performance with a relatively lower computer burden. The rate constants for frying and castor oils ethanolysis are shown in Table 1.

Figures 2A and 2B show the dependence of $1/T$ on $\ln(k)$, confirming that the Arrhenius equation can be applied for determining the activation energies for the ethanolysis reactions. The values obtained are summarized in Table 2.

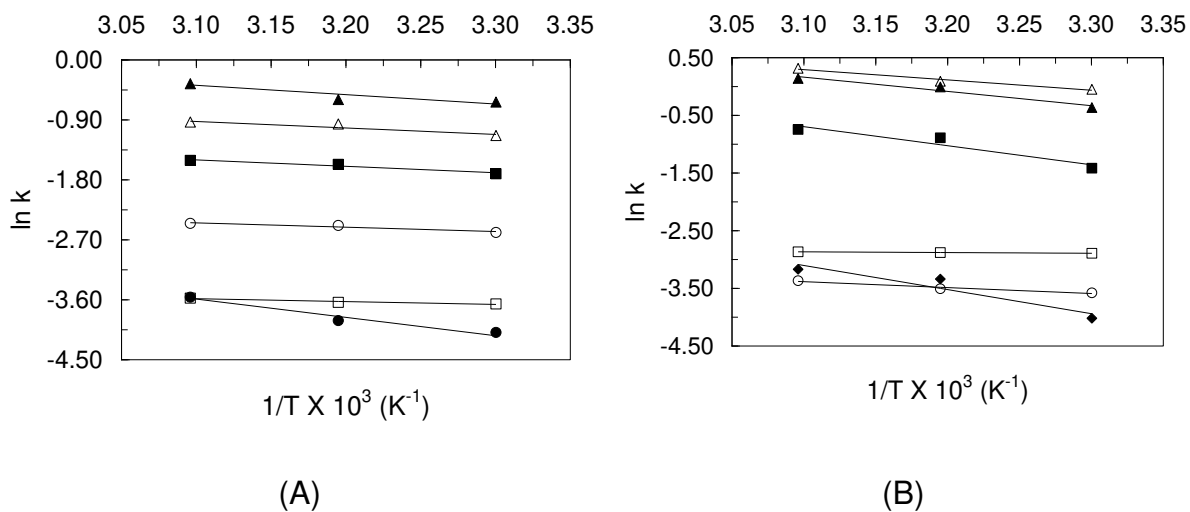


Fig. 2. Arrhenius plot of (A) frying oil ethanolysis and (B) castor oil ($\blacksquare$, k_1 ; $\square$, k_2 ; $\triangle$, k_3 ; $\blacktriangle$, k_4 ; $\circ$, k_5 ; $\bullet$, k_6).

5. Concluding Remarks

The experimental results show that the second order models described adequately the reaction conditions. There is an increase in k with the temperature for both raw materials.

Table 1. Values for the kinetic rate constants for castor and frying oils ethanolysis

		Kinetic rate constants (mol/L.min)					
	Temperature (°C)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Castor oil	30	0.2426	0.0555	0.9526	0.6948	0.0279	0.0180
	40	0.4110	0.0561	1.0949	0.9920	0.0300	0.0355
	50	0.4750	0.0569	1.3716	1.1500	0.0345	0.0420
Frying oil	30	0.1811	0.0257	0.3216	0.5317	0.0751	0.0167
	40	0.2086	0.0263	0.3825	0.5522	0.0834	0.0200
	50	0.2215	0.0280	0.3939	0.7000	0.0860	0.0284

Table 2. Activation energies for the ethanolysis reactions

Reaction	E_a (cal/mol)	
	Castor oil	Frying oil
TG → DG	6570	1918
DG → TG	245	852
DG → MG	3534	1927
MG → DG	4921	2791
MG → GL	2042	1297
GL → MG	8309	5467

The performances of a reliable systematic procedure to describe the reaction kinetic of the transesterification process were assessed. The kinetic model presented acceptable fits, in comparison with experimental observations, using the proposed methodology. Values of activation energy for ethanolysis reaction indicated that higher temperatures favor the formation of DG (for the reaction $TG \leftrightarrow DG$ values of E_a for the forward reaction has a magnitude higher than the corresponding backward step), but also favor the consumption of MG and GL (for $DG \leftrightarrow MG$ and $MG \leftrightarrow GL$ values of E_a for the forward reaction has a magnitude lower than the E_a of the inverse reaction).

With the proposed procedure, it was possible to predict the extent of the reaction at any time under particular conditions as well as to define operating strategies a process to have high performance operation.

6. Acknowledgements

The authors acknowledge FAPESP, CAPES and CNPq for financial support.

7. References

1. R. Fillières, B. Benjelloun-Mlayah and M. Delmas, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, (1995), 427-432.
2. N. De Lima de Silva, M.R. Wolf Maciel, C.B. Batistella and R. Maciel Filho, *Appl. Biochem. Biotech*, 130, (2006), 405-414.
3. H. Nouredдини and D. Zhu, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, (1997), 1457-1463.
4. M.E. Bambase, N. Nakamura, J. Tanaka, and M. Matsumura, *J. Chem. Technol Biotechnol.*, 82, (2007), 273–280.

5. P.C. Narváes, S.M. Rincón and F.J. Sánchez, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, (2007), 971-977.
6. W. Schoenfelder, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105, (2003), 45-48.
7. M.G. Kulkarni, S.B. Sawant, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105, (2003), 214-218.

CAPÍTULO 6 – OTIMIZAÇÃO DA ETANÓLISE ALCALINA DO ÓLEO DE MAMONA

**Título: Biodiesel production from castor oil: optimization of
alkaline ethanolysis**

Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel
Filho, Maria Regina Wolf Maciel

Nesse trabalho foi obtido um modelo real que descreve a variação da conversão em ésteres etílicos de óleo de mamona em função da razão molar, da quantidade de catalisador e da temperatura de reação. Em seguida, a massa molar do óleo de mamona foi determinada utilizando osmometria de pressão de vapor. Finalmente, os parâmetros cinéticos da transesterificação básica do óleo de mamona, utilizando excesso de álcool foram determinados.

Artigo publicado: Energy & Fuel, 23, 5636-5642, 2009.

Abstract

This work presents the biodiesel production from castor oils with bioethanol from sugar cane (also called here ethanol) in presence of sodium ethoxide and sodium hydroxide as catalysts. The studied variables were reaction temperature, catalyst concentration, and ethanol : castor oil molar ratio. The experimental design was used in the optimization process because this methodology permitted a careful evaluation of the process variables. A model describing the biodiesel conversion in terms of reaction temperature, molar ratio ethanol : castor oil was identified. The experimental design shows the catalyst concentration as the most important variable and the model obtained predicts the ethyl ester concentration as function of the reaction temperature, the ethanol : castor oil molar ratio and the catalyst concentration. A conversion of 99 %wt of ethyl ester was obtained at 30°C, with mechanic stirrer, 1% wt of sodium ethoxyde, ethanol : castor oil molar ratio of 16:1 and at 30 minutes of reaction. The kinetic study of the transesterification reaction was carried out and the apparatus used for the experiment was a 1 L jacketed reactor, equipped with a variable speed agitator. In the kinetic study, the temperature of the reactor was controlled and maintained at 30, 40, 50, and 70 °C. The results from the experiments demonstrate that the kinetically controlled region follows a first-order mechanism for the forward reaction. The castor oil molecular weight was determined using the vapour pressure osmometry technique (VPO). The results showed that VPO technique is a robust alternative methodology for determining vegetable oil molecular weight presenting lower cost than CG analysis.

Keywords: biodiesel, castor oil, ethanolysis, optimization, transesterification.

Introduction

Biodiesel is a fuel made from vegetable oils, animal fats and microbial oil (algae, bacteria and fungi).¹ The raw materials are converted to biodiesel through a

chemical reaction involving alcohol and catalyst. Alternatively, it is a good strategy to discover some vegetable oils that are not used in the food chain (non-edible), as it is the case of castor oil. The ethanol (bioethanol) from sugar cane was used in the transesterification reactions. This alcohol is an alternative to methanol, because it allows the production of an entirely renewable fuel.

Castor oil is a non-traditional raw material for production of biodiesel. This vegetable oil is comprised almost entirely (90 %wt) of triglycerides of ricinoleic acid in which the presence of hydroxyl group at C-12 imparts several unique chemical and physical properties. Thus, castor oil and its derivatives are completely soluble in alcohols at room temperature².

Cvengros *et al*, (2006)³ showed as the hydroxyl group of ricinoleic acid affects some castor oil biodiesel properties such as density and viscosity.

Its transesterification reaction takes place at a significantly lower temperature when compared to other vegetable oils. The castor oil also dissolves easily in ether, glacial acetic acid, chloroform, ethanol, methanol, carbon sulfide, and benzene⁴.

Castor oil ethanolysis and methanolysis were carried out in the presence of enzymatic, basic and acid catalysts. The difficulty to separate both phases (biodiesel and glycerol) is evident in the castor oil transesterification process. The phase separation between the ester (biodiesel) and the glycerol was obtained with neutralization and washing of the products or utilization of co-solvents^{3, 5-9}.

Vapor pressure osmometry (VPO) is a very common technique used to determine the molecular weight of organic molecules (Mw) and of polymers. This technique is described by ANSI/ASTM D 3592-77. This standard defines that the technique is applicable to all polymers that dissolve completely without reaction or degradation, within a molecular weight range of between 10,000 and a lower limit that is determined by the VPO. The measurement principle is based on the vapor pressure of any solution containing solutes, with vapor pressure lower than a pure solvent¹⁰.

Some studies have reported kinetics for both acid and alkali-catalyzed transesterification reactions. Freedman¹¹ reported transesterification reaction with alcohols, and examined the effects of the type of alcohols, of the alcohols to soybean oil molar ratio, of the type and amount of catalyst and of the reaction temperature on rate constants and kinetic order. For a 30:1 butanol : soybean molar ratio, the forward and reverse reactions followed a pseudo-first and second-order kinetics, respectively, for both acid and basic catalysts. Nouredine¹² studied the effect of mixing on the kinetics of the soybean oil transesterification with methanol, using sodium hydroxide as a catalyst. Kusdiana¹³ describes the kinetics of rapeseed oil transesterification to biodiesel in supercritical methanol without a catalyst. They reported the effects of the molar ratio and the reaction temperature on the methyl ester formation followed by a proposed simple method for the kinetics of the transesterification reaction. Vicente¹⁴ studied the methanolysis of sunflower oil using potassium hydroxide as a catalyst and a methanol : sunflower molar ratio of 6:1. Georgogianni^{15, 16} studied the effect of ultrasound versus mechanical stirring on the transesterification of cotton seed oil and sunflower oil. In this report, the reaction kinetics of first-order was used to calculate the reaction rate constant of each system. Most attempts in literature have been focused on finding the best fit of empirical data to simple models of reaction order.

This work presents the biodiesel production of castor oil in the presence of sodium hydroxide (NaOH) and sodium ethoxide (NaOEt). The effect of the variable process on the biodiesel production was presented.

2. Experimental Procedure

2.1 Materials

The experiments were carried out with commercial castor oil obtained by Aboissa (Brazil) and the pharmaceutical castor was purchased by Delaware (Brazil). The sodium ethoxide (Sigma-Aldrich; Chemical Company Inc - St. Louis, Mo), sodium hydroxide (Synth-Brazil) and anhydrous ethanol (Synth) were used to biodiesel

production. The anhydrous sodium sulfate (Synth) was used in biodiesel purification step. All the standards were supplied by Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo), with the exception of benzil (standard donated by Knauer). Silica gel plate of 8x4cm (Alugram Sil G/UV254, Merck), n-heptane (HPLC-grade, Merck), polytetrafluorethylene filter (PTFE filter) supplied by Millipore (USA), HPLC-grade THF (Tetrahydrofuran) from B&J/ACS (USA), acetanitrile (HPLC-grade, Merck), toluene (HPLC-grade, Merck).

2.2 Equipment

Two kinds of reactors were used in the transesterification reaction. The first reactor (system 1) was a three-necked capacity of 250 mL. This reactor was immersed in a water bath to maintain the desired reaction temperature. The agitation was done with a magnetic stirrer. The reaction was conducted under reflux to minimize the ethanol loss. The experimental design was carried out in this system. The second reaction system used for the scale up process (system 2) was a batch stirred tank reactor (BSTR) of a 1 liter reactor, equipped with a reflux condenser, a mechanical stirrer, and a stopper to remove samples, the scale up carried out in this equipment.

2.3 Experimental conditions and Procedures

Initially, the reactor was loaded with castor oil, preheated to the desired temperature and then the agitation initiated. The catalyst was dissolved in ethanol and the reaction started when the alcoholic solution was added to the vegetable oil. The agitation was kept constant at 400 rpm. The experiments were carried out under the following conditions: reaction temperature from 30 to 80 °C; catalyst concentration from 0.5 to 1.5 %wt (by weight of castor oil); ethanol : castor oil molar ratio from 6:1 to 20:1 and reaction time of 30 minutes. During the reaction, samples were collected through the dilution of 0.1 g of the reaction products in 10 ml of tetrahydrofuran (THF); this large dilution readily stops the reaction course.¹⁷ Then, the samples were filtered using a PTFE filter and analyzed using HPSEC (high-performance size-exclusion chromatography). After the reaction, the ethanol

excess was evaporated under a vacuum using a roto-evaporator. Then, the ester and glycerol layer were allowed to be separated in a separator funnel, and the ethyl esters layer was purified. In order to remove the residue from raw materials and the catalyst, the ester layer was washed and dried. The glycerol layer was neutralized and distilled using a patent process (in course by the authors of this paper) and this new process leads to glycerol with 99 % of purity. The glycerol layer was purified using a patent process (in course by the authors of this paper) and this new process leads to glycerol with 99 % of purity. The glycerol was purified by molecular distillation. This equipment works with a low pressure and extremely short residence time. The molecular distillation is an evaporative distillation where a compound in the liquid state evaporates without boiling, because the higher vacuum removes the effects of the atmospheric pressure. Some advantages can be observed in this technique such as: high product percentage yield; elimination of color bodies and minimized thermal hazard (a necessity for heat sensitive compounds).

2.4 Experimental Design

The experimental design was chosen to study the optimization of three selected parameters: temperature, ethanol : castor oil molar ratio and catalyst concentration. The experiments were carried out according to a 2^3 complete factorial design plus three central points and axial points, called star points.¹⁸ The factors (designed as X_i) were set independently of each other within the following limits: Temperature (X_1): $30\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; catalyst concentration (X_2): $0.5\text{ \%wt} \leq C \leq 1.5\text{ \%wt}$; ethanol : castor oil molar ratio (X_3): $12:1 \leq MR \leq 20:1$. Temperature range was chosen by considering the properties of the reactants. The upper temperature level, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, is near to the ethanol boiling point ($78\text{ }^{\circ}\text{C}$); the lower level, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, was near to the room temperature. Catalyst concentration (sodium ethoxide) level was from $0.5\text{ \%wt}$ to $1.5\text{ \%wt}$, according to literature data for another case study.^{11, 14} The range of ethanol : castor oil molar ratio was chosen based on preliminary experiments which were providing satisfactory results in terms of phase separation and reaction time. The RSM (Response surface

methodology) equation takes into account only the significant coefficients. The coefficient b_0 is the outcome (response) at the central point, and the other coefficients measure the main effects and the interactions of the coded variables X_i on the response Y . The software Statistica (Statsoft, v.7) was used to analyze the results.

2.5 Methods of analyses

Liquid Chromatography - The biodiesel compositions was determined by high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) supplied by Waters (USA). The Shoenfelder methodology is specific for analyses of triacylglycerols (TG), diacylglycerols (TG), monoacylglycerols (MG), and glycerol (GL), nevertheless, this methodology was adapted to the analyses of esters (EE), because the ester peak appeared between the MG and the GL peaks. The mobile phase was THF. The relative percentage of each component (x_i) was given through HPSEC and it was determined through equation (1), where x_i was calculated dividing the peak area of the ester by the sum of the peak areas of all components. The x_{EE} is the ester concentration and these results were used in the experimental design. The ester conversion (Y) was determined according to equation (2), C_0 is the raw material (TG, MG and DG) concentration (%wt) at $t = 0$ minutes, and C_i is the raw material concentration at the end of the reaction. The identification of the (TG), (DG), (MG), (EE), (GL) were based on reference standards (Sigma-Aldrich).

$$x_{EE} = \left(\frac{A_{EE}}{A_{TG} + A_{DG} + A_{MG} + A_{EE} + A_{GL}} \right) \quad (1)$$

$$Y = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \quad (2)$$

Free Fatty acids - The free fatty acid content was determined according to the AOCS official method Ca 5a-40 as oleic acid (%). The commercial castor oil contained 0.75 % of free fatty acids and the pharmaceutical castor oil had just 0.00082 % of free fatty acids.

Thin-layer chromatography - The purity of the castor oil biodiesel produced by the transesterification process was verified using thin layer chromatography (TLC). Two kinds of TLC plates were used in this study: a commercial silica gel plate of 8x4 cm and a preparative thin-layer plate (PTLC) of 20 x 20 cm of glass and 1 mm of silica gel thick with fluorescent indicator.

Hexane was chosen as a solvent because it is volatile and completely soluble in biodiesel. Initially, the hexane was used as mobile phase, but the elution of the glycerol standard was not satisfactory. This occurred because glycerol is the most polar component in the sample, glycerol being the most polar component in the sample did not move up through the plate by the non-polar hexane. Some solvent mixtures were tested and the mixture used hexane : acetonitrile (90:10) permitted a good separation. Then, 1 mg of biodiesel was dissolved in 5 ml of hexane before the application to the TLC plate. The measurement of a physical constant R_f value (retention factor) is function of the partition coefficient and this value is constant for a given compound. The R_f were measured for the standards (glycerol, esters, monoglycerides and castor oil). The identification of the biodiesel sample compounds was accomplished through the comparison of the R_f s standard.

After the characterization of the biodiesel elution, a scale up of the TLC plate, preparative plate (PTLC), was carried out in order to concentrate a large quantity of each compound. The spot of each component was collected and, then, it was extracted with normal hexane. After that they were concentrated in a roto-evaporator.

Vapor pressure osmometry (VPO) – The VPO measurements were performed at 60 °C in a Knauer instrument model K-7000. This equipment has been designed to exactly measure the total osmolality of physiological fluids and to determine the average molecular mass of polymers in aqueous or organic solutions.¹⁰ The benzil ($M_w = 210.23$ g/mol) was used as standard or calibrating substance, and the solvent was toluene. Some solutions with benzil in toluene and castor oil in toluene were prepared. Then, the VPO of these solutions were determined and two regression curves were built up for the standard data and castor oil data. The slope

of the regression curves may pass through the graphs origins and the M_w is determined by the ratio between the coefficients of the standard (K_{st}) curves and the sample curve (K_{sample}).

Biodiesel Characterization - The castor oil biodiesel were characterized according to Brazilian regulatory agency (ANP). The following properties were determined: density (ASTM D 1298), viscosity (ASTM D 445), sulfur content (ASTM D 5453), iodine index (EN 14110), flash point (ASTM D 93), water and sediments (ASTM D2709) and copper corrosion (ASTM D 130).

2.6 Kinetic model of the transesterification reaction

The castor oil ethanolysis experiments were carried out for 30 minutes using 1 %wt of NaOH as catalyst with 12:1 ethanol : castor oil molar ratio. To examine the temperature dependency of the reaction rate, the constant reaction at 30, 50, 70 °C was studied. During the reaction, samples were collected at the following times: 0.5; 1; 2; 3; 5; 7; 10; 12; 15 and 30 minutes. The samples were collected and analyzed in the HPSEC. The samples were prepared by diluting two drops of the reaction in 10 ml of tetrahydrofuran.

A simplified kinetic model was developed for the overall transesterification reaction. The best kinetic model for the data appears to be the first order model. In this model, the decreased level of molar concentration of raw materials (TG; DG; MG) was chosen, and then, this reaction was assumed to proceed in the first order reaction as a function of raw materials molar concentration (R_w) and reaction temperature.

A mole balance on a batch reactor that is well mixed is:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{RW}}{dt} = Rate \quad (3)$$

Where N_{RW} is the number of moles of raw material (RW)

The reaction rate can be given by Equation 4:

$$Rate = \frac{d[Rw]}{dt} \quad (4)$$

The first order reaction rate for Rw can be given by Equation 5:

$$-\frac{d[Rw]}{dt} = k[Rw] \quad (5)$$

Equation (6) shows the integration of Equation (5) from time = 0 to time = t:

$$kt = -\ln\left(\frac{Rw_t}{Rw_0}\right) \quad (6)$$

There is an increase of k (rate constant) at higher temperature. These data were used to determine the Arrhenius energy of activation (E_a) from a plot of the logarithm of k versus the inversion of the absolute temperature (T); A is the frequency factor and R is the gas constant as described in Fogler¹⁹, Equation (7):

$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{RT}\right) + \ln A \quad (7)$$

3. Result and Discussion

3.1 Determination of castor oil molecular weight

Vapor Pressure Osmometry - A plot of standards concentration versus the standards VPO data and a plot of castor oil concentration versus the castor oil VPO results were done. The standards and castor oil curves coefficients were $K_{st} = 0.8267 \text{ kg/mol}$ and $K_{sample} = 0.00089 \text{ kg/g}$, respectively.

The castor oil molecular weight was calculated by the ratio between the K_{st} and K_{sample} , and this was correspondent to 928.88 g/mol as shown in the following equation (9).

$$M_w = \frac{K_{St}}{K_{Sample}} \quad (9)$$

The castor oil molecular weight according to Bockisc²¹ is 927 g/mol, then the VPO results were close to the literature data.

3.2 TLC Analysis

The biodiesel was analyzed through TLC in order to verify the biodiesel purity. The analysis of the standards showed that the TLC method can be used for biodiesel characterization because a satisfactory separation of the biodiesel components was obtained. The TLC determination using commercial silica gel plates permitted the choice of good analytical conditions such as the kind of solvents and the determination of the R_fs of each compound. The results showed that the biodiesel samples composition were monoacylglycerols traces and ethyl esters. The scale up permitted the concentration of ethyl ricinoleate and monoacylglycerols with higher purity. The PTLC method can be used for the concentration of analytical standards such as monoacylglycerols, diacylglycerols and esters, with low cost and higher purity. Other studies have shown that TLC is used for biodiesel production analysis. Meher²² and Ferrari²³ used this methodology to analyze the transesterification reaction conversion from karanja oil and soybean oil, respectively.

3.3 Effect of ethanol : castor oil molar ratio

Previous experiments were carried out in order to determine the range of the experimental conditions that lead to a faster separation of the ester phase and glycerol. Sodium ethoxide was used as catalyst. Five ethanol : castor oil molar ratios were examined (6:1, 9:1, 16:1, 19:1 and 39:1). The smaller ethanol ratios 6:1 and 9:1 (Table 2) led to ethyl ester concentration up to 80 % wt (runs 1, 4, 5, 6 and 7), however, these alcohol concentrations did not lead to spontaneous phase separation. The literature described the biodiesel production from castor oil after neutralization and washing⁵⁻⁹.

The experiments were carried out again with pharmaceutical castor oil in order to check the influence of the fatty acid content on the phase separation. However, the results were similar. Hence, in this case, there was no effect of FFA content in the phase separation. A faster phase separation was obtained through large ethanol excess as shown in Table 2, runs from 8 to 16.

Table 2 - Preliminary experiments of castor oil biodiesel production

Run	T(°C)	MR	C(%wt)	Reaction Time (min)	Ester Concentration (%wt)
1	30	6:1	1	60	84.78
2	55	6:1	1	50	65.62
3	80	6:1	1	15	64.40
4	40	9:1	2.5	15	92.53
5	30	9:1	1	40	86.21
6	55	9:1	1	90	84.06
7	80	9:1	1	15	84.01
8	30	12:1	1	90	84.60
9	40	16:1	2.5	15	92.74
10	40	16:1	1	75	92.79
11	30	19:1	1	40	91.98
12	55	19:1	1	15	90.61
13	80	19:1	1	10	90.28
14	30	39:1	1	40	93.20
15	55	39:1	1	20	93.78
16	80	39:1	1	50	94.19

Where: T (°C) is the reaction temperature; MR is the ethanol: castor oil molar ratio; C (%wt) is the catalyst content.

The effect of the ethanol concentration on the ester concentration was studied by varying the ethanol : castor oil molar ratio from 9:1 to 39:1 while maintaining the temperature, reaction time and sodium ethoxide concentration constant at 30°C, 40 minutes and 1 %wt, respectively. The ester conversion increased with the ethanol concentration. When the ethanol : castor oil molar ratio increased from 9:1 to 19:1 (runs 5 and 11), the ester concentration increased of 5.8 %wt, but the ester conversion showed a small increase when the ethanol : castor oil molar ratio

increased from 19:1 to 39:1, only 1.2 %wt, the increase in ethanol : castor oil molar ratio above 19:1 did not produce a significant increase in ethyl ester concentration. Then, based on these results, the experimental design level of the ethanol was from 12:1 to 20:1. It is possible that the higher ester conversion was not achieved in these reaction conditions but these results were important to verify the influence of ethanol content in the ester conversion.

The separation between the transesterification products was made possible through the addition of a large ethanol excess. This fact is due to the alcohol excess permitted the homogenization of the system. It is possible that the higher ethanol excess should promote the decrease of castor oil viscosity.

Then, the alcohol excess leads to perfect contact between the reactants and higher ethyl ester conversion. After the reaction, the ethanol excess was evaporated under a vacuum using a roto-evaporator. Then a faster phase separation (ester and glycerol) was obtained. The larger ethanol excess can be used once more in the reaction because the residual ethanol, obtained from the reaction, had 1.58 %v/v of water (Karl fisher analysis).

3.5 Experimental Design

Table 3 shows the experimental design results, and the column (X) is the ester concentration (%wt) at 30 minutes of reaction. These results were used in the experimental design. The effect of the reaction temperature (T), catalyst content (C) and ethanol : castor oil molar ratio (MR) on the ethyl ester concentration is presented in Figure 2. The effect of (T) and the interaction between the (T) and (C) were not significant with confidence level of 95%. This happened because the castor oil is soluble in ethanol at room temperature. Then, the increase in temperature is good for the ester conversion at the beginning of the reaction, as shown in the kinetic study, but after 30 min of the reaction this variable is not important.²⁷ This temperature tendency was shown in Table 3, runs 9 and 10; the increase in temperature from 30°C to 80°C increased the ester concentration by

only 0.9%wt. Figure 2 shows the Pareto graph, the linear and quadratic temperature effect, $T(l)$ and $T(q)$, and the interaction between the temperature and catalyst concentration ($T \times C$) which were not significant because these effects were shown to the left of the p-value. This value was used as a tool to check the significance of each effect. The catalyst concentration (C) is the most important variable, as shown in Figure 2. The increase of catalyst concentration from 0.5 to 1.0, runs 11 to 12, promote increase of ester concentration from 46.88 to 93.07 %wt.

The increase in molar ratio from 13.6:1 to 18.88:1 led to an increase in ester conversion from 52.34 to 84.33 %wt. This behavior is different of other vegetable oils as shown in other publications, such as Fillières¹⁷, Groboski²⁸ and Jeong.²⁹ In Fillières (1995) the higher canola oil ethanolysis conversion took place at 80°C. In this study, higher ethyl ester conversion (Y) were obtained in runs 4, 7, 9, 10, 12, 15 and 16, up to 99 %wt (Table 3).

Table 3 - Factorial design of the castor oil transesterification.

Runs	Variables			Results	
	T (°C)	C (%wt)	MR	x (%wt)	Y (%)
1	40 (-1)	0.7 (-1)	13.62 (-1)	52.34	55.37
2	70 (+1)	0.7 (-1)	13.62 (-1)	58.6	62.47
3	40 (-1)	1.3 (+1)	13.62 (-1)	90.21	98.97
4	70 (+1)	1.3 (+1)	13.62 (-1)	93.69	99.35
5	40 (-1)	0.7 (-1)	18.38 (+1)	84.83	91.03
6	70 (+1)	0.7 (-1)	18.38 (+1)	74.83	78.83
7	40 (-1)	1.3 (+1)	18.38 (+1)	91.7	99.52
8	70 (+1)	1.3 (+1)	18.38 (+1)	90.11	92.95
9	30 (- α)	1.0 (0)	16.00 (0)	93.07	99.67
10	80 (+ α)	1.0 (0)	16.00 (0)	93.97	99.87
11	55 (0)	0.5 (- α)	16.00 (0)	46.88	48.99
12	55 (0)	1.5 (+ α)	16.00 (0)	90.82	99.4
13	55 (0)	1.0 (0)	12.00 (- α)	78.42	83.89
14	55 (0)	1.0 (0)	20 (+ α)	90.14	98.85
15	55 (0)	1.0 (0)	16.00 (0)	90.96	99.41
16	55 (0)	1.0 (0)	16.00 (0)	92.04	99.12
17	55 (0)	1.0 (0)	16.00 (0)	87.98	95.25

T (°C) is the reaction temperature; C (%wt) is the catalyst concentration; MR is the ethanol : castor oil molar ratio; x (%wt) is the ethyl ester concentration; Y (%wt) is the ethyl ester conversion.

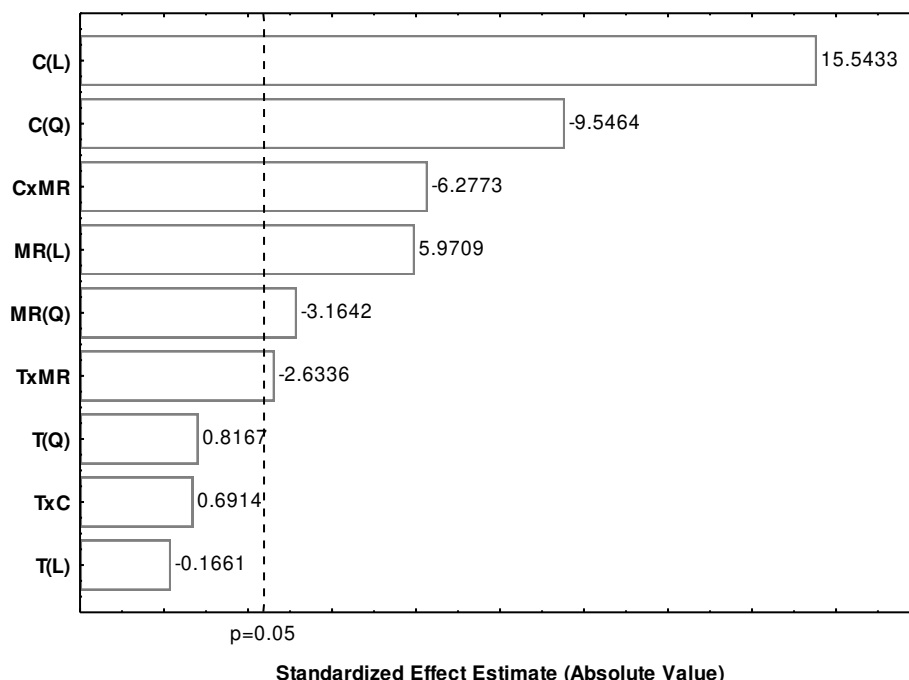


Figure 2 - The Effects of the process variables on the castor oil ethyl ester concentration

C(l) and C(q) are the linear and quadratic catalyst effect, respectively; T(l) and T(q) are the linear and quadratic temperature effect, respectively; MR(l) and MR(q) are the linear and quadratic molar ratio effect, respectively; TxC is the interaction between the temperature and catalyst concentration effects; TxMR is the interaction between the temperature and molar ratio effects; CxMR is the interaction between the catalyst concentration and molar ratio effects.

A real quadratic model was obtained using factorial design, and this model described the influence of temperature reaction (T), the catalyst concentration (C) and the ethanol : castor oil molar ration (MR) on the ethyl ester concentration (E), equation(10). The results of the second order model fitted in the form of an ANOVA (analysis of variance) are shown in Table 4. The ANOVA demonstrates that the model is significant, as evidenced from the F_{test} . The $F_{calculated}$ and the F_{listed} were 89.88 and 3.22, respectively. According to the F_{test} , the model had statistical

significance when the $F_{\text{calculated}}$ was at least 5 times larger than the F_{listed} value¹⁸. Then, a satisfactory adjustment of the experimental results was done.

$$E = -329.53 + 357.91C - 92.99C^2 + 25.56MR - 0.48MR^2 - 0.001TxMR - 8.08CxMR \quad (10)$$

Table 4 - ANOVA for the full quadratic model

Source of variation	Sum quadratic	Degree of freedom	Mean quadratic	F_{test}	
				$F_{\text{calculated}}$	F_{listed}
Regression	3653.26	6	608.88	89.88	3.22
Residual	67.74	10	6.77		
Lack of fit	58.90	8	7.36		
Pure error	8.84	2	4.42		
Total	3721.01	16	232.56		

F_{listed} value is significant at the 95% confidence level.

The goodness of the real model also can be checked through the comparison between the results of this model and the experimental determinations. For example: run 8, according to the experimental results had an ester concentration of 90.11%wt, and the model calculated to 89.3%wt.

3.6 Kinetic Study

The effect of temperature on ethyl ester conversion was studied through three temperatures. An ethanol : castor oil molar ratio of 12:1 and 1% of sodium hydroxide by weight of castor oil was used. Figure 3 shows the composition of the transesterification reaction during the first 30 minutes of reaction.

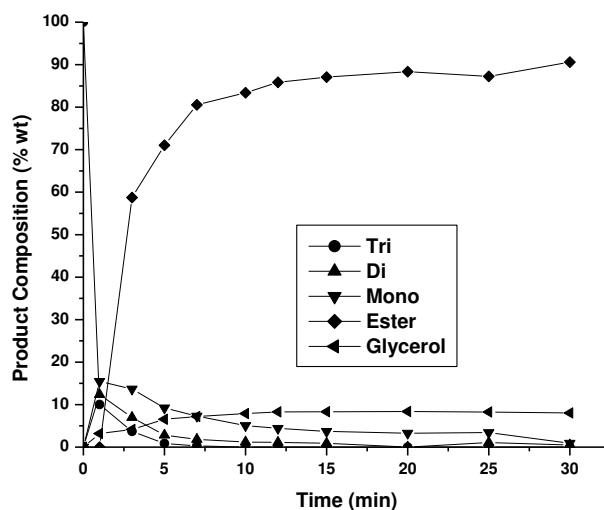


Figure 3 – Concentration profile during castor oil transesterification with 12:1 ethanol to oil molar ratio using 1 wt% of NaOH at 30 °C at a stirring speed of 400 rpm.

Figure 4 shows the rate constant determination at 30 °C, in the equation; B is the constant reaction rate. This mathematical procedure was used for all temperatures.

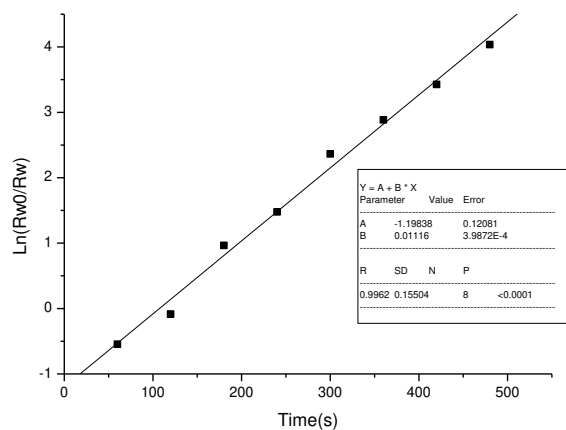


Figure 4 – Determination of castor oil transesterification reaction rate constant

The reaction constant rate (k) at 30, 50 and 70 °C, for the overall transesterification reaction are 0.0116, 0.0155 and 0.333 s⁻¹, respectively. The activation energy was calculated according to Equation 7. The regression coefficient of the constant rate

logarithm as a function of the absolute temperature is the activation energy (E_a) / R then the activation energy was 70635.744 J/mol.

3.7 Scale up of the Reaction

The effect of the temperature on the ethyl ester concentration was studied through four temperatures. These experiments carried out in a 1 liter BSTR with a mixing speed of 400 rpm. The scale up was 8 times because there was an increase in castor oil quantity from 50 g (system 1) to 400 g. The ethanol : castor oil molar ratio and the sodium hydroxide content were 19:1 and 1 %wt, respectively.

Figure 5 shows that the highest temperature effect was during the first 10 minutes of the reaction; after that, all reactions achieved similar ethyl ester conversion, up to 10 minutes, the increase in the temperature contributes to an increase of the ethyl ester conversion. The reactions achieved the same ester concentration for 30 minutes. These results were independent of the reaction temperature, and then it is in agreement with the real model obtained for system 1.

The results using sodium hydroxide were similar to the sodium ethoxide values. The reaction between the NaOH and ethanol caused water formation, but there was not ester conversion decreasing, because small water content was obtained. This behavior is in agreement with Vicente¹⁴; this study analyzes the use of NaOH and sodium methoxyde.

The behavior of system 1 was similar to system 2. It means that the results using a magnetic stirrer of about 400 rpm were similar to the mechanical stirrer with the same intensity. The ethyl ester concentration (x) at 80 °C and 10 minutes of the reaction is 89.8 %wt (Figure 5). It is similar to run 13 (Table 2), the ester concentration (x) was 90.28 %wt, after 10 minutes of the reaction.

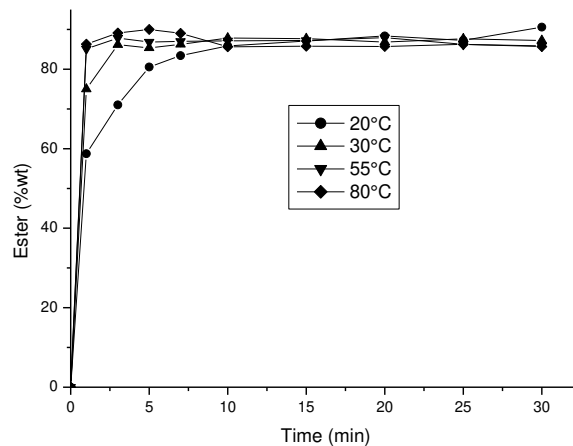


Figure 5 – Ester concentration with molar ratio of 19:1 and catalyst concentration of 1 %wt.

3.8 Biodiesel Properties

Table 6 presents the castor oil biodiesel properties. The ethyl ester from castor oil presents higher viscosity than the diesel specification, according to the ASTM D-445, the diesel viscosity is from 3.0 to 6.0 mm²/s. The castor oil biodiesel viscosity is about four times higher than the diesel values. High viscosity leads to poorer atomization of the fuel spray and less accurate operation of the fuel injectors.³⁰ The castor oil biodiesel blends with other esters is a possibility to viscosity decrease. The results of sulfur content, iodine index, copper corrosion, water, sediments, flash point and cetane index are in conformity with the ASTM and EN norms. The oxidation stability was about 7 times higher than the Brazilian and Europe specification; then the castor oil ethyl ester is not sensitive to oxidative degradation.

Table 6 - Castor oil biodiesel properties

Properties	Method	LIMITS	Castor Oil Biodiesel
Density 20°C	ASTM D 1298	0.86	0.9042 ± 0.00005
Viscosity (mm ² /s)	ASTM D 445	3.0-6.0	15.29 ± 0.014
Iodine index (g/100g)	EN 14110	120; Max	83.4 ± 0.2
Flash point* (°C)	ASTM D 93	93°C; Min	120
Copper Corrosion	ASTM D 130	1	1
Water and sediments (vol%)	ASTM D2709	0.05; Max	0.05 (less than)
Lower heating value (MJ/ kg)	ASTM D 240-02(07)	-	35.25
Sulfated ash (wt%)	ASTM D 874-00	0.020; Max.	0.01 (less than)
Sulfur content (mg / kg)	ASTM D 5453-06	50; Max.	2
Cetane Index*	ASTM D 613	47; Min.	50
Mono, di, triglycerides content (wt%)	EN 14105-03	-	0.5 (less than)
Oxidation stability (h)	EN 14112-03	6; Min.	46

*The flash point and cetane Index is from the Conceição²⁸ *et al*, 2007

4. Conclusion

The results showed that a fast separation is possible between the ethyl ester from castor oil and the glycerol, without neutralization or washing. The results from the experiments demonstrate that the kinetically controlled region follows a first-order mechanism for the forward reaction. The results obtained also show that the reaction rate increases with the reaction temperature, only in the first 10 minutes; these are in agreement with the scale up results. In future work, the extension of experimental activity in different reaction conditions will be considered.

The analysis of the second order real model showed that this model can predict the ester concentration as function of the reaction temperature, the ethanol : castor oil molar ratio and the catalyst concentration, in the studied variable limits.

The determination of the castor oil molecular weight by vapor pressure osmometer is an alternative methodology to determine the vegetable oil molecular weight with lower cost than CG analyses, because the VPO analyses are made without specific standards and without gas chromatography accessories or usefulness (helium gas).

The PTLC method can be used for the concentration of analytical standards such as: esters, monoglycerides, and diglycerides with higher purity and low cost in comparison to commercial standards.

The scale up permitted a comparison of two variables: the kind of catalyst and the agitation. The use of 1 wt% of sodium hydroxide with a molar ratio of 19:1 and at a 30°C temperature lead to an ester conversion similar to that of sodium ethoxide. The studied biodiesel process should use NaOH because this catalyst is about 20 times cheaper than sodium ethoxide commercial. The use of bioethanol is attractive for three aspects: the decrease of gas emission as carbon monoxide and sulfur compounds, thus helping to reduce air pollution, decrease of the Brazilian dependency of petroleum derivatives and the Brazilian ethanol is cheaper than the methanol.

5. References

- (1) Li, Q.; Du, W.; Liu, D.; Appl Microbiol Biotechnol. 2008, 80, 749-756.
- (2) Kulkarni, M.G.; Sawant, S.B.; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2003, 105, 214-218.
- (3) Cvengros, J.; Paligová, J.; Cvengrosová, Z. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2006, 108, 629-635.
- (4) Baraja, F.C.L. International Conference Proceedings on Renewable Energies and Power Quality. Zaragoza: European Association for the Development of Renewable Energies, Environmental and Power Quality 2005, 41-42.

- (5) Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C. *Energy & Fuels* 2006, 20, 2262-2265.
- (6) De Oliveira, D.; De Luccio, M.; Faccio, C.; Rosa C. D.; Bender, J.D.; Lipke, M.; Amrogimsk, C.; De Oliveira, J.V. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2005, 121, 553-560.
- (7) Berdeaux, O.; Christie, W.W.; Gustone, F.D.; Sebedui, J.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997, 74, 1011-1015.
- (8) Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G.E.S.; Coimbra, M.A.; Soletti, J. I.; Carvalho, S.H.V. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 819-822.
- (9) Peña, R.; Romero, R.; Martínez, S.L.; Ramos, M. J.; Martínez, A.; Natividad, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 1186-1189.
- (10) Knauer Guide of Vapor Pressure Osmometer K-7000, 2007.
- (11) Freedman B., Royden O.B., and Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, 63, 1375-1380.
- (12) Nouredini, H.; Zhu. D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997, 74, 1457-1463.
- (13) Kusdiana, D.; Saka, S. *Fuel* 2001, 80, 693-698.
- (14) Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; Esteban, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5447-5454.
- (15) Georgogianni, K.G.; Kontominas, M.G.; Pomonis, P.J.; Avlonitis, D.; Gergis, V., *Fuel Processing Technology* 2008, 89, 503-509.
- (16) Georgogianni, K.G.; Kontominas, M.G.; Pomonis, P.J.; Avlonitis, D.; Gergis, V., *Energy & Fuel* 2008, 22, 2110-2115.
- (17) Fillières, R.; Benjelloum-Mlayah, B.; Delmas, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, 72, 427-432.

- (18) Box, G.E.; Hunter, J.S. Statistic for experimenters – An introduction to design, data analysis, and model building; John Wiley & Sons: New York, 1978.
- (19) Fogler H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, Rate Laws and Stoichiometry, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- (20) Halvorsen, J.D. Jr.; Clements, L.D. J. Am. Oil Chem. Soc. 1993, 70, 875-880.
- (21) Bockisc M. Fats and Oil handbook, Champaign: AOCS, 1998.
- (22) Meher, L.C.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A.K.; Naik, S.N. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2006, 108, 389-397.
- (23) Ferrari, R.A.; Oliveira,V.S.; Scabio, A. Quimica Nova 2005, 28, 19-23.
- (24) Knothe, G. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2006, 108, 493-500.
- (25) Reda, S.Y.; Costa, B.; Freitas, R.J.S. Ann. Magn. Reson. 2007, 6, 69-75.
- (26) Diehl, B.; Randel, G. Analysis 2007, 19, 258-260.
- (27) Da Silva, N. L.; Batistella, C.B.; Wolf Maciel, M.R.; Maciel Filho, R. Applied Biochemistry and Biotechnology 2006, 1-3, 405-414.
- (28) Graboski, M.S.; McCormick, R.L. Progress in Energy and Combustion Science 1998, 24, 125-164.
- (29) Jeong, G.T.; Kim, D.H.; Park, D.H. Applied Biochemistry and Biotechnology 2007, 136-140, 583-594.
- (30) Dermirbas, A. Fuel 2007, 87, 1743-1748.
- (31) Conceição, M.M.; Candeia, R.A.; Silva, A.F.; Fernandez Jr., V.J.; Souza, A.G. Renewable Sustainable Energy Rev. 2007, 11, 964-975.

CAPITULO 7 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR DESTILAÇÃO REATIVA

Título: biodiesel production from integration between reaction and separation system: reactive distillation process

Nívea de Lima da Silva, Carlos Mario Garcia Santander, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel

Neste trabalho foi realizado o estudo da influência das variáveis de processo na transesterificação do óleo de soja, utilizando um sistema integrado que contempla reação e separação.

Trabalho publicado na revista Applied Biochemistry and Biotechnology, Volume 161, Issue 1 (2010), Page 245-254.

Abstract

Biodiesel is a clean burning fuel derived from a renewable feedstock such as vegetable oil or animal fat. It is biodegradable, non-inflammable, non-toxic and produces lesser carbon sulfur dioxide, and unburned hydrocarbons than petroleum-based fuel. The purpose of the present work is to present an efficient process using reactive distillation columns applied to biodiesel production. Reactive distillation is the simultaneous implementation of reaction and separation within a single unit of column. Nowadays, it is appropriated called "Intensified Process". This combined operation is especially suited for the chemical reaction limited by equilibrium constraints, since one or more of the products of the reaction are continuously separated from the reactants.

This work presents the biodiesel production from soybean oil and bioethanol by reactive distillation. Different variables affect the conventional biodiesel production process such as: catalyst concentration, reaction temperature, level of agitation, ethanol:soybean oil molar ratio, reaction time, and raw material type. In this study, the experimental design was used to optimize the following process variables: the catalyst concentration (from 0.5 to 1.5 wt%), the ethanol:soybean oil molar ratio (from 3:1 to 9:1). The reactive column reflux rate was 83 ml/min, and the reaction time was 6 minutes.

Keywords: biodiesel; ethyl esters; reactive distillation; transesterification.

1. INTRODUCTION

Biodiesel has become increasingly attractive due to its environmental benefits and to the fact that it is made from renewable resources. The remaining challenges are its cost and limited availability of fat and oil resources (1). The transesterification process can be described as the triglycerides reaction with an alcohol and catalyst for obtaining a fatty acid ester mixture as the main product and glycerol as by-product. The alcohols that can be used in the transesterification reaction are aliphatics, having only primary or secondary OH group and from 1 to 8 carbon

atoms. Methanol and ethanol are the main alcohols (2). The catalyst employed at this process can be enzymatic (*lipases: candida, pseudomonas*), homogeneous acids (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), heterogeneous acids (zeolites, sulfonic resins), heterogeneous bases (MgO , CaO) or homogeneous bases (KOH , NaOH), being the latter the commonly used at industrial scale, because it enables operation at moderate conditions and it gives a shorter reaction time. An alternative to transesterification of raw materials with higher free fatty acids is the pre-esterification with an acid catalyst followed by transesterification with a basic catalyst (3,4).

An important alternative for making the biodiesel production process more attractive is to take advantage of the process intensification characteristics. Process intensification (PI) is defined as any chemical engineering development that leads to a substantially smaller, cleaner, and more energy and production efficient technology (4). In this contribution, the PI technique is going to be applied to biodiesel production by using homogeneous reactive distillation process.

Reactive distillation (RD) is the process in which chemical reaction and distillation separation are carried out simultaneously within a fractional distillation apparatus. It may be advantageous for liquid-phase reaction systems when the reaction must be carried out with a large excess of one or more of the reactants, when a reaction can be driven to completion by removal of one or more of the products as they are formed, or when the product recovery or by-product recycle scheme is complicated or made infeasible by azeotrope formation (5).

The reactions that can participate in RD process can be thermal (non-catalyst), heterogeneous or homogeneous catalyzed. In nearly all cases reactions take place in the liquid phase, but reactions taking place in the gas phase and locate the catalyst in the vapor phase are conceivable. Indeed, the reaction and distillation combination is only possible if the conditions of both unit operations can be combined. This means that the reactions have to show reasonable data for conversions at pressure and temperature levels that are compatible with distillation

conditions (5-7).

When this occurs, benefits can be obtained for applying reactive distillation process. Some of those are: elimination of conversion limitations by continuous removal of products from the reaction zone (for equilibrium limited reactions) and reduction in capital investment, because of two process steps can be carried out in the same device. Such integration leads to lower costs in pumps, piping and instrumentation and heat integration. If the reaction is exothermic, the heat of reaction can be used to provide the heat of vaporization and, so, the reboiler duty is reduced. Also, azeotrope formation can be avoided. Other characteristics can be described: RD conditions can allow the azeotropes to be “reacted away” in a single vessel; reactive distillation involves smaller equipments and minor number of them, and thereby, lesser number of connections between equipments. The process requires lesser safety measurements. In reactive distillation, the heat of reaction is removed by evaporation. A higher reaction rate means a higher evaporation rate, but the reaction temperature changes very little. Runaway behavior of a reactive distillation is therefore, in general, less severe than of a conventional reactor (7-9).

In recent literatures, many works about reactive distillation can be found. Chemical esterification is the major area. Wang *et al.*(10) studied the feasibility of reactive distillation application to the methyl acetate hydrolysis process. The results suggest that energy consumption can be reduced by 10 % and the production capability can be increased by 50 % compared with a conventional fixed bed reactor. Calvar *et al.*(11) investigated the reaction kinetics of acetic acid esterification with ethanol, both homogeneously and heterogeneously. In addition, the influence of feed conditions and reflux ratio on the reactive column distillation was studied. Bhatia *et al.*(12) proposed a technically optimized reactive distillation process for the production of isopropyl palmitate by palmitic acid esterification with isopropanol based on the experimental and simulation results attaining very high conversions. Lai *et al.*(13) worked at experimentally production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation in a pilot-scale plant obtaining purity about 99.5 % wt.

Steinigeweg *et al.* (14) developed a technically optimized reactive distillation

process for the production of decanoic acid methyl esters by esterification of the fatty acid decanoic acid with methanol, based on experimental and simulation studies ensuring conversions about 100 %.

He *et al.* (15) explored the biodiesel production by reactive distillation from canola oil and methanol using potassium hydroxide as catalyst. The results showed that a high conversion could be achieved along with a substantial decrease in production time and alcohol excess. This excess alcohol reduction is desirable because it causes reduction of downstream alcohol recovery and, therefore, reduction in equipment and operating costs.

Novel processes were proposed based on catalytic reactive distillation and reactive absorption to biodiesel production from esterification and transesterification reactions. The major benefits of this approach were: investment costs reducing about 45% energy savings compared to conventional reactive distillation, very high conversions, increased unit productivity, no excess of alcohol required and no catalyst neutralization step (16-17).

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials

The experiments were carried out with refined soybean oil obtained by supermarket (Brazil). The sodium hydroxide (Synth-Brazil) mixed with anhydrous ethanol (Synth-Brazil) was used as catalyst. All the standards were supplied by Sigma-Aldrich Chemical Company, Inc. (St. Louis, Mo).

2.2 Equipment

The RD process was carried out in a semi-batch system. The equipments of RD system are listed in Figure 1. The RD column used in this process was a packed column filled with glass rings and equipped with water condenser, temperature controller and reflux controller. The system design was based on the relative volatilities of the raw materials and products. The reactants were lighter-than-light (LLK; ethanol) and heavier-than-heavy (HHK; soybean oil) keys and the products were light (LK; ethyl esters) and heavy (HK; glycerol) keys. The mixture between a

LLK and a HHK is very difficult because a large amount of reactants can hardly coexist in the liquid phase. This is the worst scenario for the forward reaction (extremely favorable for the backward reaction). This description was presented by Tung (18). The pre-reactor was used because permitted a perfect contact of the reactants and the ester conversion at the first minute of the process. Other aspect is the use of a homogeneous catalyst (sodium hydroxide) in the packed column. This type of catalyst is always dissolved in alcohol. Then if the LLK reactant (ethanol) plus catalyst were fed in the reactive column by the bottom, the alcohol must rise by the column, however, a part of the catalyst did not move up.

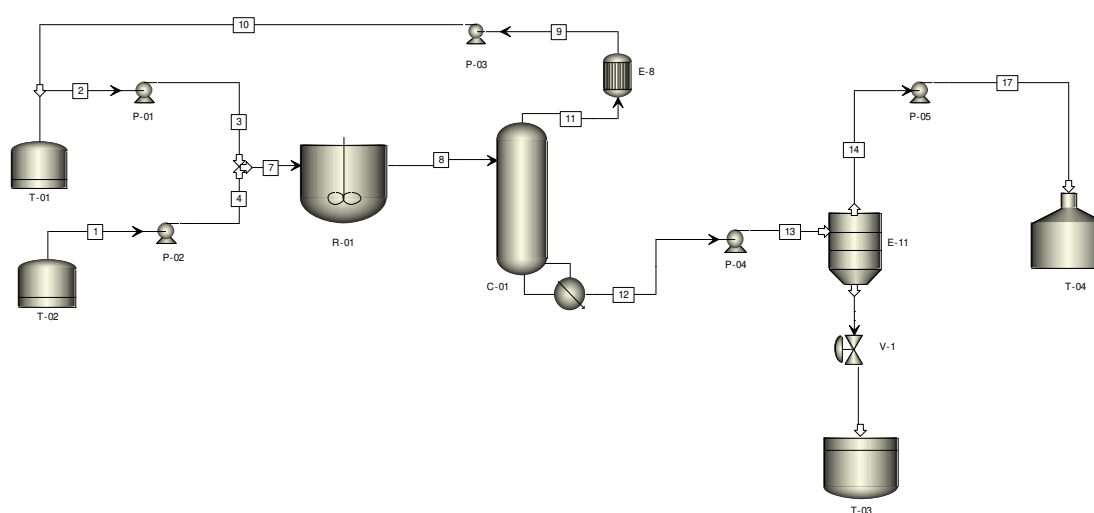


Figure 1 – Reactive distillation system

Equipment description:

- 1) T-01: Ethanol tank of 1 liter
- 2) T-02: Soybean oil tank of 1 liter
- 3) R-01: Pre – reactor (speed of 400 rpm; reaction time of 1 minute)
- 4) C-01: Packed reactive distillation column of 2 liters.
- 5) E-8: Water - cooled condenser
- 7) E-11: Ester / Glycerol separator of 2 liters.
- 8) T-03: Ester (biodiesel) tank of 1 liter.
- 9) T-04: Glycerol tank of 500 mL.

2.3 Experimental conditions and Procedures

In the start up of RD system, the ethanol (400 mL) was fed in the reboiler (three-neck flask with mantle) by a peristaltic pump. The heating rate of reboiler was set to maintain the ethanol reflux rate at the top of the column. After, approximately, 20 min the vapor of ethanol reaching the top of the column at 78 °C is totally condensed. The resulting liquid was refluxed in order to moisten all glass rings; the reflux was maintained during 30 min. The reactions were carried out in a semi-continuous RD system equipped with water condenser. The first stage is a pre-reactor. This equipment is filled with soybean oil and heated to 50 °C. The sodium hydroxide and ethanol were mixed in a glass tank with magnetic stirrer after that this mixture was transferred to the pre-reactor. The pre-reactor is equipped with water condenser to prevent the ethanol loss and mechanic stirrer (400 rpm).

The reaction starts when the ethanol is filled in the pre-reactor by a peristaltic pump. After 1 min, the mixture is transferred to the RD by a peristaltic pump. A liquid distributor was used to guarantee the uniform RD feed. The raw materials feed (Q_{feed}) is 250 ml/min and the reflux flow rate (Q_{reflux}) is 83 ml/min. The $Q_{\text{reflux}} = 1/3 (Q_{\text{feed}})$ based on previous experiments. The total reaction time is 6 min, 1 min in the pre-reactor and 5 min in the RD. After the reaction, the product mixture was withdrawn from the reboiler to the separator funnel, and two phases were formed, the ester and the glycerol layers. In order to remove the residue from raw materials and the catalyst, the ester layer was washed and dried. The glycerol layer was purified using a high vacuum distiller (through a patent process). This RD is semi-continuous because, after reaction, it is necessary to clean up each part of the system, because the presence of reactants traces promote low ester conversion.

During the reaction, samples were taken at the bottom of the column. The samples were prepared through the dilution of 0.1 g of the product reaction in 10 ml of tetrahydrofuran (THF). Then the samples were filtered using a PTFE filter (polytetrafluorethylene) and analyzed in the HPSEC (high-performance size-exclusion chromatography).

2.4 Methods of analyses

Gas Chromatography - The raw material compositions were determined by gas chromatography equipped with a flame ionization detector (FID) and with a DB 23 column. The fatty acid compositions of the vegetable oils were determined by gas chromatography (GC), according to Hartman (19). Injector and detector temperatures were set at 250 and 300 °C, respectively. The carrier gas used was helium at 46 mL/min. Air and hydrogen flow rates were 334 and 34 mL/min, respectively. Oven temperature programming was as follows: starting at 50 °C for 2 min; from 50 to 180°C at 10°C/min; 180°C was held for 5 min; from 180 to 240°C at 5°C/min. Identification of different FAEEs were based on a reference standard (Sigma-Aldrich).

Liquid Chromatography - The biodiesel compositions were determined by gel-permeation chromatography (Waters, USA) also called high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC). The Shoenfelder (20) methodology is specific for analyses of triacylglycerols (TG), diacylglycerols (DG), monoacylglycerols (MG), and glycerol (GL), nevertheless, this methodology was adapted to the analyses of esters (EE), because the ester peak appeared between the MG and the GL peaks. The mobile phase was HPLC-grade THF (B&J/ACS, USA). The relative percentage of each component (x_i) was given through HPSEC and it was determined by equation (1), where x_i was calculated dividing the peak area of the ester by the sum of the peak areas of all components. The x_{EE} is the ester concentration. The ester conversion (E) was determined according to equation (2), C_0 is the soybean oil concentration (%wt) at $t = 0$ minutes, and C_i is the soybean oil concentration at the end of the reaction and these results were used in the experimental design. The identification of (TG), (DG), (MG), (EE), (GL) were based on reference standards (Sigma-Aldrich).

$$x_{EE} = \left(\frac{A_{EE}}{A_{TG} + A_{DG} + A_{MG} + A_{EE} + A_{GL}} \right) \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \quad (2)$$

Free Fatty Acids - The free fatty acid content was determined according to the AOCS official method Ca 5a-40 as oleic acid.

2.5 Experimental Design

The experimental design was chosen to study the optimization of two selected factors: ethanol:soybean oil molar ratio and catalyst concentration.

Two experimental designs were done in order to optimize the catalyst content and the ethanol:soybean oil molar ratio. The first experimental design was a 2^2 plus three central points. The second experiment sequence was a complete experimental design plus three central points and four axial points; the axial points also are called star points (21). The first experimental design limits were: ethanol:soybean oil molar ratio: from 3:1 to 6:1; catalyst concentration level was from 0.5%wt to 1.5%wt. In order to investigate the influence of a larger ethanol excess on ester concentration, a second experimental design was done with a ethanol:soybean oil molar ratio from 3:1 to 9:1. Catalyst concentration level was from 0.5%wt to 1.5%wt, according to literature data for other case study (22-24). The software Statistica (Statsoft, v.7) was used to analyze the results.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The soybean oil molar mass was 872 g/mol, according to the GC analysis. The refined soybean oil contained 0.3 % of free fatty acids.

The RD column has 43 cm of height and 4 cm of inner diameter. The feed position is at 38 cm measured from column bottom.

The difference between the boiling points at 1 atm of ethanol (78 °C) and the transesterification products, soybean ethyl esters (355.24 °C) and glycerol (290 °C), is large that the separation section is minimum (25). The section below the feed position is the reaction zone.

The pre-reactor was used because permitted a perfect contact of the reactants and the ester conversion at the first minute of the process. This fact is very important in the transesterification reaction, because the vegetable oil and ethanol is not

soluble, exception of the castor oil that is the unique vegetable oil soluble in alcohols (24), but the ester is soluble in both components (vegetable oil and ethanol). Then, the ester formation permitted the increase of the mass transfer in the reaction (25) and, consequently, higher conversion in the RD system. A study of the use of a pre-reactor was done by He et al. (15) and the best methyl ester conversion, in that study, was obtained with a pre-reactor. Other aspect is the use of a homogeneous catalyst (sodium hydroxide) in the packed column. This type of catalyst is always dissolved in alcohol. Then, if the LLK reactant, ethanol, plus catalyst were fed in the reactive column at the bottom, the alcohol should rise up in the column, but part of the catalyst would not move up, because part of the catalyst would precipitate in the column bottom and this fact leads to low biodiesel conversion.

Table 1 shows the experimental design results and E (%wt) is the ester conversion at 6 minutes of reaction. These results were used in the experimental design. The effect of the catalyst content (C) and ethanol:soybean oil molar ratio (MR) on the ethyl ester conversion is presented in Figure 2 (Pareto graph). The linear effect and the interaction between the catalyst concentration and the molar ratio which were significant, because these effects were shown to the right of the p-value. This value was used as a tool to check the significance of each effect. The catalyst concentration is the most important variable, as shown in Figure 2. The confidence level was that of 95 %.

Table 1 – First factorial design of the soybean oil transesterification.

Runs	Variables		E(%wt)
	Catalyst(%wt)	Molar Ratio	
1	0.5 (-1)	3 (-1)	62.36
2	1.5 (+1)	3 (-1)	82.68
3	0.5 (-1)	6 (+1)	89.87
4	1.5 (+1)	6 (+1)	94.54
5	1 (0)	4.5 (0)	90.85
6	1 (0)	4.5 (0)	90.17
7	1 (0)	4.5 (0)	89.70

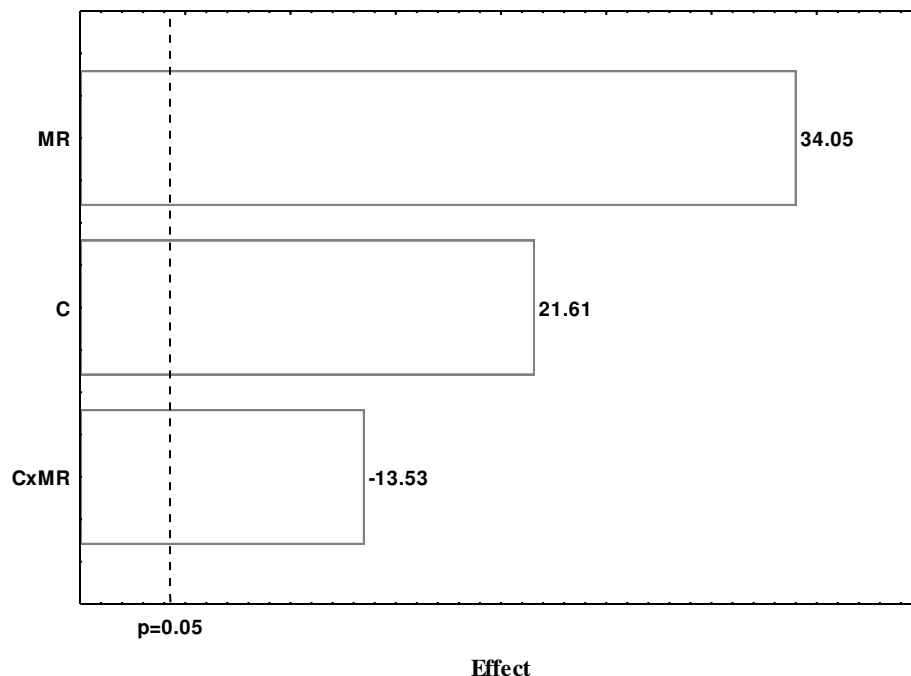


Figure 2 – Effects of catalyst concentration and ethanol:soybean oil molar ratio on soybean oil ethyl esters: first experimental design.

The second experimental design results were listed in Table 2. Figure 3 shows the Pareto graph, the linear effect and the interaction between the catalyst concentration and the molar ratio which were significant, because these effects were shown to the right of the p-value, with confidence level of 90 %. This value was used as a tool to check the significance of each effect. The catalyst concentration and the molar ratio had a similar effect, as shown in Figure 3. The increase in catalyst concentration was from 0.5 to 1.5, runs 5 and 6. It promotes an increase of ester concentration from 77.57 to 94.86 wt%. The increase of molar ratio from 3:1 to 9:1 leads to an increase in ester conversion from 69.91 to 94.7 wt%.

Table 2 – Second factorial design of the soybean oil transesterification.

Runs	Variables		E(wt%)
	Catalyst(%wt)	Molar Ratio	
1	0.65 (-1)	3.92 (-1)	73.93
2	1.34 (+1)	3.93 (-1)	83.52
3	0.65 (-1)	8 (+1)	98.18
4	1.34 (+1)	8 (+1)	97.19
5	0.5 (- α)	6 (0)	77.57
6	1.5 (+ α)	6 (0)	94.86
7	1 (0)	3 (- α)	69.91
8	1 (0)	9 (+ α)	94.73
9	1 (0)	6 (0)	91.61
10	1 (0)	6 (0)	91.54
11	1 (0)	6 (0)	91.83

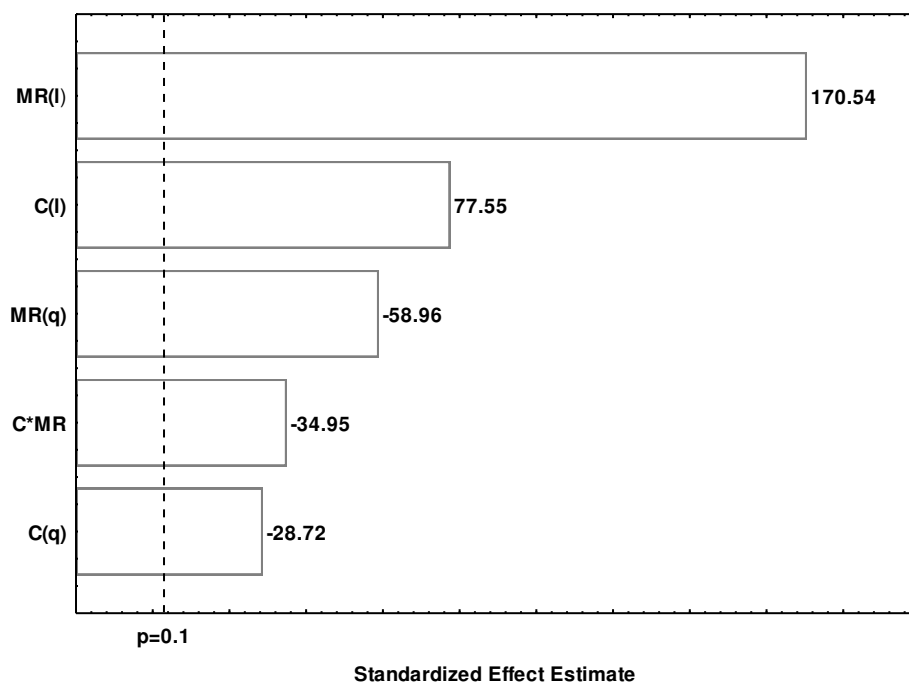


Figure 3 - Effects of catalyst concentration and ethanol:soybean oil molar ratio on soybean oil ethyl esters: second experimental design.

A coded model was obtained using factorial design. This model describes the influences of the catalyst concentration and ethanol:soybean oil molar ration on soybean ethyl ester conversion (E), equation (3). The results of the second order model fitting in form of ANOVA (analysis of variance) are given in Table 3. The ANOVA demonstrates that the model is significant, as it is clear from the F_{test} . The $F_{\text{calculated}}$ and the F_{listed} ($F_{5,5}$) are 15.29 and 3.45, respectively. According to the F_{test} , a model has statistical significance when $F_{\text{calculated}}$ is larger than the F_{listed} value (21). Figure 4 shows a comparison between the experimental results and the values predicted by the coded model. These results are very close, because the experimental points are next to the line, then they represent a satisfactory adjustment of the experimental results.

$$E = 91.53 + 4.13C - 1.67C^2 + 9.14MR - 3.63MR^2 - 2.64CxMR \quad (3)$$

Table 3 - ANOVA for the full quadratic model.

Source of variation	Sum quadratic	Degree of freedom	Mean quadratic	$F_{\text{calculated}}$
Regression	914.09	5	182.8187	15.29
Residual	59.75	5	11.95	
Lack of fit	59.71	3		
Pure error	0.04	2		
Total	973.85	10		

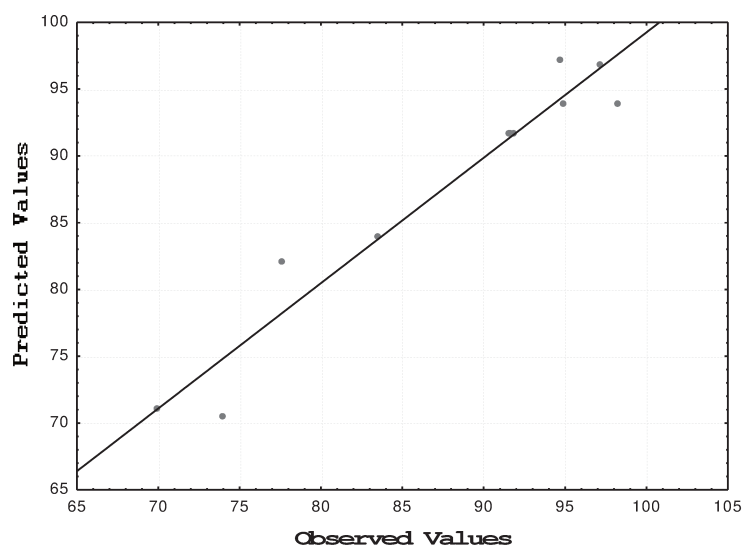


Figure 4 - Comparison between experimental results and the values predicted by the coded model.

Figure 5 shows how the catalyst concentration and the ethanol:soybean oil molar ratio affect the ethyl ester conversion. Maximum ester concentration, above 90%, can be obtained for different variables conditions such as: catalyst concentration upper to 1.0wt% and ethanol:soybean oil molar ratio up to 6:1 or catalyst concentration upper to 1.34%wt and ethanol:soybean oil molar ratio up to 5:1.

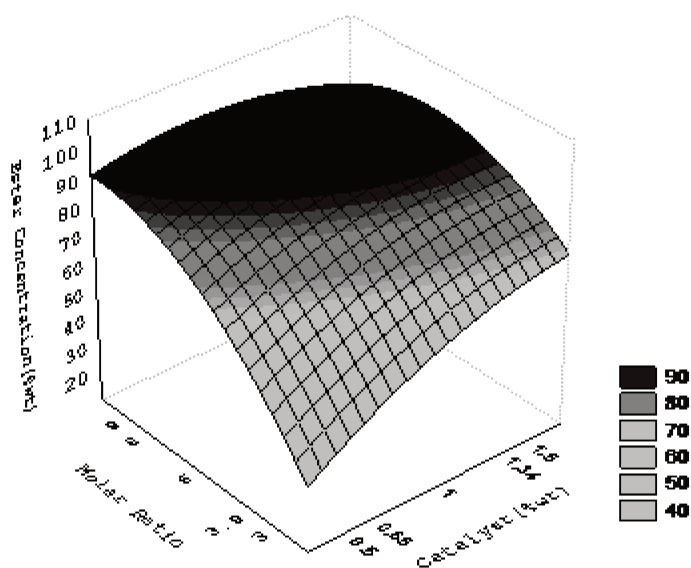


Figure 5 – Response surface of catalyst concentration versus ethanol: soybean oil molar ratio.

4. CONCLUSION

The analyses of the second order coded model showed that this model can predict the ester concentration as function of the ethanol:soybean oil molar ratio and the catalyst concentration, in the studied variable limits.

The reactive distillation is a process that combines the reaction and separation in single equipment. The difference between the boiling temperature of ethanol and the product mixture, ethyl esters and glycerol, is so large that the separation of the alcohol from the product mixture became easy. This behavior is in agreement with He et al. (2006), (15), using a reactive distillation column with plates, canola oil and methanol as raw materials.

The use of reactive distillation process to biodiesel production leads to a more efficient process than the conventional transesterification one. The results showed many advantages of the integration process as compared with the conventional biodiesel production such: decrease of the ethanol excess, of the reaction time, and of the equipments units.

The best biodiesel conversion of the first experimental design was 94.54 wt% of ethyl esters after 6 minutes of the reaction using a ethanol:soybean oil molar ratio of 6:1 and catalyst concentration of 1.5 wt%. In the second experimental design, the best ester conversion was 98.18 wt% with 0.65 wt% of sodium hydroxide, ethanol:soybean oil molar ratio of 8:1 and reaction time of 6 minutes. The reaction time of 6 minutes does it mean: 1 minute in the pre-reactor and 5 minutes in the reactive distillation column. Then, this work showed that it is possible to achieve high biodiesel conversion with a packed reactive distillation column.

In future works of this research group, the influence of the column reflux rate will be performed and the results of the packed reactive distillation column will be compared with a tray reactive distillation column.

5. REFERENCES

1. Narasimharao, K., Lee, A. and Wilson, K. (2007). Journal of Biobased Materials and Bioenergy 1, 19-30.

2. Fangrui, Ma. and Milford A, H. (1999). *Bioresource Technology* 70, 1-15.
3. Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F (2007). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1300–1311.
4. Stankiewicz, A.I. and Moulijn, J.A. (2000). *Chem. Eng. Prog.* 96, 22–34.
5. Perry, R. H., Green, D. W. and Maloney J.O. (1997). In *Perry's Chemical Engineers Handbook*, section 13: Distillation (McGraw-Hill, 7th ed), NY, pp. 81.
6. Luyben, W.L. and Yu, C.C. (2008), in *Reactive distillation design and control*, preface (John Wiley & Sons, Inc), Hoboken, NJ, pp. 19.
7. Tuchlenski, A., Beckmann, A., Reusch, D., Düssel, R., Weidlich, U. and Janowsky, R. (2001) *Chemical Engineering Science* 56, 387-394.
8. Jan, Harmsen, G. (2007) *Chemical Engineering and Processing* 46, 774–780.
9. Taylor, R. and Krishna, R. (2000) *Chemical Engineering Science* 55, 5183-5229.
10. Wang, J., Ge, X., Wang, Z. and Jin, Y. (2001) *Chem. Eng. Technol.* 24(2), 155–159.
11. Calvar, N., González, B. and Dominguez, A. (2007) *Chemical Engineering and Processing*. 46, 1317–1323.
12. Bhatia, S., Mohamed, A.R., Ahmad, A.L. and Chin, S.Y. (2007). *Computers and Chemical Engineering* 31, 1187–1198.
13. Lai, I., Liu, Y., Yu, C.C., Lee, M. and Huang, H.P. (2008). *Chemical Engineering and Processing* 47, 1831–1843.
14. Steinigeweg, S. and Gmehling, J. (2003). *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3612-3619.
15. He, B.B, Singh, A.P. and Thompson, J.C. (2006). *Transactions of the ASABE*. 49(1), 107-112.
16. Kiss, A.A. and Dimian, A.C. and Rothenberg, G. (2008). 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18 (Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia editors), Lyon, Fr. pp 775-780.
17. Kiss, A.A., Omota, F., Dimian, A.C. and Rothenberg, G. (2006). *Topics in Catalysis*, 40, 141-150.

18. Tung S. and Yu C. (2007). *AIChE Journal* 2007, 1278-1297.
19. Hartman, L. and Lago R. C. A. (1973). *Laboratory Practice* 22, 475-476.
20. Schoenfelder, W. (2003). *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 45-48.
21. Box, G.E. and Hunter J.S. (1978). *Statistic for experimenters – An introduction to design, data analysis, and model building*, John Wiley & Sons, New York.
22. Vicente, G., Martinez M., Aracil J. and Esteban A. (2005). *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447-5454.
23. Freedman, B., Royden O.B. and Pryde E. H. (1986) *JAOCS* 63(10), 1375 – 1380.
24. De Lima Da Silva, N., Batistella C.B., Wolf Maciel M.R. and Maciel Filho R. (2009). *Energy e Fuel*, *in press*.
25. Goodrum, J.W. (2002) *Biomass and Bioenergy* 22, 205-211.
26. Van Gerpan, J. (2005) *Fuel Processing Tech.* 86(10), 1097-1107.

CAPITULO 8 – DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES DE “BLENDS” DE BIODIESEL DE MAMONA-ETANOL

Título: Investigation of Properties of Castor Biodiesel in Bioethanol Blends

Nívea de Lima da Silva, Carlos Mario G. Santander, Sandra M. G. Rueda, Maria Regina Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho.

Artigo submetido a revista Journal of Agricultural and Food Chemistry.

Abstract

Biodiesel has become an interesting alternative for diesel engines because it has similar properties to traditional fossil diesel fuel and may thus substitute diesel fuel with no or very minor engine modifications. Some important properties of biodiesel, such as its viscosity, melting point, thermal stability and cetane index, can be directly related to the chemical composition of the biomass source used. However, the viscosity of castor oil ethyl ester (COEE) is about 4 times greater than the biodiesel viscosity specification, and consequently this restricts the uses of this biofuel. The main goal of this work is to investigate the physical–chemical properties of castor oil ethyl esters in ethanol blends and present a method to decrease the castor oil biodiesel viscosity. Blends of COEE with ethanol varying from 1%vol. to 50%vol. were analyzed and the kinematic viscosity, the density and freezing point, and enthalpy of fusion of these blends were measured.

Keywords: castor oil ethyl esters; bioethanol blends; freezing point; biodiesel

1. Introduction

Biodiesel can be derived from varying lipid sources such as refined or used vegetable oils and animal fats. It can be used as a substitute for conventional petroleum fuel in diesel engines without modifications. The use of fatty acid esters as fuel decreases particulate material and greenhouse gas emissions. Furthermore, biodiesel fuel can be used in its pure state or blended with conventional diesel fuel.

The use of vegetable oils as alternative fuels for diesel engines has been studied by many researchers. It has been noted however, that the direct use of vegetable

oils in engines is limited by certain physical properties including its high viscosity, low volatility and the fact that it is polyunsaturated. As a result, the use of oil without chemical modification can cause damage to engines and create environmental problems because of its incomplete combustion [1].

The gravity or density of a fuel, along with other parameters, can be used to indicate certain fuel composition ranges. This information can then provide directional predictions for fuel economy, power, deposits, wear and exhaust smoke [2].

Castor oil (*ricinus communis* L., higuierilla, mamona or palm christi) is one of the most important possible feedstocks among several options currently available in Brazil for biodiesel production. This vegetable oil is comprised almost entirely (90 %wt) of triglycerides of ricinoleic acid and this fatty acid presents a hydroxyl group at C-12. The hydroxyl group gives castor oil and its derivatives complete solubility in alcohols at room temperature [3]. The ricinoleic acid is the main component of castor oil and it has numerous applications such as a basis in the manufacture of cosmetics and many pharmaceutical drugs [4].

This vegetable oil is not used in the food chain (non-edible oil) and long storage times are unproblematic under airtight conditions [5]. Regarding its fuel-related properties, castor oil has a high cetane number and calorific value, a low phosphorous content and low carbon residues. A disadvantage of castor oil is its significantly higher viscosity at temperatures under 50°C and also possibly its higher compressibility compared to other vegetable oils. This may cause problems at extraction and injection [6]. A further disadvantage is its hygroscopicity, causing high water content and thereby possible algae growth, filtration and corrosion problems [7].

There is an increasing interest for using reformulated diesel fuel composed of ethanol, biodiesel, and petrol-derived diesel fuel where biodiesel can act as a cosolvent for increasing ethanol solubility in diesel oil and prevent phase separation [8]. Published literature on COEE blends is scarce. Albuquerque et al.

[9] analyzed the viscosities of pure and mixtures of soybean oil, castor oil, cotton oil and canola oil biodiesels. They found that mixtures of castor oil biodiesel with soybean and cotton biodiesel oils up to 20% vol. of castor biodiesel meet the specification of these blends within European limits. For canola and castor blends, none of the mixtures comply with the specification, even at low contents of castor biodiesel oil. Maia et al. [10] studied the variations in specific mass and kinematic viscosity when castor biodiesel was blended with mineral diesel oil. They found that blends containing 40 % wt of castor oil biodiesel fulfill ANP specifications (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels). Bueno [11] concluded that mixtures of castor biodiesel/diesel with up to 35% wt of castor biodiesel meet ANP specifications.

Ethanol (bioethanol) from sugar cane is an alternative to methanol in biodiesel production because it enables the production of an entirely renewable fuel [12]. The use of ethanol in diesel began in the 1970s and has led to a reduction in levels of pollution with a reduction in smoke opacity and particulate material in exhaust fumes. However, the blending proportion of ethanol is limited because of its low ignitability, its reduced heating value, and limited miscibility in petroleum diesel at low temperatures [13]. According to Park *et al.* [14] the addition of bioethanol fuel has improved the fuel atomization performance of biodiesel-bioethanol blended fuels due to a more active breakup process influenced by the low kinematic viscosity and increased fuel evaporation of bioethanol fuel.

The relative concentration of saturated and unsaturated fatty acid methyl esters (FAME) species in biodiesel may have a significant effect on the viscosity, thermodynamics of nucleation and crystallization during cold weather. Biodiesel from palm oil or tallow has a relative high saturated fatty acid content, leading to cloud point in the range 13-17°C [15-18].

This work presents a study of COEE blends with bioethanol to adjust COEE viscosity. The influence of the ethanol content on COEE viscosity and density is presented. Three correlations which describe the decrease in viscosity and density with the ethanol concentration and the variation in the viscosity with the density in

COEE ethanol blends were obtained. Finally, the effect of ethanol on the COEE freezing point was verified.

2. Methods

2.1 Materials

Commercial castor oil, sodium hydroxide, and anhydrous ethanol (Synth) were used to produce the biodiesel and blends. The anhydrous sodium sulfate was used in the biodiesel purification step. Standards were used in chromatographic analysis to identify the fatty acids of castor oil.

2.2 Experimental conditions and procedures

The transesterification reaction was carried out in a 1 liter batch stirred tank reactor (BSTR) equipped with a reflux condenser, a mechanical stirrer and a stopper to remove samples.

2.3 Method of analysis

2.3.1 Chromatography

The raw material composition was determined by gas chromatography (GC) equipped with a flame ionization detector and with a DB 23 column. The castor oil composition was obtained using the following method: the ethyl esters were

obtained according to item 2.2, then 0.1 g of ethyl esters was diluted in 10 mL of n-heptane and the samples were filtered using a PTFE filter and analyzed by GC.

The transesterification reaction composition was determined by high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) as described in De Lima Da Silva *et al.*[12].

2.3.2 Free fatty acids

The free fatty acid content was measured according to the AOCS official method Ca 5a-40 as oleic acid. The castor oil contained 1.2 % of free fatty acid (FFA). Table 1 shows the vegetable oil fat acid composition measured by GC.

Table 1- Fatty acid composition of castor oil

Fatty acid	16:0	18:0	18:1	18:1 ^a	18:2	18:3	20:0	22:0
Content (wt.%)	1.6	0.9	3.0	89.5	3.7	0.4	0.3	0.6

palmitic (16:0), stearic (18:0), oleic (18:1), ricinoleic (18:1^a), linoleic (18:2), linolenic (18:3), arachinic (20:0), behenic (22:00).

2.3.3 Viscosity and density

These properties were measured at 40 °C (313 K) according to the ASTM D-445. The viscometer works according to a new patented (EP 0 926 481 A2) measuring principle. The measuring cell is filled with 3 ml of the sample and the kinematic viscosity and density values are obtained.

2.3.4 Freezing point and Enthalpy of fusion

First the sample was weighed and placed in a pan (Aluminum of 40 μL) inside a furnace. Samples were analyzed with cooling rate of $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$, using as inert gas nitrogen on a flow of 50 ml/min, according to ASTM designation E1269-01. The freezing point or crystallization temperature was determined as the maximum heat in the freezing peak. The enthalpy of fusion (ΔH_{fus}) value was obtained by integrating of the peak by mol of samples.

3. Results

3.1 Viscosity and Density

Table 2 presents the viscosities and densities of the blends. The COEE presents higher viscosity than the diesel specification (sample 1); according to ANP norms the viscosity of biodiesel must be from 3.0 to 6.0 mm^2/s . The castor oil biodiesel viscosity was about four times higher than the ANP norms. This was because the presence of the hydroxyl group in ricinoleic esters is reflected in the COEE properties [19]. High viscosity leads to poorer atomization of the fuel spray and less accurate operation of the fuel injectors [20]. The COEE ethanol blend is a way to decrease viscosity. In order to promote COEE viscosity specification 15 blends of COEE ethanol were investigated. The results show an evident decrease in biodiesel viscosity with the addition of ethanol. The samples 14, 15 and 16 present viscosity according to ANP specifications.

Table 2 – COEE ethanol blend viscosity and density

Sample	Ethanol (%vol.)	Viscosity (mm ² /s)	Density (kg/m ³)
1	0	14.413	0.902
2	1	13.788	0.900
3	2	13.235	0.899
4	3	12.836	0.898
6	5	11.890	0.896
8	6	11.299	0.894
9	7	10.860	0.893
10	8	10.591	0.892
11	9	10.234	0.891
12	10	9.966	0.891
13	20	7.290	0.879
14	30	5.316	0.866
15	40	4.044	0.853
16	50	3.136	0.841

Figures 1 and 2 show the slope of viscosity and density decreasing as the amount of ethanol increases. The decrease in viscosity occurs according to an exponential function (equation 1), where ν is the viscosity (mm²/s), y_0 , t and A are coefficients, and X is the quantity of ethanol (%vol.).

$$\nu = y_0 + A * \exp\left(\frac{-X}{t}\right) \quad (1)$$

The density delay follows a linear behavior, equation 2, where D is the density (kg/m³), A and B are coefficients and X is the quantity of ethanol (%vol.).

$$D = A_1 + B * X \quad (2)$$

These correlations are important to determine the quantity of ethanol required to meet ANP specifications and the slopes shows the tendency or behavior of the blends. The variation in viscosity with the density of COEE ethanol blends is presented in Figure 3. Equation 3 describes the relationship between the kinematic

viscosity and density. Using this correlation it is possible to predict the viscosity of the mixture by the density obtained in equation 2.

$$\nu = y_1 + A_2 * \exp\left(\frac{-D}{t_1}\right) \quad (3)$$

Where ν is viscosity (mm^2/s), y_1 , A_2 and t_1 are coefficients and D is density (kg/m^3).

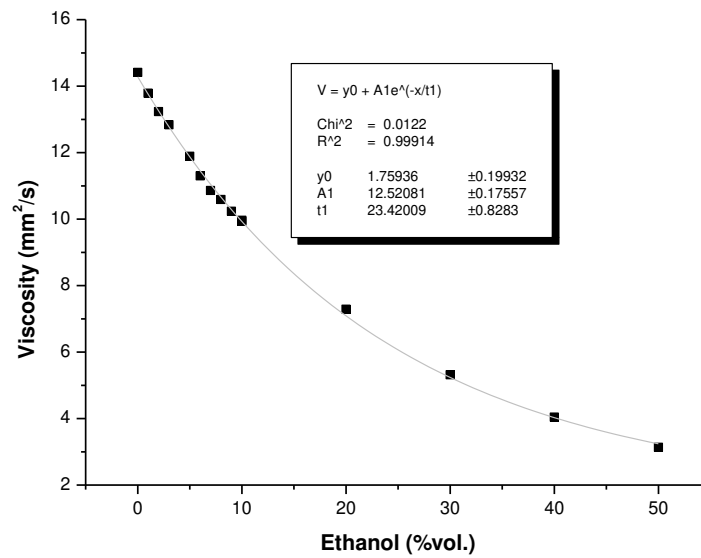


Figure 1 – COEE viscosity decrease with bioethanol content at 40°C.

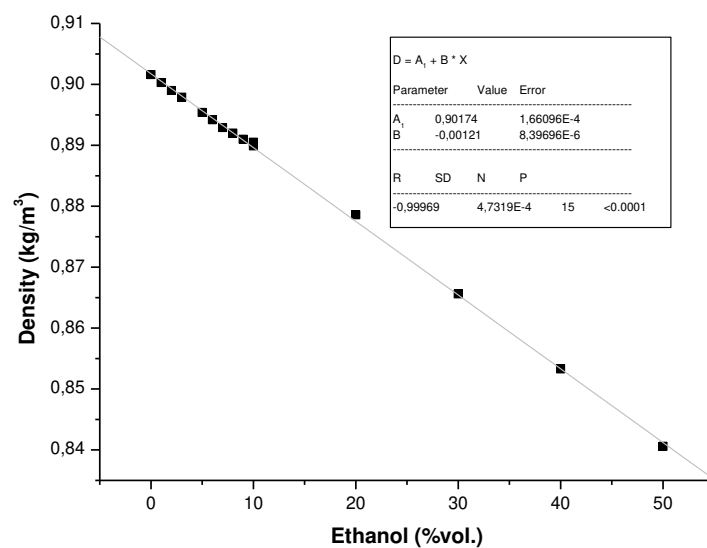


Figure 2 - Castor oil biodiesel density decrease with bioethanol content at 40°C.

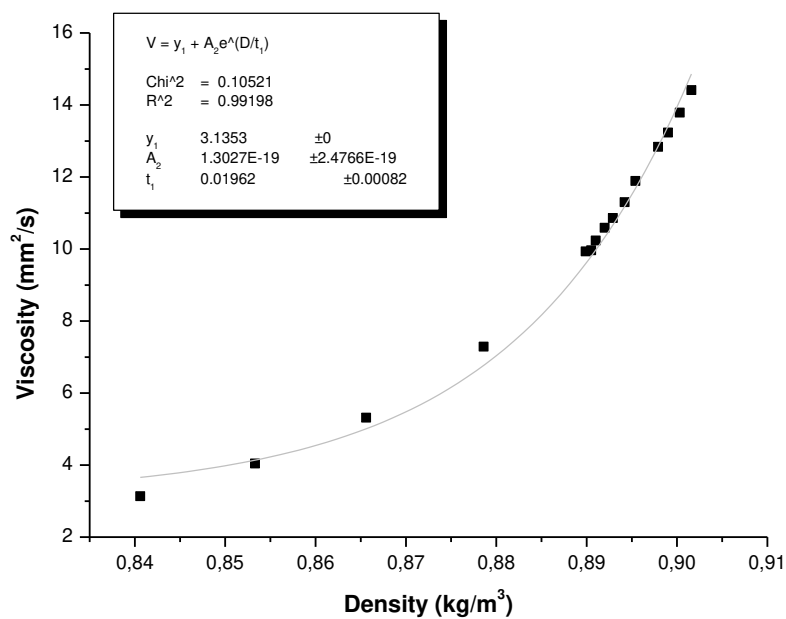


Figure 3 – Variation in viscosity with the density in COEE ethanol blends.

3.2 Freezing point and enthalpy of fusion

Figure 4 shows the followings cooling curves: ethyl esters of castor oil (biodiesel), and blend with ethyl esters of castor oil and 50% of ethanol (Blend 50%). The main compound of castor oil biodiesel is ethyl ricinoleate then this Figure shows the crystallization point (CP) of this ester. The CP of the ethyl ricinoleate is -68.14°C and the crystallization point of this ester in the blend with ethanol (Blend 50%) is -75.70°C as shows in the Figures 4. This result confirms the influence of ethanol in the blend, the freezing point of this alcohol is -114°C . Then the ethanol promotes a decrease of 7.56°C in the biodiesel freezing point. The ΔH_{fus} values were 30.72 kJ/mol and 9.88 kJ/mol to sample biodiesel and Blend 50%, respectively.

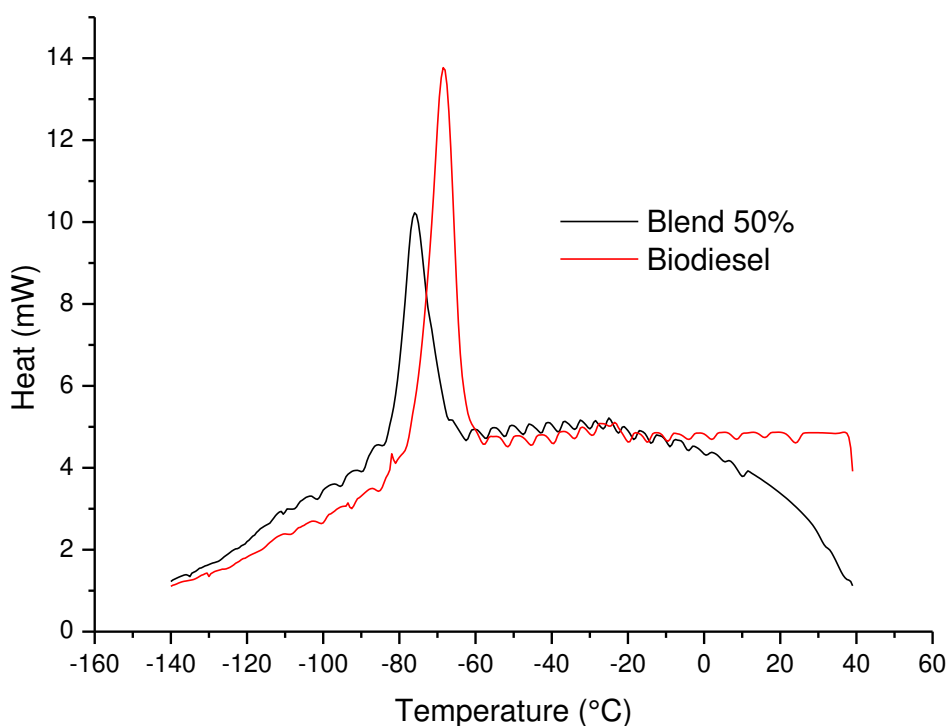


Figure 4 – Cooling curves of castor oil biodiesel blends with 50% of ethanol and castor oil biodiesel.

3.3 Castor Oil Biodiesel properties

Table 3 shows the castor oil ethyl esters properties. The sulfur content, iodine index, copper corrosion, water, sediments, flash point, oxidative stability and cetane index conform to ASTM and EN norms. The oxidative stability was about 7 times higher than the Brazilian and European specification, therefore the castor oil ethyl ester is not sensitive to oxidative degradation. The oxidation of COEE ethanol blend with diesel is a function of the composition of the mixture and is accelerated by the presence of oxygen, light and temperature, but its speed is primarily dependent on its composition, as observed by D'Ornellas [21] for ethanol gasoline blends.

Table 3 - Castor oil ethyl ester properties

Properties	Method	LIMITS	Castor Oil Biodiesel
Iodine index (g/100g)	EN 14110	120; Max	83.4 ± 0.2
Copper Corrosion	ASTM D 130	1	1
Water and sediments (vol.%)	ASTM D2709	0.05; Max	0.05 (less than)
Lower heating value (MJ/ kg)	ASTM D 240-02(07)	-	35.25
Sulfated ash (wt.%)	ASTM D 874-00	0.020; Max.	0.01 (less than)
Sulfur content (mg / kg)	ASTM D 5453-06	50; Max.	2
Mono, di, triglycerides content (wt.%)	EN 14105-03	-	0.5 (less than)
Oxidation stability (h)	EN 14112-03	6; Min.	46

4. Conclusion

The use of ethanol in the blends (at 30, 40 and 50% vol.) enabled the viscosity of COEE to meet ANP standards. The COEE and ethanol are completely soluble therefore these esters act as an anti-oxidative and the lower oxidative stability of ethanol may be compensated for because the COEE has high oxidative stability.

The mixture of ethanol and diesel was not completely soluble and this promotes phase separation at low temperatures. However, in this case the COEE acts as a co-solvent because it is soluble in alcohols and diesel. Consequently the mixtures with COEE are stable in temperature increases or decreases.

The use of the correlation obtained in this study enables the prediction of the COEE ethanol blend viscosity and density with ethanol content, and the viscosity through the density result.

This work presents a method to reduce the viscosity of castor oil biodiesel with the addition of alcohols. It is a promising possibility because the addition of oxygenated substances, such as alcohols and esters, to diesel increase complete diesel burn, reducing carbon monoxide and particulate material emissions. Furthermore, the cost of the COEE ethanol blend is lower because the price of Brazilian ethanol is half of biodiesel.

5. References

- Lord, J.M., Roberts, L.M. and Robertus, J.D., 1994. Ricin: structure, mode of action and some current applications. *The Faseb Journal*, 8, 201-208.
2. Reynolds, R.E., 2007, Changes in Diesel Fuel, *The Service Technician's Guide to Compression Ignition Fuel Quality*, http://www.biodiesel.org/pdf_files/Changes_in_Diesel_Fuel.pdf.
3. Kulkarni, M.G., Sawant, S.B., 2003. Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters, *European Journal of Lipid Science and Technology* 105(5), 214-218.
4. Scholz, V., 2005. Möglichkeiten und Grenzen der energetischen Nutzung von Rizinus" I. *Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 53*. Deutschland: ATB Potsdam-Bornim.

5. Boilley, D. S., 1953. Composition of Castor Oil by Optical Activity. *JAOCS*. 30, 396-398.
6. Labalette, F.A., Estraganat, A. and Messean, A., 1996. Development of castor bean production in France. In: Janick J, editor. *Progress in new crops*. Alexandria: ASHS Press. 340–342.
7. Kitani O., 1999. *CIGR handbook of agricultural engineering*. St. Joseph, MI, USA: ASAE.
8. Togbé, C., May-Carle, J.B., Dayma, G., Dagaut, P., 2010, Chemical kinetic study of the oxidation of a biodiesel-bioethanol surrogate fuel: methyl octanoate-ethanol mixture, *J. Phys. Chem. A*, 114:3896-3908.
9. Albuquerque, M.C.G., Machado, Y.L., Torresa, A.E.B., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr., C.L., Firmiano, L.R. and Parente Jr., E.J.S., 2008. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*. 34(3), 857-859.
10. Maia, A.C.S, Teixeira, J.C., Lima, S.M., Ferreira, C.V. and Stragevitch, L., 2006. Estudo da adição de biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a massa específica e a viscosidade cinemática, *I congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel*, 272-276.
11. Bueno, A.V., 2009. *Análise do Processo de Queima de Combustíveis Alternativos em Motores de Ciclo Diesel*, Master thesis, State University of Campinas, Brazil.
12. De Lima da Silva, N., Benedito Batistella, C., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M.R., 2009. Biodiesel production from castor oil: Optimization of alkaline ethanolysis. *Energ. Fuel*. 23, 5636-5642.
13. Lapuerta, M., Armas, O. and Garcia-Contreras, R., 2009. Effect of Ethanol on blending Stability and Diesel Engine Emissions. *Energ Fuel*. 23, 4343-4354.

14. Park, S.H., Suh, H.K. and Lee, C.S., 2009. Effect of Bioethanol-Biodiesel Blending Ratio on Fuel Spray Behavior and Atomization Characteristics, *Energy Fuel*. 23, 4092-4098.
15. Foglia, T.A., Nelson, L.A., Drunn, R.O., Marmer, W.N., 1997. Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease. *JAOCS*. 74, 951-955.
16. González-Gómez, M.E., Howard-Hildige, R., Leahy, J.J., Rice, B., 2002. Winterization of waste cooking oil methyl ester to improve cold flow temperature fuel properties. *Fuel*. 81, 33-39.
17. Dunn, R.O., 2008. Crystallization Behaviour of Fatty Acid Methyl Esters. *JAOCS*. 85, 961-972.
18. Siddharth, J., Sharma, M.P., 2010. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14, 667-678.
19. Cvengros, J., Paligová, J. and Cvengrosová, Z., 2006. Properties of alkyl esters base on castor oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 629–635.
20. Dermirbas, A., 2007. Blending biodiesel with diesel introduces oxygen compression ratio and ignition timing. *Fuel* 87, 1743-1748.
21. D'Orenellas, C.V., 2001. The Effect of Ethanol on Gasoline Oxidation Stability, SAE International Fall Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition, San Antonio, TX, USA, Session: SI Engine Performance & Fuel Effects (Part A&B), Document Number: 2001-01-3582.

6. Nomenclature List

ν - Kinematic viscosity (mm^2/s)

D - Density (kg/m^3)

X - Quantity of ethanol (%vol.)

CAPÍTULO 9 – PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO O *ULTRA-SHEAR REACTOR*.

RESUMO DO TRABALHO

Esse trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um sistema especial de produção de biodiesel utilizando um sistema de intensificação de reação. A reação de transesterificação ocorreu no reator especial Ultra-Shear, que funciona a altas rotações. Esse equipamento foi cedido ao LOPCA/FEQ para testes, pela empresa EGSA (equipamentos para gás do Brasil LTDA).

Os experimentos foram realizados utilizando óleo de soja como matéria prima, em presença de hidróxido de sódio como catalisador. O planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados na otimização das variáveis de processo. As variáveis estudadas foram tempo de reação (6 a 12 min.), concentração de catalisador (0,5 a 1,5 %) e razão molar etanol:óleo vegetal (6:1 a 10:1). A maior conversão em éster obtida para o óleo soja foi de 98% em massa de éster após 8 minutos de reação, razão molar etanol óleo de soja de 8:1 e concentração de catalisador de 1 % em massa. Ressalta-se que esse sistema será muito útil para ser implantado em pequenos sítios de produção, o que representa um apelo social e tecnológico simples e de fácil uso. O módulo de reação é constituído de um reator que funciona em alta rotação (60 HZ) e poderá ser usado tanto para o óleo vegetal ou gordura animal, quanto para extração a partir dos grãos. Ou seja, poderá ser aplicado para qualquer tipo de matéria-prima de forma a atender às especificidades regionais.

Titulo: Use of experimental design to investigate Biodiesel production by multiple-stage ultra shear reactor

Nívea de Lima da Silva, Julián Alfredo González Garnica, César Benedito Batistella, Maria Regina Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho

Artigo submetido a revista Bioresource Technology.

ABSTRACT

This work presents biodiesel production from soybean oil and bioethanol by multiple-stage Ultra-Shear reactor (USR). The experiments were carried out in the following conditions: reaction time from 6 to 12 min; catalyst concentration from 0.5 to 1.5 % (by weight of soybean oil); ethanol: soybean oil molar ratio from 6:1 to 10:1. The experimental design was used to investigate the influence of process variables on the conversion of biodiesel. The best ethyl ester conversion obtained was 99.26 wt.%, with an ethanol:soybean oil molar ratio of 6:1, catalyst concentration of 1.35 % and with 12 minute reaction time.

Keyword: biodiesel; ethanolysis; transesterification.

1. Introduction

Biofuels have an important role to play in future energy production. Research into making them competitive as the global demand for energy and environmental concerns increase has grown in recent years. Biodiesel is gaining increasing importance as an attractive fuel alternative to depleting fossil fuel resources. Most of the energy demands of the world are supplied by petrochemical sources, coal, and natural gases which are finite and at current usage rates will be consumed shortly. The growth in biofuel production has largely been driven by policy targets and the way in which they are produced and managed can determine if they can be beneficial to society, the economy and the environment. In the coming years, international trade in biofuels is expected to grow as biofuel consumption increases

in the USA, the EU, Brazil and China (Science for Environment Policy, 2010; Meher et al., 2006a and Kralj, 2008).

Biodiesel is a fuel made from vegetable oils, animal fats or microbial oils (algae, bacteria and fungi). The raw materials are converted to biodiesel through a transesterification reaction involving alcohol and catalyst (Krawczk, 1996; Ma and Hanna, 1999; Li et al., 2008).

Biodiesel fuels have various advantages such as: it is a complement or substitute to petroleum based fuel, it is a renewable fuel, it has a favorable energy balance, it presents less harmful emissions and it is a non-toxic fuel, which make them very attractive (Meher et al., 2006a; Ito et al., 2005; Vyas et al., 2009).

Transesterification reaction can be catalyzed by homogeneous (alkaline and acid) and heterogeneous catalysts or without catalyst using supercritical conditions. A continuous stirred tank reactor (CSTR) is commonly used in industrial biodiesel production. This equipment is generally modeled as there is no spatial variation in concentration, temperature, or reaction rate throughout the vessel (Fogler, 1999; Chongkhong et al., 2007). The use of batch stirred tank reactor (BSTR) is also common in this process (De Paola et al., 2009; Vicente et al., 2007). Other less conventional equipment has been studied in order to increase the biodiesel conversion and the reaction speed, while decreasing the process cost (Behzadi and Farid, 2009). These pieces of equipment are micro-reactors (Wen et al., 2009), static mixers (Thompson and He, 2007), microwave reactor (Perin et al., 2008; Carucci et al., 2009), rotational packed bed (Chen et al., 2010), reactive distillation or heat integration system (Da Silva et al., 2010; He et al., 2006; Kralj,

2008), ultrasound reactor (Georgogianni et al., 2008), and gas-liquid reactor (Behzadi and Farid, 2009).

Mixing is an important variable in the transesterification reaction because the vegetable oils or fats are immiscible with catalyst-alcohol-solution (Meher et al., 2006a). Within this concept, in this work, a multiple stage high-speed mix was used for biodiesel production. This equipment has up to three sets of rotors and stators that convert mechanical energy to high tip speed, high shear stress and high shear-frequencies. The reaction takes place in the high-energy shear zone, with a small droplet size and a large surface area, helping the catalyst reaction to occur faster. This drastically reduces production time and increases production volume (Ika guide, 2010).

The experimental design was used to optimize the following process variables: reaction time, catalyst content and soybean oil: ethanol molar ratio. The effects of these variables on biodiesel conversion were investigated through two experimental designs. The first experimental set was carried out using a central composite design (CCD). The CCD was used to reduce the number of observations while giving the desired information, enabling the selection of the significant variables. The second experimental set was a (CCD) plus axial points, generating a second order model and the results were optimized using response surface methodology (RSM).

2. Materials and methods

2.1. Materials

The experiments were carried out with refined soybean oil obtained from a supermarket (Brazil). Sodium hydroxide (Synth-Brazil) was used as catalyst. Anhydrous ethanol was purchased from Synth (Brazil). All the standards were supplied by Sigma-Aldrich (St. Louis, MO), polytetrafluorethylene filter (PTFE filter) was supplied by Millipore (U.S.), and HPLC-grade THF (Tetrahydrofuran) was from B.&J/ACS (U.S.).

2.2. Equipment description

The transesterification reaction was carried out in an Ultra–Shear reactor (USR). This equipment is a rotor-stator mixing with high speed and intense shear frequency (PROCESS PILOT 2000/4 of IKA WORKS Inc., USA), Figure 1. The agitation was kept constant at 7900 rpm.

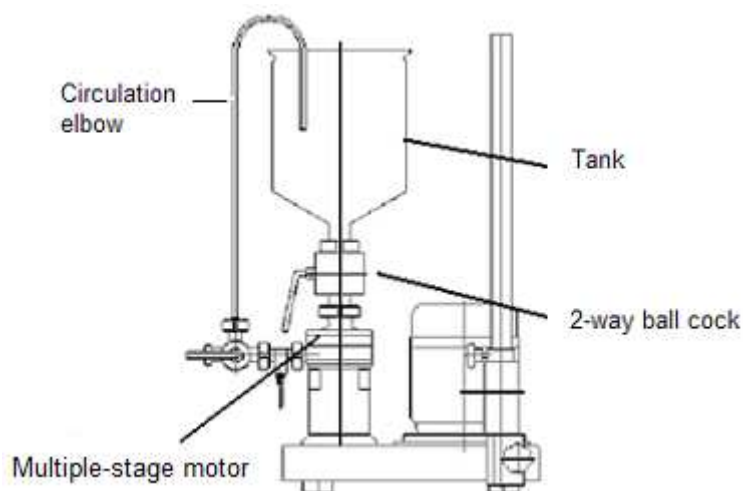


Figure 1 – Ultra – Shear reactor

The Ultra–Shear reactor has a modular design. This machine can be operated as basic device or can be turned into different operating devices using modules. The basic device is a single-stage high-performance instrument for continuous dispersion of liquids. In this work, three modules (multiple-stage) were used. The dispersing action is based on the rotor-stator principle, which means that a high-speed rotor with very narrow slots rotates in a stator. This produces high shearing energies between rotor and stator. The system consisting of rotor and stator is also called generator. In this system, a standard three-phase motor drives at 3000 rpm, and a transmission ratio of the belt drive increases the speed of the rotor shaft to 7900 rpm. A circulating elbow was used to increase the mixture of the reaction.

2.3. Biodiesel Production

The USR was loaded with soybean oil, preheated to the desired temperature (78°C) and then agitation was initiated. Previous experiments showed that high agitation speed of USR leads to the ethanol reaching boiling point temperature so a water batch was used to maintain the temperature of the reactor at 78°C. The catalyst was dissolved in ethanol and the alcoholic solution was added to the vegetable oil.

During the reaction, samples were collected through the dilution of 0.1g of the reaction products in 10 ml of tetrahydrofuran (THF), this large dilution quickly stops the reaction course. Then the samples were filtered using a PTFE filter and

analyzed using HPSEC (high-performance size-exclusion chromatography). After the reaction, the excess of ethanol was evaporated under vacuum using a roto-evaporator. Then the ester and the glycerol layers were allowed to separate in a separator funnel, and the ethyl ester layer was purified.

2.4. Methods of analysis

The raw material composition was determined by gas chromatography (GC) equipped with a flame ionization detector and with a DB 23 column. The soybean oil composition was obtained using the methodology of Hartman and Lago (1973). The soybean oil molar mass (Mw_{tri}) was calculated according to equation 1 and the ethanol quantities were determined according to the soybean oil molar mass. Where Mw_{acid} is the fatty acid molar mass, $Mw_{glycerol}$ is the glycerol molar mass and Mw_{water} is the water molar mass.

$$Mw_{tri} = 3 * (Mw_{acid}) + Mw_{glycerol} - 3 * Mw_{water} \quad (1)$$

The following soybean oil properties were determined in order to characterize this raw material: the free fatty acid content was determined according to the AOCS official method Ca 5a-40 as oleic acid; the iodine index (IV) was determined according to the AOCS Cd 1c-85; the moisture was determined by Karl Fischer (Metler Toledo); the density and viscosity were determined by Stabinger Viscometer SVM 3000 (Anton Paar) whose properties were measured at 40°C according to the ASTM D-445.

The transesterification reaction composition was determined by high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) supplied by Waters (U.S.). The Shoenfelder methodology is specific for analyses of triacylglycerols (TG), diacylglycerols (DG), monoacylglycerols (MG), and glycerol (GL), nevertheless, this methodology was adapted for the analyses of esters (EE) because the ester peak appeared between the MG and the GL peak. The mobile phase was THF. The chromatographic system consisted of an isocratic HPLC pump (model 515; Waters, Milford, MA), a differential refractometer detector (model 2410; Waters), and an oven in order to maintain the columns at 40 °C by a temperature control module (Waters). Two HPSEC columns, Phenogel 50 Å and 100 Å (Phenomenex), with dimensions of 7.8 × 300 mm and particule size of 5 µm, were connected in series. The relative percentage of each component (X_i) was given through HPSEC and it was determined through equation 2, where X_i was calculated dividing the peak area of the ester (A_{EE}) by the sum of the peak areas of all components. The X_{EE} is the ester concentration and these results were used in the experimental design. The ester conversion (Y) was determined according to equation 3. C_0 is the raw material (TG, MG, and DG) concentration (wt.%) at $t = 0$ min, and C_i is the raw material concentration at the end of the reaction. The identification of the (TG), (DG), (MG), (EE), and (GL) were based on reference standards (Sigma-Aldrich).

$$X_{EE} = \left(\frac{A_{EE}}{A_{TG} + A_{DG} + A_{MG} + A_{EE} + A_{GL}} \right) \quad (2)$$

$$Y = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0} \right) \quad (3)$$

2.5. Experimental Design

The effect of the process variables (catalyst concentration, ethanol:soybean oil molar ratio and reaction time) on biodiesel conversion (Y) were verified using experimental design. The experiments were done and optimized following CCD and response surface methodology (RMS). The software Statistica (Statsoft, v.7) was used to analyze the results.

The RSM is a set of mathematical and statistical techniques which are useful for modeling and analyzing problems in which a response of interest is influenced by several variables and the objective is to optimize this response (Montgomery, 2001; Hameed et al., 2009). The first step of RMS was to derive the polynomial equation that describes the response (ester conversion) as a function of the independent variables (catalyst content, molar ratio and reaction time). The RSM equation takes into account only the significant coefficients, equation 4. The coefficient b_o is the outcome (response) at the central point, and the other coefficients measure the main effects and the interactions of the coded variables X_i on the response Y.

$$Y = b_o + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (\text{where } i \neq j) \quad (4)$$

The second step was to determine the quality of the fitted model. It was evaluated by the analysis of variance (ANOVA), based on F-test (Box, 1978).

3. Results and discussion

3.1. Raw material characterization

The soybean oil properties were presented in Table 1. The low free fatty acid and moisture content permitted the use of basic catalysis because both an excess as well as an insufficient amount of catalyst may cause soap formation (Meher et al., 2006a). The iodine value is a description of vegetable oil unsaturations. Unsaturation can lead to deposit formation and storage stability problems with fuels (Graboski and McCormick, 1998). Table 2 shows the composition of soybean oil fatty acid. The soybean oil molar mass was determined according to equation 1.

Table 1 - Soybean properties

Properties	Result
Iodine value	131.32
FFA (%)	0.3
Moisture	0.054
Density (g/cm ³)	0.8752
Viscosity (mm ² /s)	40.26

Table 2 – Gas chromatographic analysis of soybean oil

Fatty acid	Palmitic (16:0)	Stearic (18:0)	Oleic (18:1)	Linoleic (18:2)	Linolenic (18:3)
(wt.%)	11.20	3.57	23.79	55.84	5.60
Mw	256.4	284.5	282.5	280.5	278.5

$$MW_{tri} = 872.92 \text{ g/mol}$$

3.2. Experimental design results

Two experimental designs were carried out in order to optimize the process variables. The first part of the experiments was a 2^3 plus three central points (CCD). The second one was a 2^2 CCD plus four axial points. The axial points are also called star points (Box, 1978). The limits of the first experimental design were: ethanol: soybean oil molar ratio from 6:1 to 10:1; catalyst concentration level from 0.5 to 1.5 % and reaction time from 6 to 12 min. Table 3 shows the results of the first experimental design. Biodiesel conversions higher than 97 wt.% were obtained in the experimental design. Figure 2 presents the Pareto graph showing that the molar ratio effect, MR, the interaction between the catalyst and time (t^*C), and the interaction between the molar ratio and catalyst (MR^*C) were not significant, because these effects were on the left side of the p-value. This value was used as a tool to check the significance of each effect. Good conversion was obtained using the ethanol: soybean oil molar ratio of 6:1. Other research has shown that the use of 6:1 molar leads to higher ethanolysis conversion. Fillieres et al. (1995) analyzed the effect of the ethanol molar ratio on biodiesel production from rapeseed oil and the best result was obtained with a 6:1 ratio. Therefore the molar ratio was fixed at a minimum level and the second experimental design considers only the catalyst content and the reaction time as process variables.

Table 3 - First experimental Design

Run	Time (min)		Molar Ratio		Catalyst (%wt)		Ester (wt.%)
1	-1	6	-1	6	-1	0.5	82.58
2	1	12	-1	6	-1	0.5	95.48
3	-1	6	1	10	-1	0.5	90.07
4	1	12	1	10	-1	0.5	91.10
5	-1	6	-1	6	1	1.5	92.64
6	1	12	-1	6	1	1.5	97.28
7	-1	6	1	10	1	1.5	96.66
8	1	12	1	10	1	1.5	97.88
9	0	9	0	8	0	1	96.12
10	0	9	0	8	0	1	96.33
11	0	9	0	8	0	1	97.95

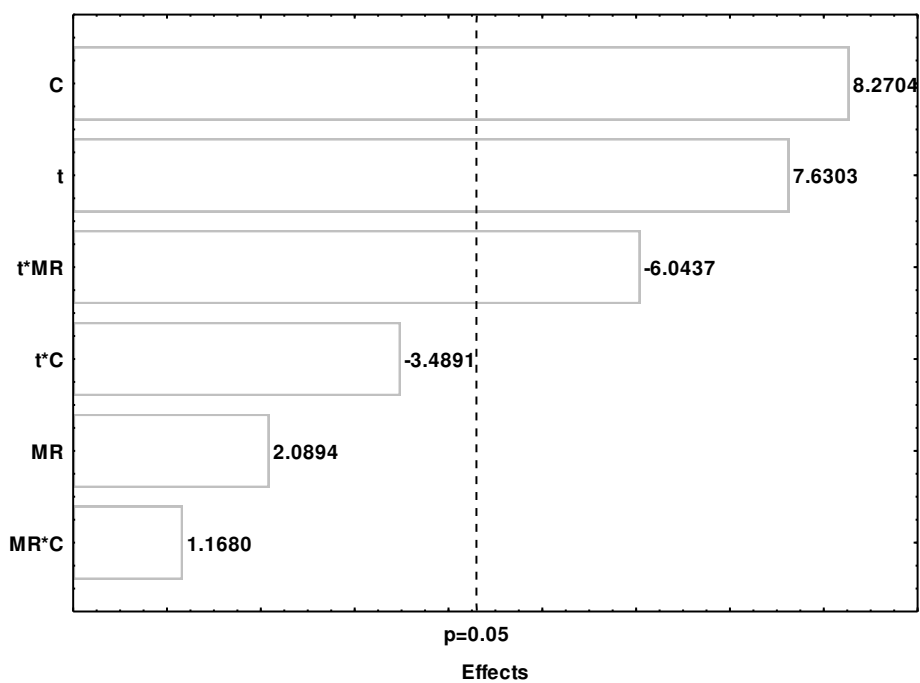


Figure 2 - The Effects of the process variables on the soybean ethyl ester conversion: First experimental design.

In order to optimize the significant variables, a second experimental design was done with reaction time from 6 to 12 min, catalyst concentration level from 0.5 to 1.5 wt.% and molar ratio of 6:1. Table 4 shows the results of the second experimental design. Figure 3 presents the Pareto graph. The effects of the reaction time (t) and the catalyst content (C) were significant with confidence level of 95%. The catalyst concentration (C) is the most important variable, as shown in Figure 3. Increasing catalyst concentration from 0.5 to 1.5 %, runs 7 to 8 (Table 4), increases the ester conversion from 76.89 to 98.92 wt.%.

Table 4 – Second experimental design

Run	Time (min)		Catalyst (%)		Ester (wt.%)
1	-1	7	-1	0.6464	94.34
2	1	11	-1	0.6464	94.60
3	-1	7	1	1.3536	99.03
4	1	11	1	1.3536	99.26
5	-1.414	6	0	1	98.01
6	+1.414	12	0	1	99.18
7	0	9	-1.414	0.5	76.89
8	0	9	+1.414	1.5	98.92
9	0	9	0	1	98.07
10	0	9	0	1	98.09
11	0	9	0	1	98.02

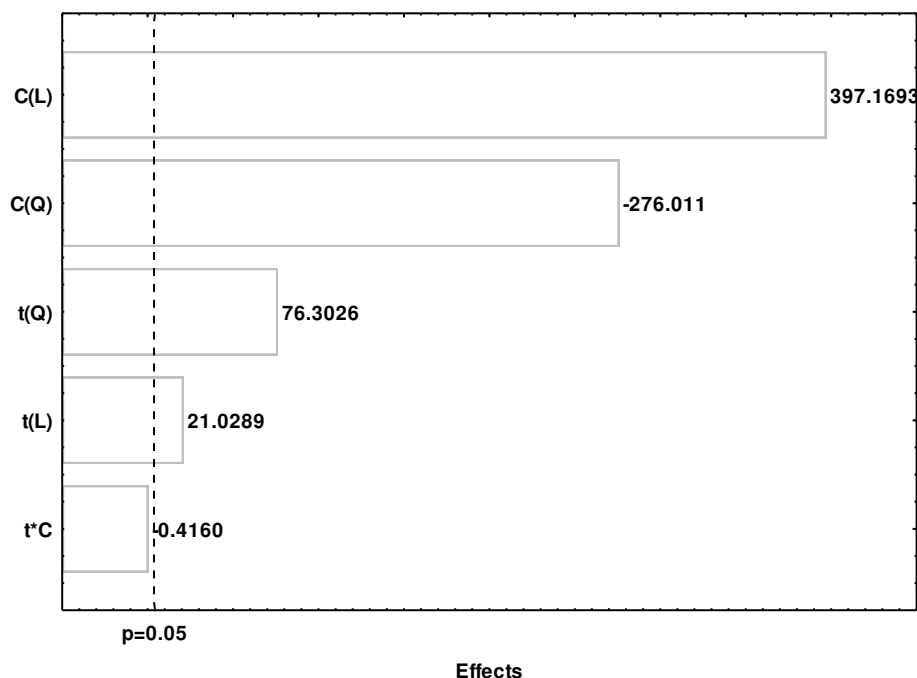


Figure 3 - The Effects of the process variables on the soybean ethyl ester conversion: Second experimental design.

A coded quadratic model was obtained using factorial design, and this model describes the influence of the reaction time (t), and of catalyst concentration (C) on the ethyl ester conversion (E), equation 5. The ANOVA demonstrates that the model is significant, as evidenced from the F_{test} . According to the F_{test} , the model has statistical significance when the $F_{\text{calculated}}$ is higher than the F_{listed} value. Hence a satisfactory adjustment of the experimental results was achieved. Figure 4 shows the response surface of ester conversion as a function of the reaction time and the catalyst concentration obtained from equation 5. Both process variables are important. With increasing reaction time and catalyst content, the ethyl ester conversion increases. According to Figure 4, ethyl ester conversion of 99.26 wt.% can be obtained with catalyst concentration from 1 to 1.4%, and a reaction time up

to 12 min. The use of USR reduces the reaction time because the high speed of mixture promotes a large ester conversion in a shorter time.

$$E = 98.0593 + 0.2681t + 1.1580t^2 + 5.0633C - 4.1887C^2 \quad (5)$$

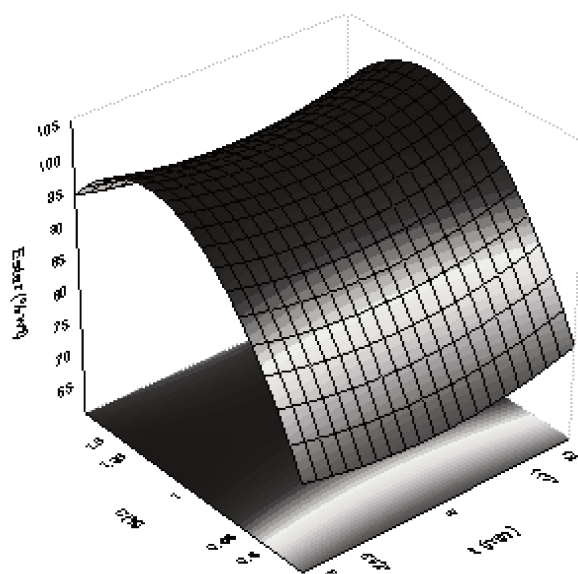


Figure 4 – Response surface of ethyl ester conversion as function of reaction time and catalyst content.

3.3. Influence of process variables on BSTR and USR reactors

Figure 5 shows the effect of molar ratio on ethyl ester conversion. An excess of alcohol increases the ester conversion by shifting the equilibrium to the right (Le

Chatelier's principle). The use of 10:1 molar ratio promoted an increase in ester conversion in the first minutes of the reaction; however, after 10 minutes the conversion is almost 6:1 molar ratio. As can be observed with the 6:1 molar ratio, the conversion of ester was almost 60 wt.% after 1 min, but the conversion increases to 80 wt.% with a molar ratio of 10:1 (Figure 5a). The same behavior was observed with 1.5 wt.% of catalyst (Figure 5b). Nevertheless, after 10 mins similar conversions were obtained. This behavior is in agreement with the experimental design. Some researchers have shown the effect of molar ratio on biodiesel production using BSTR reactor (Encimar et al., 2007; Fillieres et al., 1995; Meher et al., 2006b) and the influence of the variables is similar to the USR reactor. Meher et al. (2006b) observed that a conversion of 97 wt.% of methyl esters from karanja oil was obtained using a 6:1 molar ratio after 3hs of reaction or using a 24:1 molar ratio after a reaction time of 30 min.

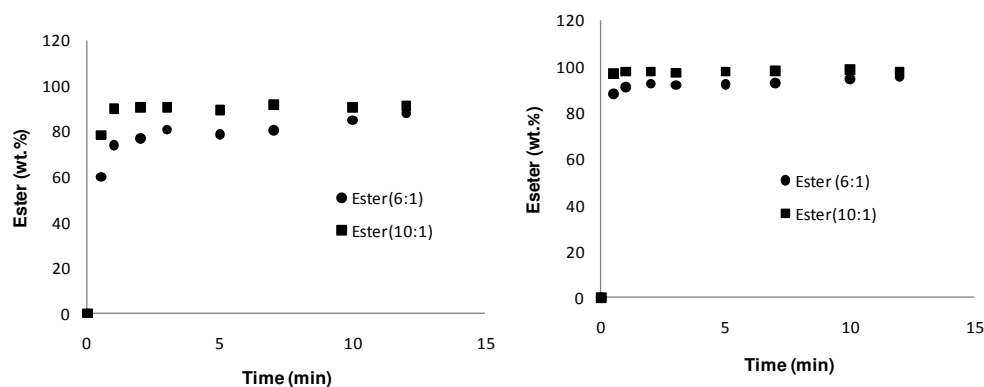


Figure 5 – Time evolution of ethyl ester conversion with catalyst content. (a) Catalyst content of 0.5wt.% ; (b) Catalyst content of 1.5wt.%.

The effect of the catalyst content on biodiesel production is also shown in Figure 5. The reaction with a molar ratio of 6:1 and 0.5 % catalyst achieved 60 wt.% of conversion after 1 min, while the use of 1.5 % catalyst increased the conversion to 88.25 wt.%. The use of a molar ratio of 10:1 and catalyst contents of 0.5 and 1.5 % led to an ethyl ester conversion of 74 and 97 wt.%, respectively. The ester conversions obtained after 12 min of reaction and 0.5 % of catalyst to 6:1 and 10:1 molar ratios were 88 and 91wt.%, respectively. The corresponding conversions using 1.5 % of catalyst were 95 and 98 wt.%. These results are in agreement with studies using a BSTR reactor, but the highest conversions were obtained after 120 min (Fillieres et al., 1995; Meher et al., 2006b; Encinar et al., 2007).

The use of USR enabled the development of a fast process because the reaction takes place in the high-energetic shear zone of the mixer by reducing the droplet size of the immiscible liquids (soybean oil and ethanol).

4. Conclusions

This work presents the production of biodiesel using multiple-stage ultra shear reactor. Different combinations of process variables were tested in the experimental design and the results show that a ethyl ester conversion of 99.26 wt.% can be obtained with a reaction of up to 12 mins, with a catalyst content of 1.35 % and an ethanol:soybean oil molar ratio of 6:1. The use of this system reduces the reaction time and increases production (volume). This enables a

continuous production process at a lower cost than the conventional process (BSTR reactor).

Acknowledgements

The authors are extremely grateful to EGSA Company that loaned the ultra-shear reactor. Also thanks to CAPES and CNPq for their financial support.

References

- Behzadi, S., Farid, M.M., 2009. Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor. *Bioresource Technol.* 100, 683-689.
- Box, G.E., Hunter J.S., 1978. *Statistic for experimenters – An introduction to design, data analysis, and model building*, John Wiley & Sons, New York.
- Carucci, J.R.H., Eränen, K., Murzin, D. Y., Salmi, T.O., 2009. Experimental and modeling aspect in microestrutured reactors applied to environmental catalysis. *Catalysis Today*. 1475, 5149-5155.
- Chen, Y., Huang, Y., Lin, R., Shang, N., 2010. A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresource Technol.* 101, 668-673.

- Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P., Bunyakan, C., 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Bioresource Technol.* 31, 563-568.
- Da Silva, N.L., Santander, C.M.G., Batistella, C.B., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M.R., 2010. Biodiesel Production from Integration Between Reaction and Separation System: Reactive Distillation Process. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 161, 245-254.
- De Paola, M.G., Ricca, E., Calabrò, Curcio, S., Iorio, G., 2009. Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production. *Bioresource Technol.* 100, 5126-5131.
- Encimar, J.L., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A., 2007. Ethanolysis of used frying oil: Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process Technology* 88, 513-522.
- Fillieres, R., Benjelloun-Mlayah, B., Delmas, M., 1995. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *JAOCS* 72(4), 427-432.
- Fogler H. Scoot, 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering, Rate Laws and Stoichiometry*, 3^a ed., Uppler Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR.
- Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonis, P.J., Avlonitis, D., Gergis, V., 2008. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Process Technology.* 89, 503-509.

Graboski, M., McCormick, R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Prog. Energy Combust. Sci. 24, 125-164.

Hameed, B.H., Lai, L.F., Chin, L.H., 2009. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. Fuel Process Technology 90, 606-610.

Hartman, L., Lago, R. C. A., 1973. Rapid preparation of fatty acid methyl esteres from lipids. Laboratory Practice 22, 475–476.

He, B., Singh, A. P., Thompson, J. C., 2006. A novel continuous-flow reactor using reactive distillation technique for biodiesel production. Transactions of the ASABE 49, 107-112.

Ika Guide, 2010. www.ikaprocess.com/pdf/Flyer-LaborPilot-e.pdf.

Ito, T., Nakashimada, Y., Senba, K., Matsui, T., Nishio, N., 2005. Hydrogen and Ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. J. Biosci. Bioeng. 100, 260–265.

Kralj, A.K., 2008. Heat integration between two biodiesel process using a simple method. Energ. Fuel. 22, 1972-1979.

Krawczyk, T., 1996. Biodiesel – Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. INFORM 7, 801-829.

Li, Q., Du, W., Liu, D., 2008. Perspectives of microbial oils for biodiesel production. Appl. Microbiol. Biotechnol. 80, 749-756.

Ma, F., Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: a review. Bioresource Technol. 70, 1-15.

Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S.N., 2006a. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. Renewable and Sustainable Energy Reviewer. 10, 248-268.

Meher, L.C., Dharmagadda, V.S.S., Naik, S.N., 2006b. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. Bioresource Technol. 97, 1392-1397.

Montgomery, D.C., 2001. Design and Analysis of Experiments, 5th ed. John Willy and Sons, New York, USA.

Perin, G., Alvaro, G., Westphal, E., Viana, L.H., Jacob, R.G., Lenardão, E.J., D'Oca, M.G.M., 2008. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. Fuel 87, 2838-2841.

Schoenfelder, W., 2003. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b(02)]. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 105, 45-48.

Science for Environment Policy - European Commission DG Environment News Alert Service, 2010. Towards a more sustainable future with biofuels. <http://www.environmental-expert.com/resultteachpressrelease.aspx?cid=37051&codi=78352>.

Thompson, J.C., He, B.B., 2007. Biodiesel production using static mixers. Transactions of the ASABE. 50, 161-165.

Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2007. Optimization of integrated biodiesel production. Part II: A study of material balance. *Bioresource Technol.* 98, 1754-1761.

Vyas, A.P., Verma, J.L., Subrahmanyam, N., 2010. A review on FAME production processes. *Fuel* 89, 1–9.

Wen, ZZ., Yu, X., Tu, ST., Yan, J., Dahlquist, E., 2009. Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors. *Bioresource Technol.* 100, 3054-3060.

CAPÍTULO 10 - UTILIZAÇÃO DE GLICERINA NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Título: Produção de hidrogênio e monóxido de carbono a partir da pirólise da glicerina

Nívea de Lima da Silva, Ana Paula G. Peres, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria regina Wolf Maciel.

O excedente de glicerina tem estimulado o desenvolvimento de rotas alternativas para utilização desse co-produto. Com a obrigatoriedade de uso de 5 % de biodiesel no diesel (B5) a partir de 2010, estima-se que serão produzidas 415 mil ton/ano de glicerina, que ocasionará um excedente de 290 mil ton/ano de glicerina. A utilização da glicerina na produção de gás de síntese além do apelo tecnológico apresenta um apelo ambiental, contribuindo para redução do custo de produção de biodiesel. Outro apelo ambiental e econômico é a substituição do gás natural proveniente do petróleo pela glicerina, na produção do gás de síntese, contribuindo de forma significativa para a redução de usos de combustíveis fósseis.

Artigo submetido à revista Química Nova em janeiro de 2010

ABSTRACT

Biodiesel is a clean burning fuel derived from renewable lipid feedstock such as vegetable oil or animal fat. Glycerol is a by-product from the biodiesel production. The glycerol pyrolysis is a promising way to produce biofuels such as hydrogen and syngas. Glycerol pyrolysis was carried out in a fixed bed reactor filled with aluminum oxide. Different variables affect the glycerol pyrolysis; in this work the reaction temperature was varied from 750 to 850 °C, the reaction time from 20 to 40 min, carried gas from 10 to 60 mL/min and glycerol quantity from 1 to 3 mL.

INTRODUÇÃO

A glicerina é um composto orgânico pertencente à função álcool. Sua fórmula química possui a seguinte nomenclatura IUPAC: propano 1,2,3-triol. O termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza superior a 95%. Esse composto está presente em várias reações químicas tais como transesterificação ou alcoólise, glicerólise, hidrólise ou saponificação¹. A glicerina é normalmente produzida por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animal, ou reação de produção de biodiesel. Sabe-se que 10 % em massa do óleo vegetal utilizada como matéria prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina, conseqüentemente, um aumento da produção de biodiesel poderá ocasionar uma redução do preço da glicerina. Por outro lado, o reaproveitamento da glicerina residual em produtos com valores agregados ocasionará a viabilidade econômica para a produção de biodiesel.² A glicerina

também é obtida por meio da fermentação de glicose, hidrogenação catalítica de açúcares e alcoóis ou como sub-produto da produção de alcoóis a partir de lignocelulose.³⁻⁶

O sub-produto do processo de produção de biodiesel (glicerina) normalmente está contaminado com água, monoacilglicerois, diacilglicerois, sais, sabões, resíduo de catalisador e ésteres (biodiesel). Após passar por um processo de purificação (destilação), a glicerina pode ser utilizada na fabricação de inúmeros productos, tais como: produção de biogás, indústria médico-farmacêutica, indústria de cosmético (emoliente), indústria química (gliceraldeído), solvente para tintas e vernizes, lubrificante, compósitos (plásticos biodegradáveis) e como substrato para processos biotecnológicos. Outra possíveis utilizações da glicerina residual é a produção de propeno “verde”, para ser polimerizado em polipropileno. Produzida por meio da glicerina residual essa resina terá fonte renovável, característica que lhe assegurará um aumento significativo no preço de venda desse produto.⁷ Além disso, a glicerina é uma potencial matéria prima para produção de hidrogênio (H_2) e gás de síntese mediante pirólise, gaseificação ou reforma catalítica.⁸

O gás de síntese é constituído de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono ($H_2 + CO$). A rota mais empregada para produção de gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d'água. Essa rota, apesar da alta relação H_2/CO produzida é inadequada para produção de hidrogênio para células combustíveis, pois apresenta altos custos operacionais devido à demanda térmica.⁹ As células de combustível são equipamentos capazes

de transformar energia química em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência e confiabilidade e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O melhor combustível para essas células é o hidrogênio que já vem sendo apontado como a maior fonte de energia do futuro.

O gás de síntese é utilizado largamente em escala industrial na produção de hidrocarbonetos médios e pesados e também de compostos oxigenados tais como alcoóis, aldeídos e cetonas.¹⁰ Na literatura, existem diferentes processos para obtenção de gás de síntese. Esse gás pode ser produzido mediante gaseificação de carvão, oxidação parcial de óleos pesados, gás natural ou através da gaseificação de biomassa.^{11,12} Entre as aplicações do gás de síntese podemos citar o uso na indústria química e de combustíveis líquidos, sendo utilizado tanto na produção de hidrocarbonetos médios e pesados, quanto na síntese de compostos oxigenados como alcoóis, aldeídos e cetonas. Como exemplos de aplicações têm a produção de metanol, hidrogênio, amônia, ácido sulfúrico e formaldeído, também pode ser saturado com água e utilizado em turbina a gás.

O hidrogênio é muito usado em refinaria para hidrotratamentos, produção de amônia e células de combustíveis. O craqueamento térmico da glicerina produz, além de hidrogênio, outros gases como monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Para algumas aplicações como síntese de Fischer-Tropsch e produção de metanol é desejável que a razão H₂/CO do gás de síntese seja igual a 2.^{3,10,13}

Alguns estudos apresentam alternativas para o aproveitamento da glicerina residual proveniente da produção de biodiesel. Xiu et al.¹⁴ obteve biocombustível (bio-óleo) a partir do craqueamento térmico da glicerina em presença de biomassa proveniente da cana de açúcar. Outros estudos apresentam a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir de fontes renováveis como a biomassa, glicerina purificada e glicerina residual da produção do biodiesel. Fernández et al.² estudou a produção de gás de síntese a partir da pirólise da glicerina utilizando forno microondas e carvão ativado como catalisador, Adhikari et al.¹⁵ e Kunkes et al.³ estudaram a reforma catalítica da glicerina em reatores tubular, Byrd et al.¹⁵ realizou a degradação térmica da glicerina com água supercrítica e Ru suportado em alumina como catalisador.

Valliyappan et al.⁸ realizou a pirólise da glicerina utilizando um reator de leito fixo na ausência de catalisador. De acordo com esse estudo o processo de pirólise da glicerina resulta em um mistura líquida quando se realiza a baixas temperaturas (400 – 600 °C) e em produtos gasosos quando é realizada a temperaturas superiores a 750 °C. Sendo possível atingir uma conversão em produtos gasoso de até 72 % em massa de glicerina contaminada com resíduo de metanol e hidróxido de potássio, provenientes do processo de produção de biodiesel. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi realizar a pirólise da glicerina visando obter altas conversões em hidrogênio e monóxido de carbono, que são os principais componentes do gás de síntese.

A utilização do planejamento experimental permite uma redução do número de experiências ou repetições e melhora a qualidade das informações obtidas

através dos resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo dos ensaios.¹⁷ Algumas variáveis exercem grande influência no processo de pirólise da glicerina, tais como: o tempo de reação, a temperatura de reação, a vazão de gás de arraste e a quantidade de glicerina alimentada no reator. Nesse estudo, a influencia das variáveis de processo na conversão em monóxido de carbono e hidrogênio foi estudado através do planejamento experimental.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os experimentos foram realizados com a glicerina comercial (Synth), o reator foi preenchido com alumina contendo partículas entre 0,85 e 0,5 mm (Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (Synth) foi usado no banho de gelo. Argônio (White Martins) foi usado como gás de arraste. Tetrahidrofurano (JTBacker) grau HPLC foi utilizado nas análises cromatográficas para diluição das amostras líquidas.

Equipamentos

A pirólise de glicerina ocorreu em um sistema em batelada utilizando um reator de leito fixo em aço inoxidável (Figura 1). O reator possui 200 mm de comprimento por 10,75 mm de diâmetro interno, com leito fixo (alumina). A planta de pirólise foi equipada com uma bomba analítica (Waters, INC), uma mufla

elétrico (100 mm x 100 mm x 163 mm), um coletor de condensado de 500mL, um banho de gelo, cilindro de argônio, um medidor de vazão (rotâmetro), válvulas, medidores, indicadores e controladores de temperatura. Os produtos gasosos foram coletados em sacos coletores específicos para hidrogênio ou “bags” de 5 L (SKC Inc., EUA). Todos os equipamentos foram interligados com tubo de aço inoxidável com diâmetro de 1/8 de polegada.

A seguir serão listados os equipamentos necessários para obtenção do gás de síntese a partir da glicerina. Em seguida será apresentado um desenho esquemático da planta de produção de gás de síntese (Figura 2). A planta de produção de gás de síntese proposta é em escala de bancada o que permitiu a otimização das condições de processo com redução dos custos.

Descrição do Processo

Inicialmente, a glicerina presente no tanque (T-01) é aquecida até 90 °C. O aquecimento permite a redução da viscosidade da glicerina facilitando o transporte realizado pela bomba (P-01) até a válvula de três vias (V-03). Na válvula (V-03) a glicerina entra em contato com o gás de arraste (argônio), que esta armazenada num cilindro (T-02). O gás de arraste permite a diluição da glicerina e a perfeita distribuição desse reagente no reator de leito fixo (R-01) que já esta aquecido na temperatura do experimento. Um forno elétrico (E-01) foi utilizado no aquecimento do reator (R-01). A temperatura na entrada do reator é medida por um termopar e coincide com a temperatura de operação do reator. A vazão do gás de arraste foi

ajustada através da válvula (V-04) e do rotâmetro (FI-01). Durante a reação o produto proveniente do reator é conduzido para o vaso coletor (T-03). O vaso coletor é resfriado através de um banho de gelo (T-04) contendo solução saturada de cloreto de sódio (salmoura). Após o resfriamento são obtidas duas fases, a fase líquida permanece no vaso coletor e a fase gasosa, constituída por gases incondensáveis a 0 °C e 1 atm, é armazenada em “bags” (T-05). Após a reação, o reator foi resfriado e pesado para determinação do teor de cinzas.

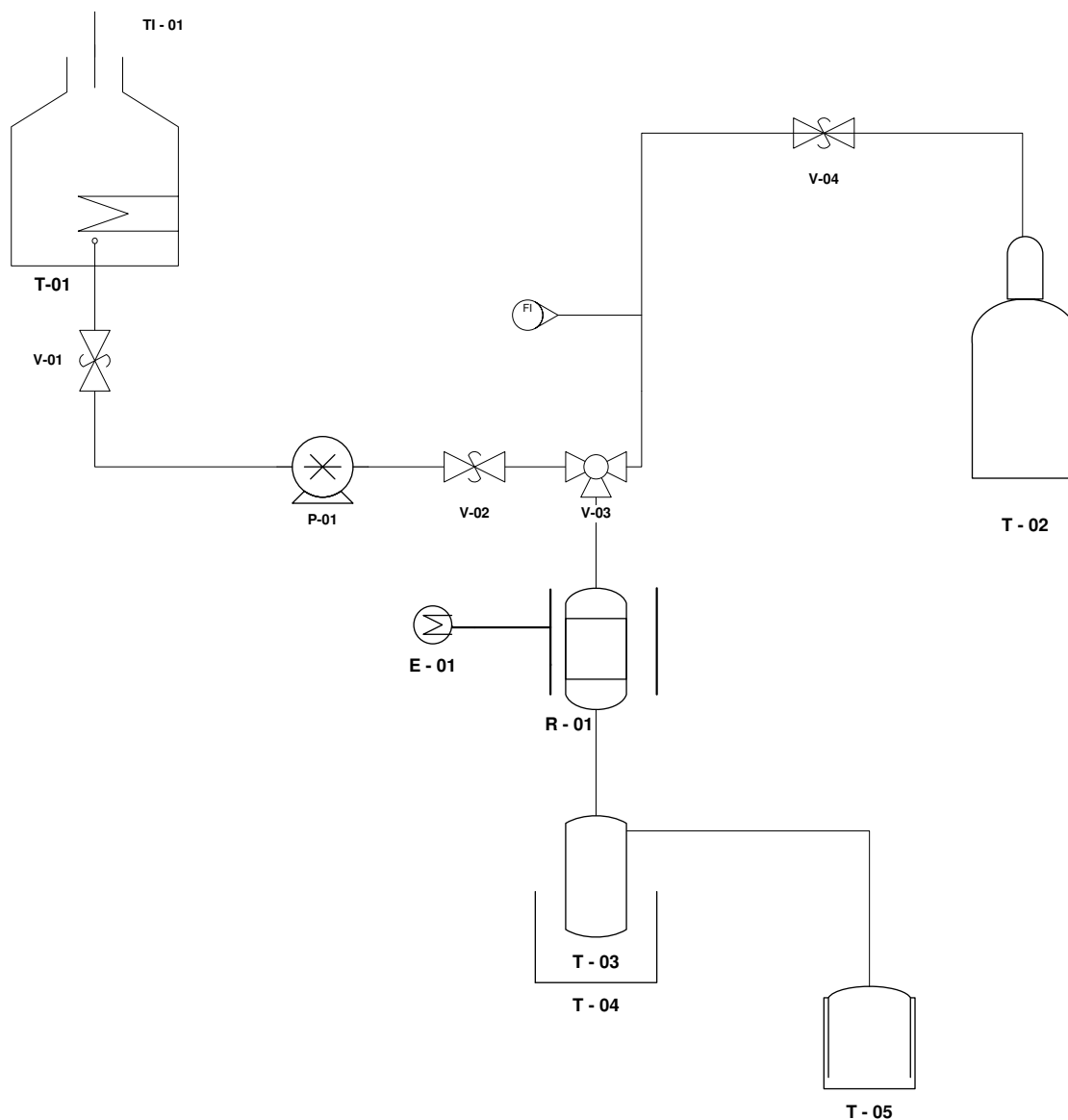


Figura 1. Sistema de Pirólise de Glicerina

T-01: Tanque de armazenamento de glicerina; V-01: Válvula de retenção do tanque de glicerina; P-01 Bomba analítica; V-02: Válvula de retenção do fluxo de glicerina a jusante da bomba; V-03: válvula de três vias; F-01: indicador de vazão do gás de arraste (rotâmetro); V-04: Válvula de retenção de gás de arraste; T-02: Cilindro de armazenamento de argônio; E-01: Forno elétrico; R-01: Reator de leito fixo; T-03: Tanque coletor de líquido equipado com banho de gelo; T-05: Sistema de coleta de gás ("bags").

Metodologia Analítica

As análises dos produtos líquidos foram realizadas num cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa (Agilent, EUA), equipado com uma coluna capilar BP20 (30 m; 0,25 mm de diâmetro). A programação de temperatura da coluna foi: 40 °C por 5 min, aquecimento até 200 °C numa taxa de 5 °C/min, o tempo total de análise de 52 min. A fase móvel foi hélio 5.0. As amostras foram diluídas em THF na proporção de 10:90.

Os produtos gasosos foram analisados num cromatografo gasosos (HP, EUA) equipado com detector de condutividade térmica (TCD), uma coluna porapark Q (3,2 mm x 2,40 m) e uma coluna peneira molecular (3,2 mm x 1,8 m). A programação de temperatura esta descrita a seguir: 4 min a 50 °C, 8 °C/min até 140 °C, 0,75 min a 140 °C, o tempo total de análise foi de 16 min. A ordem de eluição dos gases foi H₂, ar (atmosférico, identificado pela presença de nitrogênio), CO, CH₄, CO₂, etileno, etano e propano.

As concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono foi determinada em %molar e fornecida na análise cromatográfica. A conversão da reação foi determinado com base na quantidade (massa) de glicerina convertida em produtos gasosos, equação 1. Sendo que G₀ corresponde à massa de glicerina alimentada no reator e G_i à massa de líquido gerada na reação.

$$R = \frac{G_0 - G_i}{G_0} \times 100 \quad (1)$$

Planejamento Experimental

O Planejamento experimental foi utilizado para verificar a influência das variáveis de processo na pirólise da glicerina. As variáveis estudadas foram: temperatura da reação (T), tempo de reação (t), vazão de gás de arraste (Ar) e volume de glicerina alimentada (GI). Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento fatorial fracionário com pontos centrais, 2^{4-1} + 3 pontos centrais. A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis. O software Statistica (Statsoft, v.7) foi usado para analisar os resultados.

Tabela 1. Níveis das variáveis

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	750	800	850
Tempo (min)	20	30	40
Quantidade de glicerina (mL)	1	2	3
Vazão de gás de arraste (mL/min)	10	35	60

RESULTADOS

Planejamento experimental

A Tabela 2 mostra os resultados do planejamento experimental para a conversão em H₂ e CO. A maior conversão em H₂ foi de 40,36 %mol (ensaio 8) e CO foi de 47,12 %mol (ensaio 7). A vazão de glicerina alimentada ao reator, que pode ser obtida pela razão entre a quantidade de glicerina (GI) e o tempo do experimento (t), variou entre 0,0249 e 0,1501 mL/min.

Tabela 2. Níveis das variáveis e Resultados do Planejamento Experimental.

Ensaio	Variáveis									Resultados	
	T(°C)		t(min)		GI(mL)		GI(mL/min)	Ar (ml/min)		H ₂	CO
1	750	-1	20	-1	1	-1	0,0498	10,00	-1	25,63	45,34
2	850	1	20	-1	1	-1	0,0498	60,00	1	37,56	39,41
3	750	-1	40	1	1	-1	0,0249	60,00	1	34,61	42,68
4	850	1	40	1	1	-1	0,0249	10,00	-1	33,44	38,12
5	750	-1	20	-1	3	1	0,1501	60,00	1	29,41	45,67
6	850	1	20	-1	3	1	0,1501	10,00	-1	31,49	43,85
7	750	-1	40	1	3	1	0,0750	10,00	-1	25,54	47,12
8	850	1	40	1	3	1	0,0750	60,00	1	40,36	32,14
9	800	0	30	0	2	0	0,0666	35,00	0	32,83	42,84
10	800	0	30	0	2	0	0,0666	35,00	0	31,23	42,50
11	800	0	30	0	2	0	0,0666	35,00	0	28,30	44,80

A Figura 2 mostra os efeitos das variáveis de processo sobre a conversão em hidrogênio; a temperatura de reação foi o efeito com maior significância, seguido da vazão de gás de arraste (argônio). Tanto o efeito da temperatura quanto o da vazão de argônio foram positivos, isso significa que o aumento da temperatura e da vazão de argônio contribuirá para maior conversão de glicerina em H₂. Os efeitos do tempo de reação e da vazão de glicerina não foram significativos para um nível de confiança de 90 %.

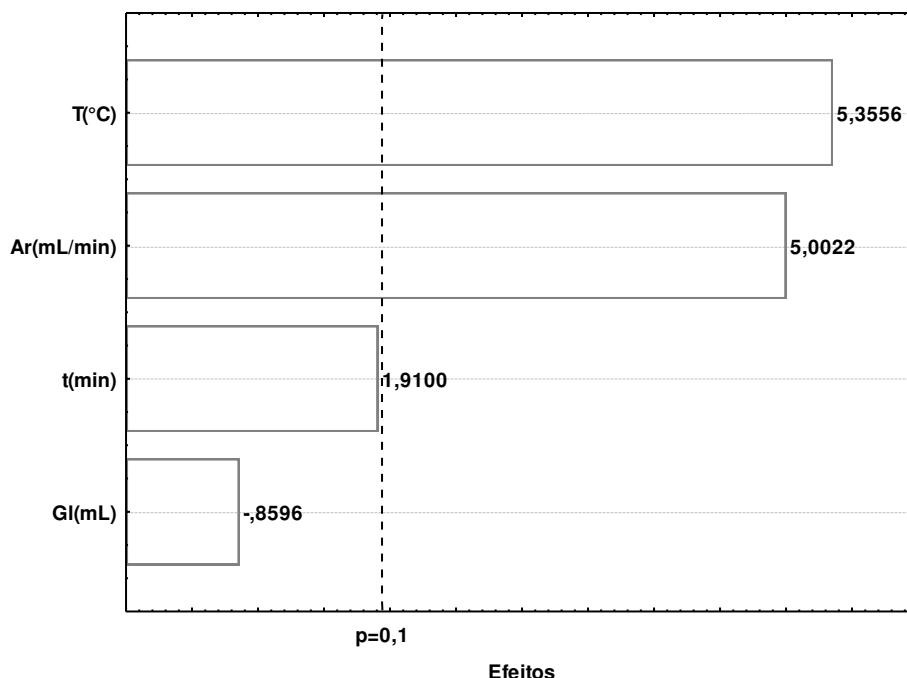


Figura 2. Efeito das variáveis sobre a conversão em hidrogênio

A Figura 3 mostra os efeitos das variáveis sobre a conversão em monóxido de carbono. A quantidade de glicerina (mL) não foi uma variável estatisticamente significativa, no nível de confiança de 90 %. Ou seja, uma aumento da quantidade de glicerina de 1 para 3 mL não contribuiu para o aumento na conversão em CO, esse fato é um indicativo que um aumento dessa variável contribui para a saturação do leito do reator reduzindo a conversão nesse gás. Ressalta-se que todos os efeitos foram negativos, consequentemente, uma diminuição da temperatura, da vazão de gás de arraste e do tempo de reação contribuirá para o aumento na conversão em CO. A temperatura de reação exerce um maior efeito

sob a conversão em monóxido de carbono sendo um efeito 2 vezes maior que o da vazão de gás de arraste e do tempo de reação.

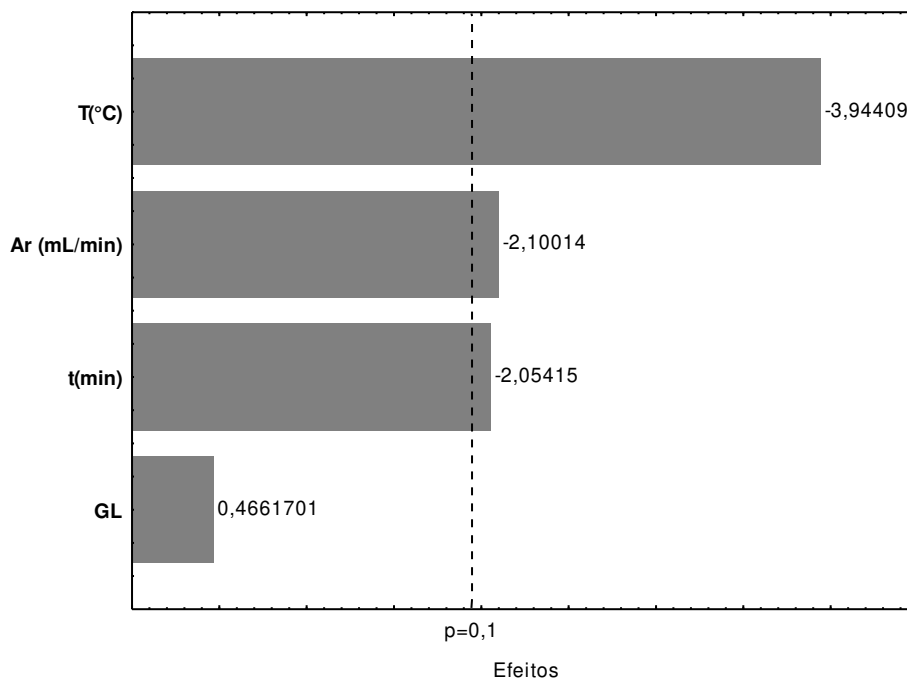


Figura 3. Efeito das variáveis sobre a conversão em monóxido de carbono.

Caracterização dos subprodutos

A conversão em da glicerina em produtos gasosos foi determinada pela equação 1. A maior conversão obtida foi de 93,15 % em massa (ensaio 4) e a menor conversão atingida foi de 71,40 % em massa (ensaio 7). Esses resultados evidenciam a importância da temperatura no processo de pirólise uma vez que a menor conversão ocorreu 750 °C e a maior conversão a 850 °C. Como foi visto através do planejamento experimental, o aumento da temperatura contribui para o aumento da conversão em H₂ e diminuição da conversão em CO, esse fato é

favorável para a produção de gás de síntese para Fischer-Tropsch e produção de metanol pois utiliza a razão H_2/CO igual a 2. Além do CO e H_2 outros gases foram obtidos em menores proporções, como metano, dióxido de carbono, etileno, etano e propano. A Figura 4 apresenta a distribuição desses gases ao longo dos ensaios. O principal subproduto obtido foi o metano (CH_4), a maior concentração atingida foi de 14,35 % mol/mol (ensaio 4), esse gás é utilizado na produção de biocombustíveis. Outro subproduto obtido foi o etileno que é utilizado em várias aplicações como na produção de alcoóis, no amadurecimento de frutas, como anestésico ou no processo de refrigeração. Também foi identificada a presença de etano e propano que poderão ser misturados com butano e metano na produção de gás liquefeito de petróleo. Na caracterização dos produtos gasosos foi verificada a presença de nitrogênio (N_2) entre 0,69 e 2 % mol/mol o que evidencia uma possível contaminação por ar atmosférico.

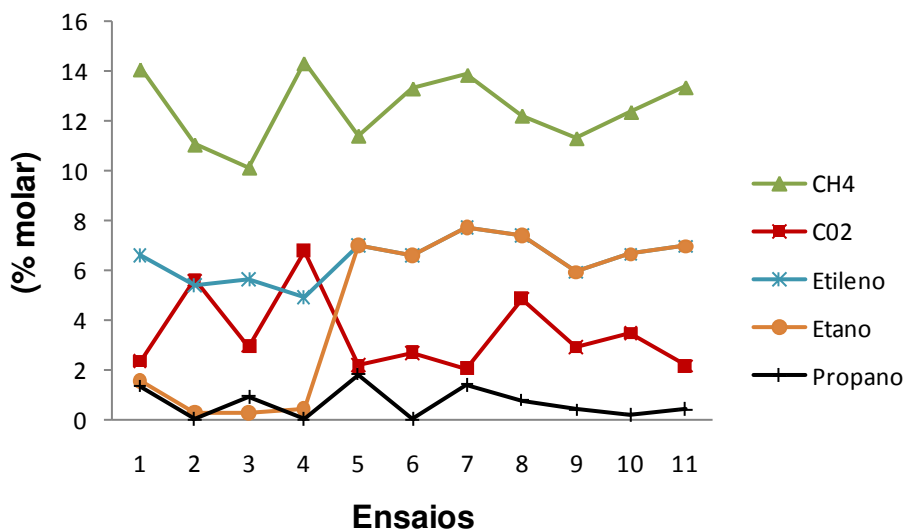


Figura 4. Distribuição dos subprodutos gasosos no planejamento experimental.

A fração de líquido obtida no processo de pirólise ficou entre 6,85 e 28,61 % da massa da glicerina alimentada ao sistema. A fase líquida obtida foi constituída por formaldeído, acetona, propanal, metanol e etanol.

O teor de cinzas, presente no leito do reator após a reação, variou entre 3,9 e 11 % da massa de glicerina alimentada ao sistema.

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos verificou-se uma alta conversão da glicerina em hidrogênio e monóxido de carbono, esses gases poderão ser utilizados na composição do gás de síntese, que atualmente é sintetizado através do gás natural. Foram obtidos outros produtos gasosos que numa produção em grande escala poderão ser utilizados na indústria química e petroquímica. Consequentemente, o reaproveitamento da glicerina proveniente do biodiesel, poderá ocasionar a redução do custo de produção desse combustível e da dependência dos combustíveis fósseis por substituição do gás natural na produção de gás de síntese e de outros gases.

REFERÊNCIAS

1. Mota, C. J. A., Silva, C. X. A., Gonçalves, V. L. C.; Quim. Nova **2009**, 32, 639.
2. Fernández, Y., Arenillas, A., Díez, M. A., Pis, J. J., Menéndez, J. A.; J. Anal. Appl. Pyrolysis **2009**, 84, 145.

3. Kunkes, E., Soares, R.R., Simonetti, D.A., Dumesic, J.A.; Appl. Catal, B **2009**, 90, 693.
4. Gong, C.S., Du, J.X., Cao, N.J., Tsao, G.T., 2000, Appl. Biochem. Biotechnol. **2000**, 84-86, 543.
5. Werp, T., Frye, J., Zacher, A., Miller, D.; WO03035582 **2002**.
6. Soares, R.R., Simonetti, D.A., Dumesic, J.A., Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 3982.
7. Fairbanks, M.; Revista Química e Derivados **2009**, 487.
8. Valliyappan, T., Bakhshi, N.N., Dalai, A.K.; Bioresour. Technol. **2008**, 99, 4476.
9. Rostrup-Nielsen, J. R.; Catal. Today **2000**, 63, 159.
10. Gonçalves, E. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
11. Raffelt, K, Henrich, E., Koegel, A., Stahl, R., Steinhardt, J., Weirich, F., Appl. Biochem. Biotechnol. **2006**, 129-132, 153.
12. Miyazawa, T., Kimura, T., Nishikawa, J., Kunimori, K., Tomishige, K.; Science and Technology of Advanced Materials **2005**, 6, 604.
13. Rapagna, S.; Jand, N.; Foscolo, U.P.; Int. J. Hydrogen Energy **1998**, 23, 551.
14. Xiu, S., Shahbazi, A., Shirley, V., Mims, M.R., Wallace, C.W.; J. Anal. Appl. Pyrolysis **2010**, 87, 194.

15. Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A.; Catal. Today **2007**, 129, 7945.
16. Byrd, A.J.; Pant, K.K.; Gupta, R.B.; Fuel **2008**, 87, 2956.
17. Rodrigues, M. I., Iemma, A. F., Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia seqüencial de planejamentos, 1st ed., Casa do Pão Editora: Brasil, 2005.

CAPÍTULO 11 – PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL

11.1 Resultados

A glicerina proveniente do processo de transesterificação básica possui pH entre 10 – 11. Inicialmente, foi realizada a purificação da glicerina bruta na coluna preenchida por carvão ativado. Verificou-se uma dificuldade para filtração da glicerina por consequência da alta viscosidade. Em virtude disso, testou-se o aquecimento da glicerina entre 50 -100 °C e também a diluição da glicerina em água destilada e etanol. Para a glicerina diluída em etanol e água, após a filtração foi realizada a retirada do solvente utilizando um rota-evaporador. Verificou-se que não houve uma mudança satisfatória na coloração, que pode ter ocorrido por consequência das pequenas dimensões da coluna. Além disso, não houve uma remoção satisfatória dos resíduos tanto para a glicerina que sofreu aquecimento quanto para a que foi diluída. Em seguida, a glicerina foi neutralizada antes de passar pelo coluna de carvão ativado. No processo de neutralização, foi possível a remoção de parte da coloração da glicerina (Figura 1) e o teor de impurezas ficou entre 15 – 20 % em massa. Após a passagem da glicerina pela coluna de carvão ativado, não foi verificada uma remoção satisfatória da coloração e nem no teor de impurezas. A Figura 1A mostra a glicerina proveniente da reação de transesterificação, a Figura 1B mostra a glicerina após neutralização e a Figura 1C mostra a glicerina purificada.

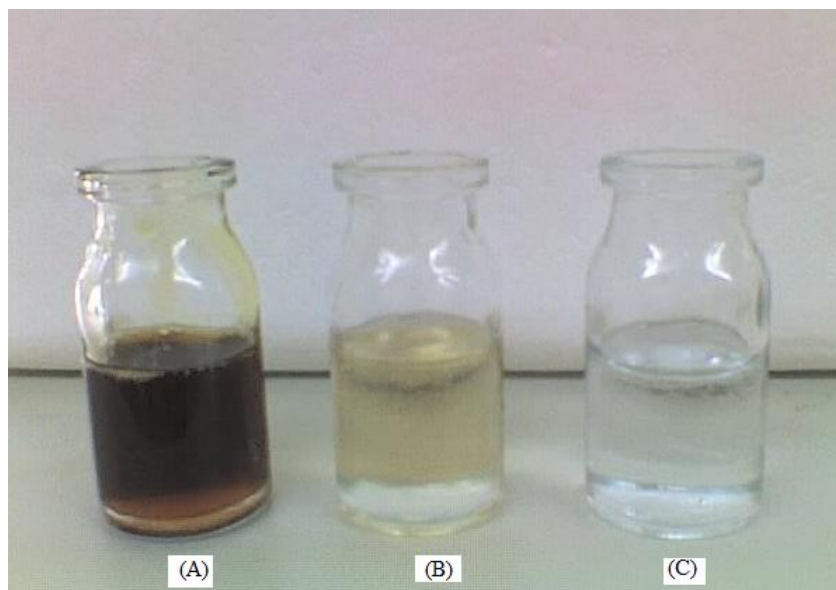


Figura 11.1 - A) Glicerina residual; B) Glicerina após neutralização; C) Glicerina purificada no destilador molecular.

A purificação da glicerina neutralizada no protótipo do destilador molecular centrífugo de alto desempenho propiciou a remoção completa das impurezas. Esse equipamento permitiu a obtenção de glicerina com 99,9 % de pureza. A obtenção da glicerina com alto grau de pureza permite a utilização desse sub-produto em inúmeras aplicações industriais, tais como: indústria de cosméticos, farmacêutica, tintas e plásticos. Ressalta-se que a glicerina purificada no destilador molecular foi utilizada na produção de monoacilgliceróis, na reação de glicerólise enzimática do óleo de soja (Fregolente, 2010), possibilitando conversões em monoacilgliceróis semelhantes ao da glicerina comercial. O processo de purificação da glicerina está descrito de forma detalhada na patente nº 018090056145.

Título: PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE GLICERINA RESIDUAL PROVENIENTE DE REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDRÓLISE

Autores: NÍVEA DE LIMA DA SILVA, MARIA REGINA WOLF MACIEL, RUBENS MACIEL FILHO e CÉSAR BENEDITO BATISTELLA

Unidade: FEQ

CAPÍTULO 12 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse capítulo serão apresentadas as conclusões dos estudos realizados nesse trabalho, sugestões para trabalhos futuros e publicações.

12.1 CONCLUSÕES

O estudo comparativo do biodiesel proveniente de óleo de mamona, soja, coco, palma, resíduo de fritura e sebo bovino mostrou que o biodiesel de mamona apresenta uma maior viscosidade, densidade e grande sensibilidade na variação de algumas propriedades com a temperatura. Os resultados comprovam que as características do biodiesel estão diretamente relacionadas ao tipo de matéria prima, tamanho da cadeia do éster e número de insaturações.

A determinação dos parâmetros cinéticos da etanólise básica do óleo de mamona e resíduo de fritura mostrou que a transesterificação do óleo de mamona é mais rápida que do resíduo de fritura. Esse fato foi atribuído a dois fatores: a presença do grupo hidroxila na molécula do óleo de mamona que confere a esta matéria prima total solubilidade em alcoóis contribuindo com o aumento da velocidade da reação, principalmente na primeira etapa da reação de transesterificação onde a formação de éster é limitada pela transferência de massa; e a alta acidez do resíduo de fritura que contribuiu para o consumo do catalisador e formação de sabão, diminuindo a conversão em éster (biodiesel). As cinéticas das reações foram de segunda ordem e esse fato está de acordo com estudos anteriores para outros óleos vegetais nas mesmas condições de reação (1 % de NaOH e razão molar álcool:óleo vegetal de 6:1).

A otimização da transesterificação básica do óleo de mamona utilizando excesso de etanol apresentou-se como uma alternativa para a produção desse éster, pois contribui para a redução da viscosidade da mistura reacional,

homogeneização do sistema e aumento da conversão em ésteres. A determinação da massa molar dos óleos vegetais por osmometria de pressão de vapor é uma alternativa à cromatografia gasosa por ser de baixo custo e não necessitar de padrões específicos ou gases analíticos. A cinética da transesterificação básica do óleo de mamona apresentou um comportamento de primeira ordem, fato este que está de acordo com outros estudos realizados utilizando grande excesso de álcool (Freedman, 1986). A utilização do algoritmo genético de código real (RGA) e do algoritmo Quasi-Newton (QN) na estimativa e otimização das constantes cinéticas permitiram a caracterização das reações de transesterificação básica do óleo de mamona e do resíduo de fritura fornecendo parâmetros de fundamental importância para o desenvolvimento de processos virtuais e projetos de reatores (Ccopa, 2006). Entre as propriedades estudadas merece destaque a alta estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona que demonstra a baixa tendência à oxidação durante a estocagem (formação de hidroperóxidos).

O uso da destilação reativa na produção de biodiesel apresentou-se como uma alternativa ao processo convencional, pois a integração das etapas de reação e separação possibilitou o surgimento de um processo mais rápido e eficiente. A maior conversão atingida foi de 98,18 % em massa de éster, utilizando 0,65 % em massa de NaOH, razão molar etanol óleo de soja de 8:1 e após 6 minutos de reação. Ressalta-se que não existem relatos de estudos que utilizaram colunas de recheios na destilação reativa, mas a comparação com os dados da literatura para colunas de pratos demonstram que as colunas preenchidas com recheios podem atingir conversões superiores, uma vez que cada recheio pode atuar como um micro-reator.

O estudo das propriedades dos *blends* de biodiesel de mamona, diesel e etanol, mostrou que essa é uma alternativa viável para a redução tanto da viscosidade como do custo desse biodiesel. A solubilidade em álcool vem a favorecer esse biocombustível possibilitando que este atue como um co-solvente na mistura entre o diesel e etanol.

O reator de alta rotação apresenta-se como uma boa alternativa na produção de biodiesel. A maior conversão em ésteres etílicos obtida nesse

sistema foi de 99,26 % em massa de ésteres atingida após 11 minutos de reação e utilizando 1,35 % em massa de NaOH. Esse equipamento poderá ser utilizado para óleos vegetais, gorduras animal ou matéria prima em grão. Além disso, esse sistema poderá ser integrado a outros equipamentos para formar uma planta contínua de produção de biodiesel. Ressalta-se que esse sistema será muito útil para ser implantado em pequenos sítios de produção, o que representa um apelo social e tecnológico, por ser um equipamento simples e de fácil uso.

Nesse trabalho, foi verificada a influência das variáveis de processo na pirólise da glicerina (comercial), visando a obtenção de gás de síntese. A maior conversão em hidrogênio foi de 40 %mol/mol e de monóxido de carbono foi de 47,12 %mol/mol. Através dos resultados obtidos verificou-se uma alta conversão da glicerina em hidrogênio e monóxido de carbono, esses gases poderão ser utilizados na composição do gás de síntese, que atualmente é sintetizado através do gás natural. Foram obtidos outros produtos gasosos que numa produção em grande escala poderão ser utilizados na indústria química e petroquímica. Consequentemente, o reaproveitamento da glicerina proveniente do biodiesel, poderá ocasionar a redução do custo de produção desse combustível e da dependência dos combustíveis fósseis por substituição do gás natural na produção de gás de síntese e de outros gases.

O uso do planejamento experimental e da metodologia de superfície de resposta nesse estudo possibilitou uma análise criteriosa das variáveis de processo com um reduzido número de experimentos.

12.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a otimização da produção de biodiesel por destilação reativa utilizando uma coluna de pratos e comparar com os resultados obtidos no sistema de destilação reativa de recheios. Estudar a influência do tipo de catalisador, homogêneos e heterogêneos, na conversão em éster etílicos.

CNPQ nº482336/2007-2 (Dimensionamento e montagem de uma planta de produção de biodiesel por destilação reativa).

- Realizar a interligação do sistema de produção de biodiesel de alta dispersão (Capítulo 9), visando a obtenção de biodiesel de forma contínua.
- Realizar a simulação de um sistema de produção de biodiesel e pirólise de glicerina, visando a determinação da viabilidade econômica do processo e scale up. Ressalta-se que o sistema de produção de biodiesel pode ser constituído por uma planta de destilação reativa e/ou um sistema de alta rotação.
- Realizar um estudo de viabilidade econômica do processo de pirólise da glicerina proveniente da reação de transesterificação.
- Estudar a influência da concentração do biodiesel de mamona e do etanol nas propriedades dos *blends* contendo biodiesel, etanol e diesel.

12.3 – PUBLICAÇÕES

1. Biodiesel production from castor oil: Optimization of alkaline ethanolysis, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, Energy & Fuel, 23, 5636-5642, 2009.
2. Biodiesel production from integration between reaction and separation system: reactive distillation process, Nívea de Lima da Silva, Carlos Mario Garcia Santander, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria

Regina Wolf Maciel, Applied Biochemistry and Biotechnology 161, 245-254, 2010.

3. Investigation of Properties of Castor Biodiesel in Bioethanol Blends, Nívea de Lima da Silva, Carlos Mario Garcia Santander, Sandra M.G. Rueda, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, International Journal of Chemical Engineering, *in press*.

4. PI018090056145, Processo de purificação de glicerina residual proveniente de reações de transesterificação e hidrólise, 2009, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel.

5. PI0803465-6, Bioquerosene e Processo de obtenção do mesmo, 2008, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel.

6. Determination of biodiesel physicochemical properties from six raw materials: an comparative study, Nívea de Lima da Silva, Oscar Javier Celis Ariza, C. Benedito Batistella, A.L. Jardini, M.R. Wolf Maciel and R. Maciel Filho, 30th Symposium on biotechnology for fuel and chemicals, 2008, New Orleans-LA, EUA.

7. Kinetics of castor and waste cooking oils ethanolysis for biodiesel production, Nivea De Lima da Silva, E. Ccopa Rivera, D. Ribeiro de Lima, C. Benedito Batistella, R. Maciel Filho and M.R. Wolf Maciel, 30th Symposium on biotechnology for fuel and chemicals, 2008, New Orleans-LA, EUA.

8. Biodiesel production from reactive distillation process: a comparative study between experimental results and simulation, Nívea de Lima da Silva, Carlos Mario Garcia Santander, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, Distillation & Absorption Conference 2010, Holanda.
9. Biodiesel production by multiple-stage ultra shear reactor, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, Chisa 2010, Praga.
10. Produção de biodiesel através de um processo intensificado de reação e separação: destilação reativa, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, 1º SEMINÁRIO SOBRE BIODIESEL E COPRODUTOS, ITAL 2009, Brasil.
11. Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente de diferentes matérias primas, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, COBEQ 2010, Brasil.
12. Biodiesel properties from six raw materials, Nívea de Lima da Silva, César Benedito Batistella, André Luiz Jardini, Maria Regina Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho, VIII IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN – EQUIFASE 2009, Algarve, Portugal.
13. Biodiesel production from vegetable oils: Operational strategies for large scale systems, Nívea de Lima da Silva, Elmer Ccopa Rivera, César Benedito Batistella, Danilo Ribeiro de Lima, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf

Maciel, 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering –
ESCAPE 18, 2008.

CAPITULO 13 – REFERÊNCIAS

AFONSO, A. P., Projeto de processos de separação para tratamento de sistemas mais complexos, **Tese de doutorado Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP**, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), disponível no site: <http://www.anp.gov.br/>, acessado em 12/11/2010.

AGREDA, V. H., PARTIN, L. R., HEISE, W. H., High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation, **Chem. Eng. Prog.**, vol. 86, p. 40-46, 1990.

BEHZADI, S. E FARID, M.M., Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor, **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 683-689, 2009.

BATISTELLA, C.B., WOLF-MACIEL, M.R., Desenvolvimento do Protótipo de um Destilador Molecular Centrífugo de Alto Desempenho. Projeto FAPESP num. 01/10092-2, 2001.

CARUCCI, J.R.H., ERÄNEN, K., MURZIN, D. Y., SALMI, T.O., Experimental and modeling aspect in microestrutured reactors applied to environmental catalysis. **Catalysis Today**. vol. 1475, p. 5149-5155, 2009.

CHEN, Y., HUANG, Y., LIN, R., SHANG, N., A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed, **Bioresource Technology**, vol. 101, p.668-673, 2010.

CHONGKHONG, S., TONGURAI, C., CHETPATTANANONDH, P., Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy**, vol. 34, p.1059 –1063, 2009.

CCOPA, E.A.R., Otimização de bioprocessos : avaliação de desempenho das abordagens determinísticas e por algoritmos geneticos, **tese de doutorado da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP**, 2006.

CVENGROS, J., Acidity and corrosiveness of methyl esters of vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Tech.**, vol. 100 (2), p. 41-44, 1998.

DA SILVA, N.L., SANTANDER, C.M.G., BATISTELLA, C.B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R., Biodiesel Production from Integration Between Reaction

and Separation System: Reactive Distillation Process. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, vol. 161, p. 245-254, 2010.

DIASAKU, M., LOULOUDI, A., PAPAYANNAKOS N., Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, **Fuel**, vol. 77, nº 12, p. 1297-1302, 1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, 2002.

Disponível em: <http://www.epa.gov/otaq/models/analysis/biodsl/p02001.pdf>. Acessado em: 02/07/2010.

FAIRBANKS, M., Glicerina: Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**, p. 487, 2009.

FERRÃO, A.C., Proposição de um Processo Intensificado e Via Tecnologia Verde para a Obtenção de Acetato de Etila, **tese de doutorado da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP**, 2007.

FOGLER, H. S., Elements of Chemical Reaction Engineering, Rate Laws and Stoichiometry, 3ª ed., Uppler Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel, **ibid**, vol. 62, p.663, 1986.

FREGOLENTE, P.B.L., Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através de glicerólise enzimática e destilação molecular, **tese de doutorado da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP**, 2010.

GATEAU, P., GUIBET, J.T., HILLION, G., STERN, R., Utilisation des huiles vegetables et de leurs produits de transesterification comme carburants diesel use of vegetable oil an their transesterification products as diesel fuels. **Revue L'Institut Français do Pétrole**, vol. 40, p. 509, 1995.

GEORGOGIANNI, K.G., KONTOMINAS, M.G., POMONIS, P.J., AVLONITIS, D., GERGIS, V., Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Fuel Process Technology**., vol. 89, p. 503-509, 2008.

GOLDEMBERG, J., COELHO, S.T., PLINIO, M.N., LUCOND, O., Ethanol learning curve—the Brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, vol. 26, p. 301–304, 2004.

GONÇALVES, E. S., Projeto de catalisadores para reações com gás de síntese, **dissertação de mestrado da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP**, 2001.

HANLON, M., Microreactor for biodiesel production, Disponível em: <http://www.gizmag.com/go/5544>; acessado em 10/01/10.

HANNA M. A., MA FANGRUI, Biodiesel production: a review, **Bioresource Technology**, vol. 70, p. 1-15, 1999.

HARTMAN, L., Lago R. C. A., **Laboratory Practice**, vol. 22, p. 475-476, 1973.

HE, B., A. P. SINGH, J. C. THOMPSON, A novel continuous-flow reactor using reactive distillation technique for biodiesel production. **Trans. ASABE**, vol. 49(1), p. 107-112, 2006.

KENIG, E. Y., BADER, H., GÓRAK, A., BESSLING, B., ADRIAN, T. E SCHOENMAKERS, H., Investigation of Ethyl Acetate Reactive Distillation Process. **Chem. Eng.**, vol. 56, p. 6185 – 6193, 2001.

KISS, A. A., OMOTA, F., DIMIAN, A. C., ROTHENBERG, G., The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation, **Topics in Catalysis**, vol. 40, p. 141-150, 2006.

KLOKER, M., KENIG, E. Y., GÓRAK, A., MARKUSSE, A. P., KWANT, G. E MORITZ, P., Investigation of Different Column Configurations for the Ethyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation, **Chem. Eng. Proc.**, vol. 43, p. 791-801, 2004.

KNOTHE, G., Biodiesel: Current Trends and Properties. **Top. Catal.**, vol. 53, 714-720, 2010.

KRAAI, G.N., SCHUUR, B., VAN ZWOL, F., VAN DE BOVENKAMPA, H.H., HEERES, H.J., Novel highly integrated biodiesel production technology in a centrifugal contactor separator device. **Chemical Engineering Journal**, vol. 154, p. 384-389, 2009.

KRAWCZYK, T., Biodiesel – Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **INFORM 7**, p. 801-829, 1996.

LEEVIJIT, T., TONGURAI, C., PRATEEPCHAIKUL, G., WISUTMETHANGOON, W. Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production. **Bioresource Technology**, vol.99, p. 214-221, 2008.

LI, Q., DU, W., LIU, D., Perspectives of microbial oils for biodiesel production. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, vol. 80, p. 749-756, 2008.

MA, F., HANNA, M.A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, vol. 70, p. 1-15, 1999.

MIYAZAWA, T., KIMURA, T., NISHIKAWA, J., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K., Catalytic properties of Rh/CeO₂/SiO₂ for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar, **Science and Technology of Advanced Materials**, vol. 6, p. 604-614, 2005.

MOTA, C. J. A., DA SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C., Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, **Química Nova**, vol. 32(3), p. 639-648, 2009.

NOUREDDINI H., ZHU D., Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, **The Journal of American Oil Chemists' Society**, vol. 74(11), p. 1457- 1463, 1997.

OKUR, H. E, BAYRAMOGIU, M., The Effect of the Liquid-Phase Activity Model on the Simulation of Ethyl Acetate Production by Reactive Distillation, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 40, p. 3639-3646, 2001.

OMOTA F., DIMIAN C. A. E BLIEK A., Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design, **Chemical Engineering Science**, vol. 58, p. 3159-3174, 2003.

PERIN, G.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L.H.; JACOB, R.G.; LENARDÃO, E.J.; D'OCA, M.G.M. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. **Fuel**, vol.87, p. 2838-2841, 2008.

PERRY H. R., CHILTON H. C., Manual de engenharia química, cinética de reação, projeto de reator e termodinâmica, 5ª ed., Editora: Guanabara Dois, 1986.

PESCARINI, M. H., Desenvolvimento do Modelo Dinâmico de Estágios de não Equilíbrio e Simulação de Colunas de Destilação Convencional e Extrativa, **Tese de doutorado da Faculdade de Engenharia Química**, UNICAMP, 1999.

RAFFELT, K., HENRICH, E., KOEGEL, A., STAHL, R., STEINHARDT, J., WEIRICH, F., The BTL2 process of biomass utilization entrained-flow gasification of pyrolyzed biomass slurries, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, vol. 129-132, p. 153-164, 2006.

Rapagna, S.; Jand, N.; Foscolo, U.P., Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen-rich gas, **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 23, p. 551-557, 1998.

RATHMANN, R., BENEDETTI, O., PLÁ, J.A., PADULA, A.D., Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?, Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>, acessado em 10/01/2010.

REEPMAYER, F., REPKE, J., WOZNY, G., Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns, **Chemical Engineering Science**, vol. 59, p. 4339-4347, 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., New aspects of syngas production and use, **Catalysis Today**, vol. 63, p. 159-164, 2000.

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; TESSER, R.; CASALE, L.; VERDE, D.; TURCO, R.; BERTOLA, A.; Use of a corrugated plates heat exchanger reactor for obtaining biodiesel with very high productivity. **Energy & Fuel**, vol.23, p. 5206-5212, 2009.

SCENNA N., RUIZ C., BENZ S., Dynamic simulation of start up procedures of reactive distillation columns, **Computers and Chemicals Engineering**, vol. 22, p. 719-722, 1998.

SCHOENFELDER, W., Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b(02)], **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, vol. 105, p. 45-48, 2003.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N., HONDA, H., KURIBAYASHI, H., TODA, T., FUKUMURA, T., YONEMOTO, T., Novel production method of biodiesel fuel using anion exchange resin as a heterogeneous catalyst, **Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers congress, The Society of chemical engineering**, Japão, p. 138-147, 2004. Disponível em: <http://www.istage.ist.go.jp/article/apcche/2004/0/138/pdf>, acessado em: 10/01/10.

SIIROLA, J. J., An Industrial Perspective on Process Synthesis, **Found. Comp. Aided. Proc. Dês.**, vol. 91, p. 222-233, 1995.

SMITH, M.K., Process of producing esters. **US Patent 2**, p. 444-486, 1949.

STAMENKOVIC, S. O., TODOROVIC, Z. B., LAZIC, M. L., VELJKOVIC, B. V. E., SKALA, D. U., Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, **Bioresource Tecnology**, vol. 99, p. 1131 – 1140, 2008.

SULAIMAN AL-ZUHAIR, LING, F.W., Jun, L.S., Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase, **Process Biochem.**, vol. 42 (6), p. 951-960, 2007.

TANG, Y.T., HUANG, H.P.I., CHIEN, I.L., Design of a Complete Ethyl Acetate Reactive Distillation System, **J. of Chemical Engineering of Japan**, vol. 36, p. 1352–1363, 2003.

TAYLOR R., KRISHNA R., Modelling reactive distillation, **Chemical Engineering Science**, vol. 55, p. 5183-5229, 2000.

TIMMS, R. E., Phase behaviour of fats and their mixtures. **Progress in lipid research**, vol. 23, p. 1-38, 1984.

Tripartite task force Brazil, European Union & United States of America, White paper on Internationally Compatible Biofuel Standards, 2007.

TUNG, SHIH-TSE, YU, Cheng-Ching, Effects of relative volatility ranking to the design of reactive distillation, **AIChE Journal**, vol. 53, p. 1278-1297, 2007.

TURNER T. L., Modelling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production, **tese de mestrado da Faculdade de engenharia mecânica da Universidade de Carolina do Norte**, 2005.

VALLIYAPPAN, T., Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes, **Tesse de mestrado da Universidade de Saskatchewan**, Canadá, 2004.

VAN GERPEN, J. V., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G., Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2004. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>. Acessado em: 10/01/2010.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J., Optimization of integrated biodiesel production.- Part I. A study of the biodiesel purity and yield, **Bioresource Technology**, vol. 98, p. 1724–1733, 2007.

WEN, Z.; YU, X.; TU, SHAN-TUNG; YAN, J.; DAHLQUIST, E., **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 3054-3060, 2009.