UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E MILHO: PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM UMA COLUNA DE PRATOS PERFURADOS.

Aluno: Tarcisio Soares Siqueira Dantas
Orientadora: Profª. Drª. Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Campinas, SP
Outubro de 2011

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

D235o

Dantas, Tarcisio Soares Siqueira
Otimização das variáveis de processo da transesterificação do óleo de soja e milho: produção de biodiesel em uma coluna de pratos perfurados / Tarcisio Soares Siqueira Dantas. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Óleo de milho. 4. Etanólise. 5. Transesterificação. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Optimization of the process variables of the transesterification of soybean oil and corn oil: biodiesel production in a sieve tray column
Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Soybean oil, Corn oil, Ethanolysis, Transesterification
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: César Benedito Batistella, Renato Grimaldi
Data da defesa: 26/10/2011
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Tarcisio Soares Siqueira Dantas e aprovada em 26 de outubro de 2011 pela banca constituída pelos doutores:

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

FEQ/Unicamp

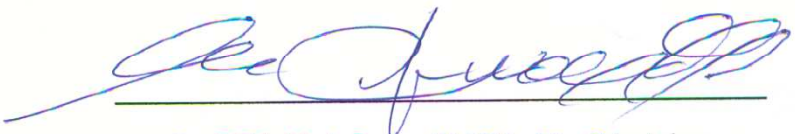
Dr. César Benedito Batistella

FEQ/Unicamp

Dr. Renato Grimaldi

FEA/Unicamp

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE MESTRADO DEFENDIDA POR TARCISIO SOARES SIQUEIRA DANTAS E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL.



Profª. Drª. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

FEQ/Unicamp

CAMPINAS, 2011

Dedico este trabalho, ao meu avô, *in memoriam,* da Odemilson da Silva Siqueira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Profa Drª Maria Regina Wolf Maciel pelo apoio e pela orientação

Aos meus pais pelo Lafaete B. Dantas (*in memoriam*) e Maria da C. S. S. Dantas e a minha irmã Lorena Soares S. Dantas pelo apoio, confiança, encorajamento e pelo exemplo dado.

Aos colegas do LDPS/LOPCA pela amizade e ajuda. Principalmente aos que trabalharam junto comigo desenvolvendo este trabalho ou ajudaram de alguma outra maneira: Nívea, Luisa e Leonardo.

Ao Departamento de Processos Químicos e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, da Faculdade de Engenharia de Unicamp pela oportunidade de realizar o curso de Mestrado.

Resumo

A transesterificação com etanol é um tópico de pesquisa bastante atual devido à possibilidade de produzir um combustível utilizando apenas fontes renováveis. Este trabalho apresenta a produção de biodiesel em uma coluna de destilação reativa de pratos perfurados e a otimização de suas variáveis de processo foi realizada utilizando ferramentas estatísticas. A destilação reativa é a implementação simultânea de reação e separação em uma mesma unidade de processo e, através dela, é possível atingir conversões altas rapidamente e com menores gastos energéticos. O óleo de soja e o óleo de milho refinados foram utilizados como matérias-primas na reação de transesterificação com o etanol e o catalisador (hidróxido de sódio). Os resultados finais de conversão em éster foram comparados com resultados obtidos por outros pesquisadores em uma coluna de destilação reativa empacotada. A conversão ótima de éster foi de 99,84% em peso com 6 minutos de reação e um modelo, com significância estatística, da conversão em éster em função da razão molar álcool:óleo e da concentração de catalisador foi obtido.

Palavras chave: biodiesel, óleo de soja, óleo de milho, etanólise, transesterificação, catálise básica, destilação reativa

Abstract

Transesterification with ethanol is very up-to-date due to the possibility of producing a fuel solely from renewable sources. This work presents the biodiesel production with a reactive distillation sieve tray column and the optimization of the process variables using statistical tools was carried out. Reactive distillation is the simultaneous implementation of reaction and separation within a single process unit and it is able to achieve very fast conversions and high yields with relatively low energy requirements. Refined soybean oil and corn oil where used as feedstocks in the transesterification with the ethanol and the sodium hydroxide catalyst. The results on the final ester conversion where compared to results obtained with a packed reactive distillation column by other researchers. The optimum ester (biodiesel) conversion was 99.84 wt. % after 6 minutes of reaction and a model, with statistical significance, of the ester conversion as a function of molar ratio and catalyst concentration was obtained.

Keywords: biodiesel, soybean oil, corn oil, ethanolysis, transesterification, basic catalyst, reactive distillation.

INDICE

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVO 2

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 2

3.1 BIODIESEL 2
3.2 ÓLEOS E GORDURAS EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL 7
3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL 10
3.3.1 Uso direto e misturas 10
3.3.2 Micro-emulsões 11
3.3.3 Pirólise 12
3.3.4 Transesterificação 13
3.3.4.1 Transesterificação Tradicional (BSTR) 13
3.3.4.2 Transesterificação com fluidos supercríticos 21
3.3.4.3 Transesterificação com reatores de membranas 24
3.3.4.4 Transesterificação assistida por microondas, radiofreqüência e ultrasom 25
3.3.4.5 Transesterificação com destilação reativa 27
3.5 VARIÁVEIS DE PROCESSO 30
3.5.1 Tipo do álcool 30
3.5.2 Tipo e quantidade de catalisador 31
3.5.3 Razão molar óleo:álcool 32
3.5.4 Tempo de reação 32
3.5.5 Temperatura de reação 33

4. MATERIAIS E MÉTODOS 33

4.1 MATERIAIS 33
4.2 EQUIPAMENTOS 34
4.3 MÉTODOS DESENVOLVIDOS 35
4.3.1 Procedimento experimental para produção de Biodiesel 35
4.3.2 Procedimento experimental para análise do produto 40

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 45

5.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA E POR TRANSESTERIFICAÇÃO COM DESTILAÇÃO REATIVA EM UMA COLUNA DE PRATOS PERFURADOS COM RAZÃO DE REFLUXO 2:1 45
5.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO COM DESTILAÇÃO REATIVA DO ÓLEO DE SOJA EM UMA COLUNA DE PRATOS PERFURADOS COM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA EMPACOTADA 48
5.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL DO ÓLEO DE MILHO POR TRANSESTERIFICAÇÃO COM DESTILAÇÃO REATIVA EM UMA COLUNA DE PRATOS PERFURADOS COM REFLUXO ZERO (*TOTAL WITHDRAW*) 49
5.4 EFEITOS DAS VARÁVEIS DE PROCESSO, OBTENÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO 51
5.5 EFEITOS DAS VARÁVEIS DE PROCESSO, OBTENÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. 57

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 61

6.1 CONCLUSÕES 61

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 61

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 63

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO 8

FIGURA 2 – MECANISMO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS TRIACILGLICERÍDEOS. FONTE: HANNA E MA, 199913

FIGURA 3 - PROCESSO CONVENCIONAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. FONTE: HANNA E MA, 1999 15

FIGURA 4 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO. FONTE: HANNA E MA, 1999. 16

FIGURA 5 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO. FONTE: GOMEZ-CASTRO ET AL., 2010. 19

FIGURA 6 – DIAGRAMA PRESSÃO-DENSIDADE-TEMPERATURA DO METANOL EM CONDIÇÕES PRÓXIMAS A SUPERCRÍTICA, ONDE: CP = PONTO CRÍTICO E A LINHA PONTILHADA É ONDE COEXISTE LIQUIDO É GÁS. FONTE: BIKTASHEV ET AL., (2011). 22

FIGURA 7 – REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM METANOL SUPERCRÍTICO. FONTE: GOMEZ-CASTRO ET AL., (2010). 23

FIGURA 8 - SISTEMA DE DESTILAÇÃO REATIVA. FONTE: (FISHER®) 36

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE DESTILAÇÃO REATIVA. FONTE: (FISHER®) 36

FIGURA 10 - POSIÇÃO DO VERTEDOR NOS PRATOS DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA FONTE: (FISHER®) 37

FIGURA 11 - CROMATOGRAMA COM O TEMPO DE RETENÇÃO DOS PADRÕES MONOACILGLICEROL E DO ÉSTER, RESPECTIVAMENTE. 42

FIGURA 12 - CROMATOGRAMA COM O TEMPO DE RETENÇÃO DO PADRÃO DA GLICERINA 42

FIGURA 13 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL DE SOJA (CORRIDA 1) NA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA DE PRATOS PERFURADOS. 46

FIGURA 14 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL DE SOJA (CORRIDA 10) NA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA DE PRATOS PERFURADOS. 46

FIGURA 15 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL RESULTANTE DA CORRIDA 1 PARA O ÓLEO DE MILHO NA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA DE PRATOS PERFURADOS. 49

FIGURA 16 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL RESULTANTE DA CORRIDA 10 PARA O ÓLEO DE MILHO NA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA DE PRATOS PERFURADOS. 50

FIGURA 17 – EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (C) E DA RAZÃO MOLAR (RM) DE ÁLCOOL:ÓLEO NA CONVERSÃO FINAL DO BIODIESEL (DO ÓLEO DE MILHO). 53

FIGURA 18 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES PELO MODELO ESTATÍSTICO (LINHA VERMELHA) E OS VALORES OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE (PONTOS AZUIS) 55

FIGURA 19 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA CONVERSÃO DE ÉSTER EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL E ÓLEO DE MILHO 56

FIGURA 20 – CURVA DE CONTORNO DA CONVERSÃO DE ÉSTER EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL E ÓLEO DE MILHO 56

FIGURA 21 - EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (C) E DA RAZÃO MOLAR (RM) DE ÁLCOOL:ÓLEO NA CONVERSÃO FINAL DO BIODIESEL (DO ÓLEO DE SOJA). 57

FIGURA 22 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES PELO MODELO ESTATÍSTICO (LINHA VERMELHA) E OS VALORES OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE (PONTOS AZUIS) 59

FIGURA 23 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA CONVERSÃO DE ÉSTER EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL E ÓLEO DE SOJA..... 60

FIGURA 24 - CURVA DE CONTORNO DA CONVERSÃO DE ÉSTER EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL E ÓLEO DE SOJA..... 60

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - ESPECIFICAÇÕES DA EN 14214 , ASTM 6571-3 E ANP 6

TABELA 2 - COMPARAÇÃO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE ALGAS E DE PLANTAS 9

TABELA 3 - RENDIMENTO DA PIRÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS (EM M/M %) 13

TABELA 4 - TEMPERATURA DE EBULIÇÃO COMPONENTES ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. 28

TABELA 5 - CALCULO DA MASSA DE CATALISADOR E FLUXOS VOLUMÉTRICOS DE MOLARES NA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA 40

TABELA 6 - PRIMEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM UMA COLUNA EMPACOTADA 44

TABELA 7 - SEGUNDO PLANEJAMENTO FATORIAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM UMA COLUNA EMPACOTADA 45

TABELA 8 - PLANEJAMENTO FATORIAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO COM DESTILAÇÃO REATIVA DO ÓLEO DE SOJA EM UMA COLUNA DE PRATOS PERFURADOS 47

TABELA 9 - COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE ÉSTERES (%E) DO ÓLEO DE SOJA PRODUZIDOS EM COLUNA DE DR DE PRATOS PERFURADOS E UMA COLUNA DE DR EMPACOTADA. 48

TABELA 10 - PLANEJAMENTO FATORIAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO COM DESTILAÇÃO REATIVA DO ÓLEO DE MILHO EM UMA COLUNA DE PRATOS PERFURADOS COM TAXA DE REFLUXO ZERO 50

TABELA 11 - EFEITOS PRINCIPAIS DAS VARÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A CONVERSÃO DO ÓLEO DE MILHO EM ÉSTERES POR TRANSESTERIFICAÇÃO COM DR COM 95% DE CONFIANÇA. 52

TABELA 12 - ANOVA PARA O MODELO QUADRÁTICO, (ÓLEO DE MILHO) 54

TABELA 13 - ANOVA PARA O MODELO QUADRÁTICO, ÓLEO DE SOJA 58

TABELA 15 - OLEO DE SOJA 70

TABELA 16 - OLEO DE MILHO 70

1. Introdução

Combustíveis de origem fóssil tiveram um papel muito importante no desenvolvimento industrial, transportes, agricultura e para suprir outras necessidades básicas da sociedade. Porém, são uma fonte de energia não-renovável e as reservas de combustíveis fósseis estão sendo consumidas mais rapidamente a cada dia que passa, então, há a necessidade de se encontrar fontes alternativas para suprir as necessidades de energia do mundo moderno. Além disso, o uso de combustíveis fósseis em grande escala vem sendo responsabilizado pelo aquecimento global, causado pelos gases estufa, produtos da utilização dos combustíveis (Demirbas, 2008) somando-se a acidentes que causaram o despejo de grandes quantidades de óleo, como o acidente de 2010 com a empresa energética British Petroleum (BP) no golfo do México, causando grande impacto ambiental.

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem 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)). Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou microalgas, que é adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

Biodiesel é um combustível de origem vegetal que tem propriedades similares ao diesel extraído do petróleo e pode ser usado diretamente nos motores a diesel existentes ou em mistura com diesel. O Biodiesel obtido da reação de transesterificação de óleos e gorduras, que transforma os triacilgliceróis presentes na matéria prima em acilésteres que possuem melhor propriedades para produção de energia do que a matéria prima pura (Behzadi e Farid, 2009, Hanna e Ma, 1999).

O Biodiesel foi introduzido formalmente na matriz energética do Brasil através da lei federal 11.097 de 13 de Janeiro, 2005. Esta lei estabeleceu uma porcentagem mínima inicial de biodiesel que seria adicionada ao diesel (2%) (Cavalcante et al. 2010). e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, passando a ter as novas atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis nacionais, garantir o abastecimento do mercado e os interesses dos consumidores. Mais tarde, em 2008, o plano nacional para produção e uso do biodiesel estabeleceu uma substituição parcial de 3% do diesel. Desde 1 de Janeiro de 2010, como estabelecido pela resolução nº6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, foi aumentando para 5% o percentual obrigatório de biodiesel misturado ao óleo diesel. Apesar de no titulo desta dissertação estar escrito o termo "produção de biodiesel", neste trabalho foi determinada apenas a influência das variáveis de processo na conversão em ésteres

2. Objetivo

O objetivo desta dissertação é avaliar produção de biodiesel a partir do etanol e do óleo de soja e do óleo de milho refinados pelo processo de transesterificação utilizando destilação reativa em uma coluna de pratos. O planejamento experimental e analise das superfícies de resposta foram realizados para avaliar a influência das variáveis de processo na conversão em éster. Para finalizar, foi realizada uma analise comparativa da conversão em éster obtido em um estudo anterior utilizando uma coluna de destilação reativa empacotada.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Biodiesel

Como foi dito anteriormente, o Biodiesel é um combustível de origem vegetal e animal que tem propriedades similares ao diesel extraído do petróleo e pode ser usado diretamente nos motores existentes. O Biodiesel obtido da reação de transesterificação de óleos e gorduras apresenta a

viscosidade menor do que a matéria prima possibilitando a sua utilização como combustível (Behzadi e Farid, 2009, Hanna e Ma, 1999).

Há aproximadamente 100 anos atrás, Rudolf Diesel testou óleo vegetal (amendoim) como combustível, apesar de hoje óleos vegetais puros não serem considerados combustíveis, para o motor de combustão interna. Porém, devido à disponibilidade de petróleo barato na época, frações apropriadas do óleo cru foram refinadas para servir como combustível, o que criou condições para que o combustível diesel e o motor a diesel evoluíssem juntos. Na década de 30 e 40, óleos vegetais eram utilizados nos motores diesel, ocasionalmente, em situações emergenciais ou de desabastecimento.

Hoje em dia, devido à flutuação no preço do barril de petróleo, reservas de petróleo limitadas e maior preocupação ambiental, está havendo uma renovação no interesse em produzir biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gorduras animais (Hanna e Ma, 1999).

As principais vantagens de utilizar o biodiesel é que ele é renovável e biodegradável, pode ser utilizado sem modificar os motores a diesel atualmente no mercado e produzem emissões gasosas menos perigosas (Behzadi e Farid, 2009), com menos monóxido de carbono e material particulado, isento de enxofre e aromáticos (Silva, 2006, Helwani, 2009), também reduz o desgaste mecânico de motores de combustão interna comparado com o Diesel devido a uma melhor lubrificação (Atadashi et al., 2010). Segundo o estudo de Demirbas (2009), o uso do Biodiesel reduz significativamente as emissões em 75-83% comparado com o diesel (com base no ciclo de vida total).

Em um estudo de Helwani et al., (2009) os autores reportaram que a combustão de Biodiesel puro (100%) diminui as emissões de monóxido de carbono (CO) em 46,7%, material particulado em 66,7% e hidrocarbonetos não queimados em 45,2%. Além disso, o biodiesel não é tóxico,

tornando ideal a sua utilização em ambientes sensíveis como em ecossistemas marinhos ou em ambientes fechados como em atividades de mineração; seu ponto de *flash* elevado também permite que seja utilizado, manipulado e estocado com mais segurança (Atadashi et al., 2010).

Contudo, o biodiesel é mais caro que o diesel de origem fóssil, o que é atribuído ao custo da matéria prima e ao custo de processamento (Behzadi e Farid, 2009, Sharma et al., 2008). Outra desvantagem do biodiesel é sua maior produção de (NOx) óxido de nitrogênio (Gomez-Castro et al., 2010, Sharma et al., 2008) devido à presença do oxigênio molecular. Estas emissões de óxido de nitrogênio podem ser reduzidas adicionando *aditivos de cetano,* como o di-terc-butilperóxido a1% ou 2-etilhexil nitrato a 0,5%. Porém, adicionando-se estes compostos aumenta-se o custo do biodiesel (Sharma et al., 2008). A oxidação e polimerização do biodiesel durante a sua combustão e estocagem são as principais preocupações relacionadas à sua qualidade, podendo torná-lo ácido, formando sólidos e sedimentos insolúveis, causando problemas operacionais. Oxidação e polimerização ocorrem devido à presença de cadeias insaturadas de ácidos graxos, que imediatamente reagem com oxigênio quando são expostas ao ar. Lee et al., (1995) e Atadashi et al., (2010) salientam que um método de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel inclui a adição de antioxidantes, que é importante na estocagem por períodos prolongados.

Outra desvantagem é a deterioração de suas propriedades em baixas temperaturas. Apesar de não ser um problema relevante em todo o Brasil, a região sul enfrenta baixas temperaturas no inverno e, além disso, outros possíveis consumidores do biodiesel brasileiro habitam locais onde há baixas temperaturas. O biodiesel obtido de matérias-primas com quantidades significantes de ácidos graxos saturados possui, em geral, pontos de névoa e pontos de fluidez mais altos. O ponto de névoa geralmente ocorre em temperatura mais alta que ponto de fluidez, e é a temperatura na qual o fluido fica mais turvo devido à formação de cristais e a solidificação de compostos saturados. A cristalização dos acilésteres de ácidos graxos saturados durante as estações frias do ano causa problemas operacionais, como entupimento de filtros e linhas de combustível (Bhale et al., 2009). Chiu e Schumacher (2004) reportaram que as soluções

primárias para minimizar os efeitos de baixas temperaturas no biodiesel incluem a utilização de aditivos (depressores de ponto de fluidez, aditivos anti-gel e modificadores de cera) que impactam na morfologia dos cristais; geralmente estes aditivos promovem a formação de pequenos cristais em formato de agulha (10-100 μm) que crescem e se aglomeram com menor intensidade e também geram depósitos com maior permeabilidade.

Para que o biodiesel tenha um bom funcionamento em motores de combustão interna e para que ele seja legalmente comercializado, é desejável que suas propriedades físicas e químicas obedeçam aos padrões das organizações de desenvolvimento de normas do local onde será comercializado. Estas organizações reúnem produtores, usuários, consumidores para desenvolver um consenso sobre normas, padrões, especificações para produtos e serviços em geral. No Brasil, a agência responsável em desenvolver os padrões de qualidade para os combustíveis e bicombustíveis é a ANP, Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis que através da resolução ANP nº 42 (de 16.12.2009, D.O.U. 17.12.2009, retificada D.O.U.14.1.2010) regulamenta os padrões a serem atendidos para o uso e comercialização do Diesel e do Biodiesel. Para outros países, há outros padrões internacionais especificados para o biodiesel que devem ser atendidos. Estes padrões internacionais para o biodiesel, ASTM 6571-3 *(American Society for Testing and Materials)* e EN 14214 *(European Committee for Standardization* ou *Comité Européen de Normalisation (CEN))* descrevem as exigências mínimas que devem ser atendidas para que o biodiesel possa ser utilizado de maneira direta (100%) ou misturado com diesel convencional, nos Estados Unidos e na Europa, respectivamente. O Biodiesel é caracterizado pelo seu número de cetano, densidade, viscosidade, pontos de névoa e de fluidez, ponto de *flash,* conteúdo de cinzas, resíduo de carbono, conteúdo sulfúrico, acidez, glicerina livre, glicerina total, HHV, etc (Atadashi et al., 2010).

Tabela 1 - Especificações da EN 14214 , ASTM 6571-3 e ANP

Propriedade	Unidade	Limite ASTM 6751-3	Limite EN 14214	Limite ANP
Ponto de *Flash*	°C	130 min	101 min	38 min
Viscosidade cinem.	mm²/s	1,9-6.0	3,5-5,0	2,0 – 5,0
Número de cetano	-	47 min	51 min	46 min
Conteúdo cinza sulfonado	% m/m	0,02 max	-	0,01 max
acidez	mg KOH/g	0,8 max	0,5 max	0,8 max
Glicerina livre	% m/m	0,02 max		
Glicerina total	% m/m	0,24 max	0,25 max	
Fósforo	% m/m	0,001 max	0,01 max	
Resíduo de carbono	% m/m	0,05 max	0,3 (fundo)	0,25
Densidade a 15 °C	Kg/m³	-	850-900	820-880
Enxofre	mg/kg	-	10 max	500 max
Água e sedimentos	% v/v	0,05 max	-	0,05 max
Água	mg/kg	-	500 max	
Contaminação total	mg/kg	-	24 max	
Estabilidade oxidativaa 100°C	Horas	-	6 min	
Valor de iodo	-	-	120 max	
Ácido metil ésterlinoléico	% m/m	-	12 max	
Metil ésteresPoliinsaturados	% m/m	-	1max	
Éster	% m/m	-	96,5 min	
Metanol	% m/m	-	0,2 max	
Monoacilglicerídeos	% m/m	-	0,8 max	
Diacilglicerídeos	% m/m		0,2 max	
Triacilgicerídeos	% m/m	-	0,2 max	
Metais alcalinos combinados (Na+K)	% m/m	-	5max	

Fonte: ANP e Leung et al., 2011

Demirbas (2009) menciona que o oxigênio estrutural (10% m/m) contido no biodiesel aumenta a sua eficiência de combustão devido à maior homogeneidade de moléculas de oxigênio disponíveis para combustão, porém, como o oxigênio toma espaço na molécula, a eficiência

aparentemente diminui um pouco. Leung et al., (2010) mencionaram que metanol em concentrações tão baixas quanto 1% (m/m) pode abaixar o ponto de *flash* do biodiesel de 170 °C para <40 °C, por isto o padrão europeu EN 14214 limita a quantidade de álcool permitida em níveis muitos baixos. Como o padrão europeu é mais rígido em relação ao conteúdo de enxofre, Ali et al., (1995) menciona que alguns produtores na Europa estão utilizando destilação a vácuo para remover compostos de enxofre do produto final.

3.2 Óleos e Gorduras empregados na produção de biodiesel

Gorduras e óleos são substâncias higroscópicas, insolúveis em água, de origem orgânica que são constituídas por um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos e são frequentemente conhecidos como triacilglicerídeos (Sonntag, 1979 apud Ma e Hanna, 1999).

Óleos vegetais e gorduras animais contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, água, odorantes e outras impurezas. Mesmo óleos refinados contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água, que podem ter efeitos significantes durante a reação de transesterificação dos acilgliceróis, provocando uma reação secundária indesejada de saponificação que pode ser visualizada na Figura 1. Eles também interferem na separação entre os ésteres e glicerol (Hanna e Ma, 1999).

Alguns glicerídeos naturais contêm altos níveis de ácidos graxos não saturados e são líquidos à temperatura ambiente; um uso direto como combustível é impossibilitado pela alta viscosidade. Gorduras contêm uma quantidade maior de ácidos graxos saturados e como são sólidas à temperatura ambiente não podem ser utilizadas como combustível em um motor de combustão interna na sua forma original. Além disso, também há problemas como maior geração de depósitos de carbono no motor, redução na durabilidade do motor, contaminação de lubrificantes (Hanna e Ma, 1999, Demirbas, 2003), pobre atomização, alta viscosidade e baixa volatilidade (Silva, 2006) associados ao uso de óleos vegetais como combustível.

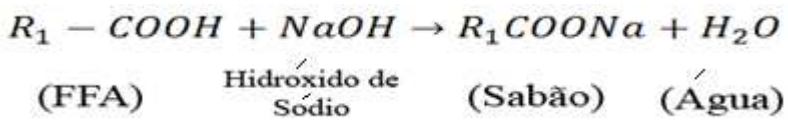


Figura 1 – Reação De Saponificação

Segundo Leung et al., (2011) mais de 95% da produção de biodiesel utiliza óleos comestíveis como matéria prima, primeiramente devido à conversão do processo e qualidade do produto resultante. Porém, o seu uso pode causar problemas e a alta demanda por óleo comestíveis pode causar o aumento do preço, tanto do biodiesel como do óleo; também pode causar indiretamente o desflorestamento para disponibilizar mais terras para a produção do mesmo. Com o desejo de superar estas desvantagens, pesquisadores têm investigado a possibilidade de usar óleos não comestíveis como matéria prima, que não disputam espaço com terras adequadas para a produção de alimentos e os custos de produção são menores porque, em geral, as culturas das quais se extrai óleos não-comestíveis têm um rendimento relativamente alto sem cuidados intensivos. Entretanto, óleos não comestíveis contêm em geral muitos ácidos graxos livres, que necessitam mais etapas de tratamento químico ou processo de produção com abordagem diferente (metanol supercrítico p. ex.), que, consequentemente, aumenta o custo de produção (Leung et al., 2011).

"Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial na fabricação de biocombustíveis. Assim, nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial e, nos países tropicais, é o óleo de palma. Dentre as matérias-primas incluem-se os óleos de palma, soja, algodão e mamona, além dos óleos de menor produção como o de babaçu. Na Alemanha, o óleo de canola é utilizado na produção de biodiesel, o qual é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Há também a produção de biodiesel na Malásia a partir do óleo de palma. No Brasil, os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja dispõe de uma oferta muito grande, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa" (Ferrari, 2005).

O interesse por biodiesel de óleo de algas cresce por não competir por espaço com produção de alimentos. A Tabela 2 mostra uma comparação da produção de biodiesel de algas e de plantas. Biodiesel de algas tem um rendimento maior por hectare comparado com óleos tradicionais. Isto porque as algas podem ser cultivadas em bioreatores. O maior obstáculo para comercialização de biodiesel de algas é o alto custo de produção, devido à necessidade de algas de linhagens específicas que produzem alto teor de óleo e também da necessidade de bioreatores em grande escala (Jidon e Naoko, 2010).

Tabela 2 - Comparação da produção do biodiesel de algas e de plantas

	Biodiesel de algas	**Biodiesel de plantas**
Período de produção	5-7 dias por batelada	Meses ou anos
Composição de óleo	Mais de 40%	Menos que 20% em sementes e frutos
Terras ocupadas	0,01-0,013 (ou 100 a 130 m³) hectares para produzir 1 m³ de óleo	2,24 hectares para produzir 1 m³ de óleo (soja) por safra
custo	2,4 dólares por litro	0,6-0,8 dólares por litro
Potencial de desenvolvimento	Ilimitado (poucos trabalhos feitos)	Limitado (muitos trabalhos feitos)

Fonte: Jindon e Naoko, 2010

O uso de plantas geneticamente modificadas pode aumentar o rendimento da produção de óleo (ex. aumentar o conteúdo de proteína e óleo no milho), incorporar atributos nobres (plantas resistentes à seca e doenças) e suprimir propriedades não desejadas. É esperado que esta seja uma área que cresça bastante para atingir uma produção sustentável de bicombustíveis, especialmente para gerar novas culturas para produção de biodiesel que não competem com produção de alimentos (Jidon e Naoko, 2010).

3.3 Processos de produção de Biodiesel

Existem quatro maneiras de produzir o biodiesel: 1) uso direto (do óleo vegetal *in natura*) e misturas (óleo vegetal/fóssil), 2) microemulsão, 3) craqueamento térmico (pirólise) e 4) transesterificação. A transesterificação é atualmente a rota de produção mais promissora, e apresenta diversas subclasses que serão apresentadas.

3.3.1 Uso direto e misturas

O uso direto dos óleos vegetais (*in natura*) ou de misturas como combustível não é considerado prático, pois a alta viscosidade, o alto conteúdo de ácidos graxos livres, a formação de depósito e a contaminação do óleo lubrificante são algumas das dificuldades mencionadas do uso de óleos vegetais como combustível, o mesmo é válido para misturas do ambos, comprovado por vários estudos investigando o desempenho de diferentes *blends* (misturas) de óleo vegetal/fóssil que foram publicados na literatura (Engler et al., 1983, Pryor et al., 1983, Strayer et al., 1983, Schlautman et al., 1986, Schlick et al., 1988 apud Hanna e Ma, 1999). É importante deixar claro que os óleos vegetais possuem características diferentes do biodiesel. Os óleos vegetais são transformados em biodiesel através de um processo químico (transesterificação) que será detalhado adiante.

Algumas misturas de óleo diesel/óleo vegetal, como 25% de óleo de girassol e 75% diesel e também 50% óleo de soja e 50% solvente de Stoddard (solvente orgânico derivado de parafinas) estudado por Hanna e Ma, (1999), passaram o teste de 200h EMA (*Engine Manufacturers´ Association* dos EUA), porém foram considerados inapropriados para uso a longo prazo. EMA (http://www.truckandenginemanufacturers.org/), que foi mencionada por Hanna e Ma, (1999), é uma organização que representa os interesses dos fabricantes de motores a diesel nos EUA em questões relacionadas a padrões de segurança e à regulamentação ambiental. O teste de 200 horas mencionado foi criado em 1982, como uma ferramenta na pesquisa e desenvolvimento de novos biocombustíveis, com a função de provocar prematuramente problemas relacionados à

redução de durabilidade em motores a diesel utilizando estes novos biocombustíveis, em um espaço de tempo razoável. A aprovação do combustível/mistura no teste de 200 horas não garante que será aceito pela EMA, porque o propósito do teste está mais relacionado à reprovação ou exclusão de misturas e biocombustíveis não apropriados para o uso em motores diesel (Peterson et al., 1995).

O estudo de Demirbas, (2009), mostrou que o biodiesel tem melhores características lubrificantes comparadas ao diesel (e comparado com os óleos vegetais tratados neste tópico), em misturas contendo até 1% de biodiesel (em diesel) a lubrificação pode aumentar em até 30%, sendo, portanto, um combustível muito mais interessante que o uso direto de óleos vegetais.

Internacionalmente, a nomenclatura utilizada para identificar a concentração de biodiesel em suas misturas é conhecida com a nomenclatura BXX, onde XX é a porcentagem em volume de biodiesel na mistura biodiesel/diesel. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com concentrações de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente (Yusuf et al., 2011).

3.3.2 Micro-emulsões

Uma micro-emulsão é definida como sendo "uma dispersão coloidal de microestruturas fluidas oticamente isotrópicas" formada espontaneamente por dois líquidos normalmente imiscíveis (Hanna e Ma, 1999). Para resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, micro-emulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol foram estudadas (Ziejewski et al, 1984; Goering e Fry, 1984 apud Hanna e Ma, 1999) e o desempenho das emulsões foi avaliado; o desempenho a curto prazo do uso de micro-emulsões iônicas e não-iônicas de etanol aquoso em óleo de soja como combustível foram quase tão boas como o diesel, apesar do número de cetano e conteúdo energético mais baixo. Uma explicação para a melhora de desempenho seria que a emulsão melhora a atomização (e, consequentemente, a área superficial disponível para transferência de massa) do fluido combustível. E apesar de terem passado no teste da *EMA*, sem

nenhuma significante piora de desempenho, apresentaram depósitos de carbono na injeção, válvulas e cilindros.

3.3.3 Pirólise

Pirólise, ou craqueamento térmico, é definida como sendo a conversão de uma substância em outra através da adição de calor ou pela adição de calor em conjunto com um catalisador. A substância é aquecida na ausência de ar ou oxigênio e as ligações químicas se rompem para gerar moléculas menores. A química da pirólise é difícil de caracterizar por causa da variedade de caminhos que a reação química pode tomar e a variedade de produtos que podem ser formados da reação. A Figura 2 apresenta os compostos obtidos a partir da decomposição térmica dos óleos vegetais.

Desde a primeira guerra mundial, tem-se pesquisado a pirólise de óleos vegetais na tentativa de obter um produto adequado como combustível. Catalisadores têm sido utilizados em vários estudos, sais metálicos em geral, para obter parafinas e oleofinas similares àquelas presentes no petróleo (Hanna e Ma, 1999). O rendimento de pirólise de alguns óleos vegetais é apresentado na Tabela 3 (Demirbas, 2003). Em um estudo de Pioch et al., (1993) apud Hanna e Ma (1999), óleo de coco e palma foram craqueados com catalisador padrão de petróleo SiO_2/Al_2O_3a 450 °C para produzir gases, líquidos e sólidos com massas molares mais baixas; a fase orgânica condensada foi fracionada para produzir biogasolina e biodiesel. A composição química das frações de diesel era similar ao do combustível de origem fóssil. O processo é simples e eficiente comparado com outros processos de craqueamento. O equipamento necessário para craqueamento térmico e pirólise é caro, para produção em pequena e média escala (Hanna e Ma, 1999).

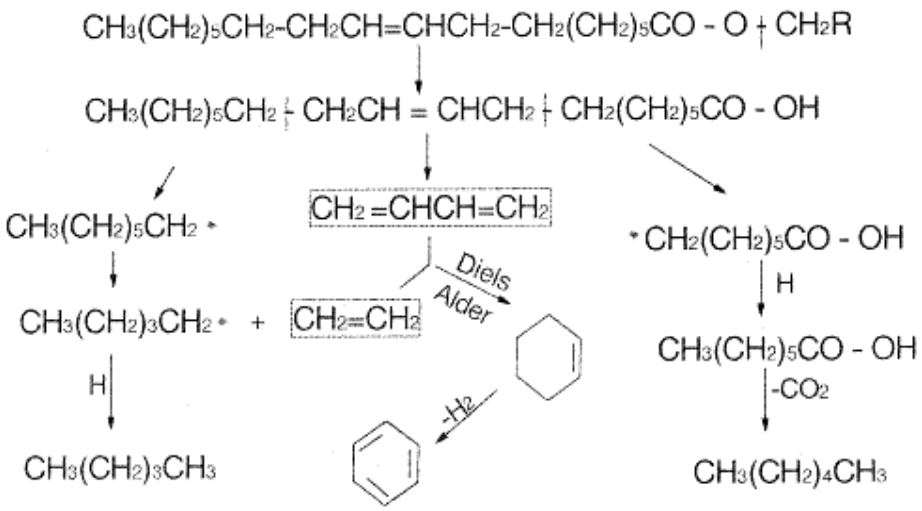


Figura 2 – Mecanismo Da Decomposição térmica dos triacilglicerídeos. Fonte: Hanna e Ma, 1999

Tabela 3 - Rendimento da pirólise de óleos vegetais (em m/m %)

	Óleo de açafrão (alto teor de ácido oléico)	Óleo de Soja (alto teor de ácido linoléico)
Alcanos	40,9	29,9
alcenos	22	24,9
Alcadienos	13	10,9
Ácidos carboxilicos	16,1	9,6
Insaturados	10,1	5,1
Aromáticos	2,2	1,9
Não identificados	12,7	12,6

Fonte: (Demirbas, 2003)

3.3.4 Transesterificação

3.3.4.1 Transesterificação Tradicional (BSTR)

O Processo mais comum de produção de Biodiesel é o da transesterificação de triacilglicerídeos com um álcool de cadeia pequena, como metanol, ou etanol, na presença de um catalisador (Figura 3). O processo consiste, basicamente, em duas etapas. Primeiramente, a reação de

transesterificação ocorre em um reator de tanque agitado batelada (*Batch Stirred Tank Reactor,* BSTR), em seguida, na segunda etapa, a mistura é separada por destilação e por subseqüentes etapas de purificação. Os catalisadores podem ser bases (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio), ácidos (ácido sulfúrico) e enzimas, sendo que a transesterificação alcalina é a mais comum (Ilgen, 2011, Sharma et al., 2011).

O rendimento da reação pode ser maior do que 95%, dependendo de variáveis de processo como temperatura, quantidade de catalisador e excesso de álcool utilizado (Gomez-Castro et al., 2010). A razão estequiométrica para a reação de transesterificação requer 3 mols de álcool para 1 mol de triacilglicerídeos para produzir 3 mols de acilésteres e 1 mol de glicerol (Figura 3). Razões molares mais altas resultam em maior produção de ésteres em menor tempo. Vários estudos na literatura investigam o rendimento da transesterificaçao de óleos vegetais em diferentes (1:3 – 1:40) razões molares de óleo:álcool (Silva, 2006, Demirbas, 2002, Bender, 1999, Saka e Kusdiana, 2001, Ilgen, 2011).

Transesterificação em batelada é um processo simples e, por isto, frequentemente utilizado em escalas industriais (Hanna e Ma, 1999). Muitos estudos sobre o mecanismo de reação e os efeitos dos parâmetros de processo foram publicados na forma de patentes. Peterson et al., (1991) estudaram a transesterificação do óleo de canola em um reator BSTR e com uma razão molar álcool:óleo de 6:1; obtiveram o seu melhor resultado com 60 minutos de reação. Hanna e Ma, 1999, observaram que o rendimento máximo em um sistema em batelada, com razão molar de 6:1 e 0,3% de catalisador foi obtido após 15 minutos. Processos em batelada em geral são lentos, trabalhosos e apresentam baixo rendimento (He et al., 2004).

Devido aos baixos custos, o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio são geralmente utilizados como catalisadores básicos homogêneos (Ilgen, 2011); além disso, o processo de transesterificação por catálise básica é realizado em condições de baixa temperatura e pressão, reduzindo ainda mais os custos operacionais (Son e Kusakabe, 2011). A desvantagem do uso do

catalisador básico é a possível reação de saponificação com os ácidos graxos livres, que consome o catalisador, reduz o rendimento e dificulta a separação posterior. Outro fator que interfere é a presença de água (umidade) na matéria prima, que hidrolisa os triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, produzindo mais ácidos graxos livres e, portanto, favorecendo ainda mais a reação de saponificação (Leung et al., 2010). É importante que o rendimento da reação seja alto para que os padrões da agência nacional de petróleo, gás natural e bicombustíveis (ANP) sejam atendidos, que restringem a presença de tri-, di- e mono- acilglicerídeos, cuja presença em combinação com outros produtos não desejados pode causar baixo desempenho do combustível e problemas no motor como entupimentos, etc. No caso do catalisador ácido, a desvantagem principal é que a taxa de reação fica muito baixa. Além disso, o uso de ambos catalisadores mencionados anteriormente envolve uma inconveniente separação do biodiesel e da glicerina. No caso de se utilizar enzimas como catalisador, a desvantagem principal é o alto custo do catalisador (Gomez-Castro et al., 2010).

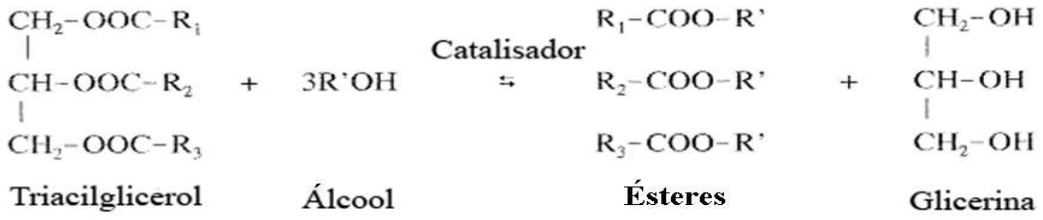


Figura 3 - Processo convencional de transesterificação para produção de biodiesel. Fonte: Hanna e Ma, 1999

Assim, a reação de transesterificação gera dois produtos principais: ésteres (biodiesel) e glicerina. A fase rica em glicerol é bem mais densa que a fase dos ésteres e por isso ela se estabiliza abaixo da fase leve, possibilitando a sua separação. A separação entre as fases pode ser observada em 10 minutos e pode se completar totalmente após várias horas, e em alguns casos, pode ser utilizado uma centrífuga. Tanto o biodiesel como o glicerol se contaminam com catalisador que não reagiu, álcool e óleo. O sabão que pode ser gerado durante o processo também pode contaminar ambas as fases. Apesar de a fase glicerol conter uma porcentagem mais alta de contaminantes, uma quantidade significante de impurezas também se encontra na outra fase (éster). Portanto, o biodiesel cru deve ser purificado antes do uso (Leung et al., 2010).

A reação de transesterificação consiste em três reações consecutivas e reversíveis. Os triacilglicerídeos são convertidos no primeiro passo em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos e finalmente no glicerol, Figura 4 (Hanna e Ma, 1999). Um mol de éster é produzido em cada etapa.

$$1.\ Triacilglicerídeo\ (TG) + R'OH \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Diacilglicerídeo(DG) + R'COOR_1$$

$$2.\ Diacilglicerídeo\ (DG) + R'OH \underset{k_5}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Monoacilglicerídeo\ (MG) + R'COOR_2$$

$$3.\ Monoacilglicerídeo\ (DG) + R'OH \underset{k_6}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} Glicerina\ (GL) + R'COOR_3$$

Figura 4 – Reação de Transesterificação. Fonte: Hanna e Ma, 1999.

Freedman et al., (1986) apud Hanna e Ma, (1999) estudaram a cinética de transesterificação do óleo de soja. As curvas em formato de S dos efeitos do tempo e temperatura, na formação de éster de uma mistura 30:1 de butanol e óleo de soja, indicam que a reação começou em uma taxa baixa, procedeu para uma com taxa mais rápida e depois ficou lenta de novo quando a reação se aproximado fim. Tanto com catálise ácida ou básica, a reação direta obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem para razão de álcool:óleo de 30:1. Para uma razão de 6:1, com o catalisador básico, a reação seguiu uma cinética de segunda ordem, consecutivamente para cada etapa. A reação do óleo de soja com metanol, na razão molar de 1:6, e usando 0,5% de metóxido de sódio a 20-60°C, apresentou uma combinação de reações de segunda ordem (reações consecutivas) e quarta-ordem (reação global). As constantes de taxa de reação (k_1,k_2, k_3,...) para a reação com catalisador básico são bem maiores que as constantes de taxa para a catálise ácida, por isso, observam-se tempos de reação menores na reação com catalisador básico. As constantes de taxa de reação aumentaram com o aumento da quantidade de catalisador utilizado e as energias de ativação variaram entre 8 e 20 kcal/mol.

Normalmente, o biodiesel cru passa por uma etapa de neutralização e um etapa de *stripping* de álcool (ou "esgotamento" de álcool da mistura, termo vindo da operação de destilação) e depois passa por uma etapa de lavagem. Em alguns casos, ácido é adicionado ao biodiesel cru para neutralizar algum resto de catalisador e sabão. O sabão reage com o ácido para formar sais solúveis em água e ácidos graxos livres.

O objetivo da lavagem é de remover restos de catalisador, sabão, sais, álcool residual e glicerol livre do biodiesel cru (Leung et al., 2010). A neutralização antes da etapa de lavagem reduz a quantidade de solvente necessária para a etapa de lavagem e minimiza o potencial de formação de emulsões. Porém um inconveniente da lavagem é que esta etapa do processo gera uma quantidade grande de efluente que tem que ser tratado antes que seja descartado e o biodiesel resultante tem que ser seco para remover umidade residual. Triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerol, água e outros componentes não desejados podem causar danos a motores ou baixo rendimento, por isto uma alta conversão e a etapa de purificação são muito importantes para a qualidade final do biodiesel (Santana et al., 2010).

A etapa de purificação da glicerina consome aproximadamente 80% da demanda energética da planta, seu baixo valor de mercado prejudica o rendimento econômico do processo. Santana et al., (2010) afirmam que há casos sem que os produtores estão incinerando a glicerina para evitar uma oferta excessiva de glicerina no mercado. A Glicerina possui numerosas aplicações em diferentes produtos industriais como hidratantes, sabão, cosméticos, medicamentos e outros produtos a base de glicerina (Wen et al., 2008, Da Silva et al., 2009, Wang et al., 2001). Ao invés de lavar o biodiesel na etapa de purificação, um pós-tratamento do biodiesel com 2% p/p de um adsorvente comercial chamado Magnesol® a 65 °C por 20 minutos sob agitação continua remove eficientemente a água, sabão, glicerina livre e acil-gliceróis não reagidos do biodiesel. Magnesol® é um adsorvente comercial composto principalmente de um silicato de magnésio amorfo sintético (Stamenkovic et al., 2011). Outros adsorventes mais baratos, como cinzas da

casca do arroz, foram também avaliados para a mesma tarefa de purificação do biodiesel (Manique et al., 2011).

Alguns estudos investigam a possibilidade de transformar a glicerina em algo com maior valor agregado. Foi reportado na literatura por Leung et al., (2010), que o glicerol pode ser fermentado para produzir etanol. Kiatkittipong et al., (2011) estudou a eterificação da glicerina com o álcool *terc*-butil, utlizando o catalisador comercial Amberlyst 15® utilizando destilação reativa (DR) para produzir mono-, di-, e tri- *terc*-éter de glicerina; segundo os autores, este éter é tão útil como combustível diesel devido às suas boas propriedades de mistura e energética, e devido à presença de oxigênio na estrutura, é possível que as emissões de monóxido de carbono e material particulado sejam reduzidas. Em outro estudo, Long et al., (2011) aplicaram a catálise heterogênea (silicato de sódio) na metanólise do óleo de mamona; após a reação de transesterificação o catalisador foi recuperado e utilizado na catálise da reação da conversão da glicerina em ácido lático.

No caso da matéria-prima conter uma quantidade elevada de ácidos graxos livres (AGL ou *free fatty acids (FFAs)* em inglês) e a transesterificação com catálise básica seja o método escolhido para fabricação de biodiesel, é necessário um pré-tratamento para reduzir os ácidos graxos livres para níveis baixos afim de, como mencionado anteriormente, evitar a formação de sabão e desperdício de catalisador. Matérias-primas com alto teor de AGL incluem resíduos de frituras e óleos vegetais com alta acidez (normalmente óleos não comestíveis). Gerpen, 2005, reportou que uma análise da utilização de óleos crus e refinados como matéria-prima na produção do biodiesel indicou uma redução no rendimento do processo de 93-98% para o óleo refinado para 67-86% para óleo cru, isto foi atribuído em larga escala à presença de 6,66% de ácidos graxos livres no óleo cru, apesar de fosfolipídios também serem apontados com uma fonte de desativação do catalisador.

Vários métodos foram propostos para reduzir o teor de ácidos graxos livres dos óleos vegetais, incluindo destilação com vapor (Mittelbach e Koncar, 1998), extração com álcool (Turkay e Civelekoglu, 1991) e transesterificação por catálise ácida (Zhang et al., 2008). A destilação a vapor, para reduzir o teor de ácidos graxos livres, precisa de altas temperaturas e não tem boa eficiência. Devido à baixa solubilidade de ácidos graxos livres no álcool, a extração necessita de grandes quantidades de solvente e o processo é complexo. Comparando estes dois últimos processos, a transesterificação com catálise acida (ácido sulfúrico, frequentemente) faz melhor uso dos ácidos graxos livres do óleo transformando-os em biodiesel e é o pré-tratamento mais comum. O catalisador ácido converte os ácidos graxos livres em biodiesel através da reação de esterificação, na qual um álcool reage com ácido graxo livre formando um acilester e água Figura 5. A reação é reversível e, portanto, atinge o seu equilíbrio mais rapidamente e pode deslocar o seu equilíbrio mais favoravelmente em direção do produto utilizando um excesso de reagente (Silva, 2006).

Esterificação

$$R^4COOH + CH_3OH \longleftrightarrow R^4COOCH_3 + H_2O$$

ácido graxo livre — Biodiesel

Figura 5 – Reação de Esterificação. Fonte: Gomez-Castro et al., 2010.

O catalisador ácido pode ser homogêneo ou sólido (heterogêneo). As vantagens da catálise ácida sólida comparada com a homogênea é que simplifica a separação, menor corrosão, toxicidade e problemas ambientais, porém a taxa de reação é mais lenta, devido provavelmente a maiores limitações de transferência de massa no sistema trifásico (Turkay e Civelekoglu, 1991, Leung et al., 2010). Em um estudo de Sharma et al., (2011) foi citado também que estes catalisadores heterogêneos requerem condições de processo de alta temperatura e pressão, que traduz em alto custo operacional; além disso o catalisador vai perdendo uma parte de sua atividade com o uso. Stamenkovic et al., (2011) também argumentam que ainda não existe nenhum processo industrial de etanólise baseado na catalise básica heterogênea. Os ácidos graxos livres são convertidos pela esterificação ácida direta, mas a água precisa ser removida. Se a acidez da matéria-prima é alta,

um pré-tratamento em uma etapa talvez não seja suficiente para reduzir os ácidos graxos livres eficientemente devido à alta quantidade de água produzida na reação catalítica. Neste caso, uma mistura de álcool e acido sulfúrico pode ser adicionada ao óleo 3 vezes. O tempo necessário para este pré-tratamento é de 2h e a água tem que ser removida em um funil de separação antes de re-adicionar a mistura na matéria prima para uma nova esterificação. Os pesquisadores (Jeromim et al., 1990; Simone et al., 2008; Duan et al., 2008; Oktar et al., 2008 apud Leung et al., 2011) reduziram a porcentagem de ácidos graxos livres utilizando resinas de troca iônica ácida em uma coluna empacotada. Existem potentes resinas de troca iônicas ácidas comerciais que podem ser utilizadas para a esterificação dos ácidos graxos livres em óleos residuais de cozinha, porém a perda de atividade catalítica é um problema (Leung et al., 2011).

Uma abordagem alternativa para reduzir o teor de ácidos graxos livres é utilizar iodo como catalisador ácido; a grande vantagem é que este catalisador pode ser reciclado depois da esterificação. Li et al., (2011) verificaram que sob condições ótimas, 1,3% em peso de iodo/óleo, temperatura de reação de 80 °C, razão metanol/óleo de 1,75/1, tempo de reação 3h, foi possível reduzir o teor de ácidos graxos livres para <2 %.

Outro novo método de pré-tratamento é adicionar glicerol à matéria-prima ácida e aquecer a mistura até uma temperatura de 200 °C, normalmente com um catalisador como cloreto de zinco. O glicerol vai reagir com os ácidos graxos livres formando mono e diacilglicerideos. Portanto, o teor de ácidos graxos livres vai ser baixo o suficiente para utilizar a tradicional rota de transesterificação por catálise básica. A vantagem é que não é necessário uso de álcool na etapa de pré-tratamento e a água formada na reação pode ser evaporada imediatamente da mistura. As desvantagens deste método é que são necessárias altas temperaturas e o taxa de reação é lenta (Leung et al., 2011).

Karavalakis et al., (2011) investigaram o uso de um novo catalisador homogêneo à base de uma amina, que pode viabilizar a produção de biodiesel a preços competitivos. Neste estudo, para a

transesterificação de óleo residual de cozinha e óleo semi-refinado de algodão, foi utilizado a tetrametilguanidina (TMG), um catalisador forte básico, a fim de investigar a sua eficiência. Os resultados mostraram que, após 1,5 horas de reação, uma razão molar de óleo:álcool de 1:12 e 3% em peso de catalisador produziu o melhor rendimento de reação e permitiu uma separação eficiente entre as fases éster e glicerol. A formação de sabão não foi observada e a acidez do produto decresceu com o aumento da quantidade de catalisador. Isto foi devido às reações secundárias dos ácidos graxos livres do óleo com o catalisador à base de amina, formando amidas de ácidos graxos com baixa acidez e sais orgânicos de tetrametilguanidina. A transesterificação com o óleo semi-refinado de algodão foi mais eficiente. Porém, um problema é que este processo precisa de etapas de destilação para remover e reciclar o catalisador em excesso.

3.3.4.2 Transesterificação com fluidos supercríticos

Em condições supercríticas, fluidos exibem simultaneamente algumas propriedades de líquidos e gases. Pequenas mudanças de pressão e temperatura próximas ao ponto crítico resultam em diferenças grandes em densidade, o que, consequentemente, influencia a solubilidade da mistura. Por exemplo, na Figura 6, a isoterma crítica do metanol, uma pequena mudança (1,2%) na pressão pode causar mudanças de aproximadamente 70% na densidade. Outras propriedades termodinâmicas, de transporte e dielétricas do metanol apresentam anomalias no ponto supercrítico e em condições próximas. Metanol supercrítico pode formar uma fase (fluida) com óleo devido a uma redução na sua constante dielétrica e ao aumento da sua densidade nas condições supercríticas, se tornando, então, um excelente solvente reagindo livremente sem o auxílio de um catalisador (Biktashev et al., 2011).

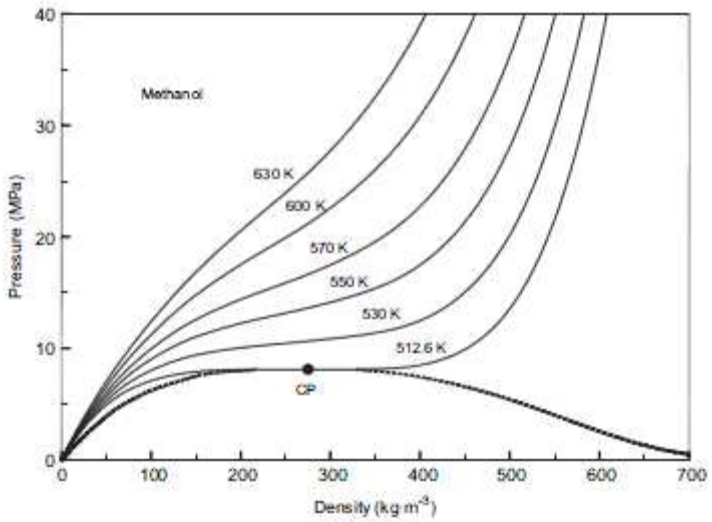


Figura 6 – Diagrama Pressão-Densidade-Temperatura do metanol em condições próximas a supercrítica, onde: CP = Ponto crítico e a linha pontilhada é onde coexiste liquido é gás. Fonte: Biktashev et al., (2011).

A produção do biodiesel pode, então, ser realizada por transesterificação sem a necessidade de catalisador, de maneira eficiente e ainda reduzindo o número de unidades de separação necessárias pelo processo de transesterificação de triacilglicerídeos de óleos vegetais com metanol supercrítico, a 350 °C e 20-50 MPa. A Figura 7 mostra as reações envolvidas na obtenção do biodiesel em condições supercríticas, onde R^1, R^2, R^3 e R^4 são longas cadeias de carbono, os ácidos graxos (Gomez-Castro et al., 2010). Com o avanço da reação, triacilglicerídeos são convertidos primeiramente em diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos e depois em ácidos graxos. No esquema simplificado das reações, pode-se observar que, apesar da reação de hidrólise produzir ácidos graxos livres, a presença dos mesmos já na alimentação do reator de esterificação não produz reações indesejadas (de saponificação). Além disso, foi mostrado que a presença de água/umidade na matéria prima não afeta o rendimento da reação, como ocorre no processo catalítico. Portanto, é um processo mais eficiente, com melhor seletividade, comparado com o processo convencional (catalítico), devido justamente a não ocorrência da reação de saponificação. Porém, o consumo energético é maior, que é repassado para o preço final do biodiesel produzido por esta rota.

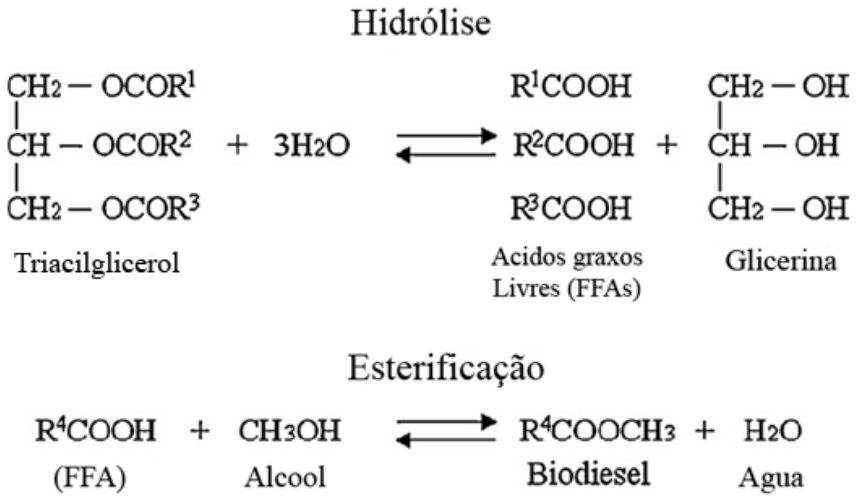


Figura 7 – Reações para produção de biodiesel com metanol supercrítico. Fonte: Gomez-Castro et al., (2010).

Em 2001, Saka e Kusdiana estudaram a transesterificação óleo de canola sem catalisador, com metanol em condições supercríticas, em um experimento em um reator batelada pré-aquecido a 350 e 400 °C, a pressões de 45-65 MPa e razões molares de óleo de canola e metanol de 1:42. Este estudo mostrou que em apenas 240s nas dadas condições foi suficiente para converter o óleo de canola em ésteres metílicos, com uma conversão maior comparado com método comum com catalisador básico. Além disso, o procedimento de purificação é mais simples. Para reduzir a severidade das condições reacionais, outro processo, em dois passos, foi mencionado por Gomez-castro et al., (2010); neste os triacilglicerídeos são primeiro tratados com água para remover ácidos graxos e glicerol, os ácidos graxos então reagem com metanol em condições de processo mais moderadas, 270 °C e 7 MPa, para obter Biodiesel e água.

Em um estudo de 2010, os pesquisadores Tan et al., (2010) produziram metil ésteres por transesterificação dos triacilglicerídeos pelo metil acetato supercrítico (*Supercritical Methyl Acetate, SCMA*). Neste processo não-catalitico supercrítico o tri-acetato glicerol (TAG) é produzido aoinvés do glicerol, que é um aditivo para o próprio biodiesel com maior valor comercial que o glicerol. Além disso, as propriedades do biodiesel produzido por este método

(*SCMA*) são superiores comparadas com as do biodiesel produzido pela rota convencional (metanol com catalisador básico).

Galia et al., (2011) estudaram os efeitos do dióxido de carbono supercrítico na metanólise do óleo de colza catalisada por um ácido heterogêneo em um reator batelada a 100-140 °C e 10-46 MPA. Ao adicionar o dióxido de carbono supercrítico observou-se uma alteração significante na cinética da reação; na pressão mais baixa estudada, a reação ocorreu quase duas vezes mais rápida quando comparada com a reação sem a presença do CO_2 supercrítico.

Outra caminho para melhorar a solubilidade do álcool no óleo através do uso de co-solventes ou co-solventes em condições supercríticas. Li et al., (2011) estudaram a influência do co-solvente diclorometano na transesterificação do óleo de soja com metanol não-supercrítico. Pode-se observar um aumento máximo de 15% no rendimento da reação com 4% p/p de diclorometano. Trentin et al., (2011) estudaram a influência do co-solvente dióxido de carbono na transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico, onde obteve-se também um aumento marginal de eficiência da reação de transesterificação.

3.3.4.3 Transesterificação com reatores de membranas

Outro caminho que pode ser tomado é através da introdução de um reator de membrana para a transesterificação de um óleo vegetal e o uso posterior de membrana separativa no processo de refino do biodiesel cru, o que reduz significativamente as dificuldades relacionadas à produção e purificação comparadas com o processo convencional. Além disto, mantém os tempos de reação baixos, temperatura de reação baixa, alta conversão, boa seletividade e simplicidade (Atadashi et al., 2010).

3.3.4.4 Transesterificação assistida por microondas, radiofreqüência e ultrasom

Alguns estudos na literatura mostram que o rendimento e o tempo de reação variam bastante quando se substitui sistemas de aquecimento convencionais por fontes de aquecimento dielétrico, como microondas ou radiofreqüência. A transesterificação assistida por microondas é um tópico de pesquisa atual e há poucos estudos que tratam deste assunto (Kumar et al., 2011).

As Microondas são radiações eletromagnéticas, compostas por um campo magnético e um campo elétrico. O campo magnético é responsável por um fenômeno chamado de aquecimento dielétrico. Muitas moléculas (como água, alcoóis, gorduras, etc.) têm um dipolo elétrico e, portanto, elas giram constantemente tentando se alinhar com o campo elétrico alternado das microondas. Isto resulta em fricção molecular e colisões, causando intenso aquecimento localizado e consequentemente acelerando reações químicas e resultando em altos rendimentos em menores espaços de tempo (Kumar et al., 2011).

Kumar et al., (2011) estudaram a transesterificação do óleo de semente de *Pongamia pinnata* (árvore comum na Índia) assistida por microondas ao invés das fontes de calor tradicionais. Os experimentos foram realizados utilizando o metanol como álcool e dois catalisadores álcali, Hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), razões molares de álcool:óleo de 6:1 e temperatura de reação de 60 °C. O efeito da concentração de catalisador e tempo de reação no rendimento da reação e na qualidade do biodiesel foi avaliado. Os resultados sugerem que 0,5% NaOH e 1% KOH são as concentrações ótimas para a produção de biodiesel a partir do óleo da semente de *Pongamia pinnata* sob aquecimento de microondas. Houve uma redução significante no tempo de reação (de 3h para 5-10 mins) para a transesterificação aquecida por microondas comparado com a reação com aquecimento convencional (Kumar et al., 2011).

HSIAO et al., (2011) estudaram a transesterificação do óleo de soja, com um catalisador heterogêneo básico (*nanopowder* de oxido de cálcio ou *nano-CaO*), assistida de irradiação de

microondas. É importante relembrar que as vantagens dos catalisadores heterogêneos são: não-corrosivos, reutilizáveis, possuem maior tolerância aos ácidos graxos livres e à água e são mais fáceis de serem purificados do produto. Os resultados deste estudo mostram que o *nano-CaO* (comparado com o simples pó de CaO) melhora a eficiência na produção de biodiesel do óleo de soja significativamente, e também há um aumento de eficiência quando a reação é assistida por irradiação de microondas comparado com os métodos tradicionais de aquecimento. Para 60 minutos de reação de transesterificação, as condições ótimas de reação foram: razão molar metanol/óleo de 7:1, concentração de catalisador 3% em peso e temperatura de reação à 60 °C, atingindo a conversão de 96,6%. O biodiesel produzido estava de acordo com as especificações da EN-14214 (HSIAO et al., 2011).

Prafulla et al., (2011) estudaram o efeito da irradiação de microondas na extração e transesterificação *in-situ* da biomassa de algas. A metodologia de superfícies de resposta (RSM) foi utilizada para analisar a influência das variáveis de processo (razão massa alga / volume etanol, concentração de catalisador e tempo de reação) na conversão de ésteres. As condições ótimas foram: razão alga:óleo de 1:12, concentração de catalisador de 2% massa e tempo de reação de 4 minutos.

Outros trabalhos aplicando irradiação de microondas à produção de ésteres de óleos de açafrão, soja e óleo residual foram apresentados por (KOBERG et al., 2011), (DUZ et al., 2011), (Suppalakpanya et al., 2010).

Aquecimento por irradiação do rádio freqüência (RF) é outra tecnologia de aquecimento dielétrico que tem um mecanismo de aquecimento similar ao aquecimento com microondas. Porém, comparando ambos, os sistemas de aquecimento de RF são mais simples de configurar, tem uma maior eficiência na conversão de eletricidade em força eletromagnética e maior penetração das ondas de RF em diversos materiais. Portanto, são mais viáveis a serem utilizados em reatores de escala comercial. Liu et al., (2011) obtiveram uma conversão de 97,3% com

aquecimento de RF em 3 minutos de reação, concentração de NaOH de 1% e razão molar álcool/óleo de 9:1 utilizando a metodologia de superfícies de resposta para otimizar as varáveis de processo.

Outra técnica utilizada para aumentar a eficiência da reação de transesterificação é a irradiação com **ultrasom**, que influencia o sistema reacional emulsificando a mistura de reagentes, óleo e álcool. Biktashev et al., (2011) estudaram a transesterificação dos óleos de palma e colza em metanol e etanol supercríticos, com o pré-tratamento ultra-sônico das matérias-primas. O efeito do tratamento ultra-sônico provocou um aumento considerável do rendimento da reação nas temperaturas inferiores estudadas (300-350 °C) e foi diminuindo ao se aproximar de 623 K. Produzindo biodiesel em um regime contínuo a partir do óleo de palma, foi mostrado que o rendimento da transesterificação com etanol supercrítico (96% w/w) é superior à do metanol supercrítico (100% w/w), tanto com ou sem o pré-tratamento ultra-sônico incorporado ao processo contínuo (Biktashev et al., 2011). Outros trabalhos aplicando irradiação de ultrasom à produção de ésteres de óleos de Tungue e Soja foram apresentados em 2011 por Van Manh et al., (2011) e Riva et al., (2011), respectivamente.

3.3.4.5 Transesterificação com destilação reativa

Destilação Reativa (DR) é uma técnica de implementação simultânea de reações químicas e destilação em uma coluna em contracorrente. “Este tipo de processo tem como uma das vantagens a redução de custos capitais, porque duas etapas de processo são realizadas em uma única unidade, isto resulta em menores custos com bombas, tubulações, instrumentação e integração térmica” (Da Silva, 2010). Quando a reação é exotérmica, o calor da reação é utilizado pela operação de separação, reduzindo assim a carga energética necessária no refervedor (Gomez-Castro et al., 2010).

A etapa de separação também ajuda a remover calor da reação, reduzindo a necessidade de resfriar a zona de reação. Miranda-Galindo et al., (2010) afirmam que em todos os casos nos quais destilação reativa foi utilizada, o custo variável e a demanda energética foram reduzidos em 20% ou mais quando comparados com o processo convencional de reator seguido de coluna de destilação. Em algumas aplicações, particularmente quando reações reversíveis limitam a conversão, a destilação reativa pode ser aplicada para remover os produtos da "zona de reação" deslocando o equilíbrio em direção à formação de maior quantidade de produto, assim melhorando a conversão e seletividade. Também, pode ser aplicado quando, reações são utilizadas para superar problemas de separação causados por azeótropos. Algumas aplicações da destilação reativa se encontram na produção do metil terc-butil éter (MTBE), etilterc-butil éter (ETBE), terc-amil metil éter (TAME), metil acetato, etil acetato e butil acetato (He et al., 2004).

A operação do processo de destilação reativa é complicada, segundo He et al., (2004), e sua performance é influenciada por diversos parâmetros incluindo tamanho das secções de reação e de separação, taxa de refluxo, taxa de alimentação e posição dos pratos. O processo de destilação reativa pode ser realizado tanto em colunas empacotadas ou em colunas de pratos, porém, colunas de pratos são recomendadas para sistemas homogêneos, devido a um maior *holdup* e ao maior tempo de residência associado. Para reações que não são severamente limitadas em relação a restrições de equilíbrio, a taxa de reação inicial é alta, mais decresce abruptamente quando a composição e temperatura se aproximam da de equilíbrio. Para estes casos, um pré-reator deve ser utilizado à montante da coluna de destilação reativa, para lidar com uma parcela substancial das reações químicas envolvidas, o que aumenta a eficiência do processo como um todo (He et al., 2004).

Tabela 4 - Temperatura de ebulição componentes envolvidos na produção de biodiesel.

Componente	Ponto de bolha
Metil éster de óleo de colza	369 °C
Metil éster de óleo de canola	338 °C
Metanol	64,7 °C
Glicerol	290 °C

Fonte: He et al., 2004

Existe uma grande diferença entre os pontos de bolha do álcool (metanol e etanol), dos óleos vegetais e dos ésteres produzidos na reação de transesterificação, como visto na Tabela 4. Durante a operação, a maior parte do álcool fica na fase vapor enquanto que a conversão do óleo em ésteres ocorre na fase líquida.

Ao invés de operar a coluna com reciclo é possível também desconectar sua ligação entre topo e pré-reator na entrada do pré-reator e retirar este fluxo completamente da coluna para um vaso. Escolheu-se trabalhar desta maneira, sem reciclo, porque na operação em batelada deseja-se limitar a quantidade de álcool re-alimentada na coluna após um determinado tempo. No fundo da coluna, mais vapor de álcool é continuamente gerado pelo refervedor ao passo que a fase líquida vai se acumulando no prato de fundo e no balão de vidro do refervedor, resultando em um fluxo em contracorrente entre a fase vapor ascendente e a fase líquida descendente. A mistura resultante fica acumulada no fundo onde pode ser bombeada para o decantador para separação gravitacional entre a fase rica em ésteres e a fase rica em glicerina. Variáveis de processo como razão de reciclo, razão de refluxo, modo de operação da coluna (start, destilação, reciclo total, refluxo total, desligada), temperaturas máximas permitidas no topo e fundo podem ser manipuladas no controlador da coluna e as variáveis que podem ser monitoradas são temperaturas na zona de alimentação, topo e fundo da coluna.

He et al., (2004) utilizaram a destilação reativa para produção de biodiesel do óleo de canola e metanol usando KOH como catalisador. Altas conversões foram obtidas com um decréscimo no tempo de produção e excesso de álcool. Reduzir excesso de álcool é desejável, pois reduz a necessidade de recuperação do álcool na etapa de separação e, portanto, diminui os custos com equipamentos e operacionais.

Uma redução maior ainda na demanda energética do processo é possível através do acoplamento térmico de uma seqüência de colunas de destilação, pois isto permite que fluxos interconectados de vapor e líquido entre as duas colunas troquem calor entre si, aumentando à eficiência térmica

de ambas as colunas e permitindo que o refervedor ou condensador ou ambos sejam eliminados de uma das colunas. Em 2011, Nguyen e Demirel mostraram em seu estudo que em uma seqüência de colunas termicamente acopladas houve uma redução da demanda energética em 13% na coluna de destilação reativa e 50% na subseqüente coluna de recuperação de metanol. Outro estudo que trata da otimização de sistemas de destilação reativa termicamente acoplada foi realizado por Miranda-Galindo et al., (2011).

3.5 Variáveis de processo

O processo de transesterificação é influenciado por algumas condições de reação como: tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, razão molar álcool:óleo, tempo e temperatura de reação, além da pureza dos reagentes.

3.5.1 Tipo do álcool

Alcoóis que podem ser utilizados no processo de transesterificação incluem metanol, etanol, propanol e butanol. O metanol e o etanol são os mais usados frequentemente, especialmente o metanol, por ser mais barato e ter melhores propriedades físico-químicas (Leung et al., 2011). O metanol também reage mais rapidamente com os triacilglicerídeos e o catalisador básico se dissolve mais facilmente nele, porém, devido ao seu ponto de bolha baixo e da presença dos seus vapores que são incolores e inodoros, há risco da formação de uma mistura inflamável com o ar, além de ser extremamente tóxico, segundo Hanna e Ma, 1999.

Em geral, as propriedades físicas, químicas e o desempenho dos etil ésteres são comparáveis com as dos metil ésteres. Ambos possuem praticamente o mesmo conteúdo energético, a viscosidade do etiléster é ligeiramente superior, enquanto que o ponto de nevoa e de fluidez é ligeiramente mais baixo comparado com o metil éster. Teste em motores (Dermibas, 2003) mostraram que metil ésteres produzem ligeiramente mais torque que etil ésteres. Algumas vantagens dos etil-

ésteres são: menor opacidade dos gases de exaustão, menores temperaturas de exaustão e menor ponto de fluidez.

3.5.2 Tipo e quantidade de catalisador

Como mencionado anteriormente, existem três tipos de catalisadores utilizados para produção de biodiesel: álcalis, ácidos e enzimas. A escolha do tipo do catalisador vai ser diretamente influenciada pelo tipo de matéria prima que se tem disponível. Se a matéria prima for um óleo comestível com baixo teor de FFAs, a catálise básica será a melhor escolha, caso contrário, para óleo não comestível com alto teor de FFAs, o catalisador escolhido deverá ser o ácido pela sua capacidade de esterificar os ácidos graxos livres em biodiesel e não formar sabão. De maneira sucinta, suas características: a catálise enzimática pode evitar a formação de sabão e o processo de purificação do produto é mais simples, porém a desvantagem é que o custo é maior e o tempo de reação também. A catálise básica tem a vantagem de baixos custos dos catalisadores, baixo tempo de reação, alta conversão e condições de processo amenas, que traduz em menor custo energético do processo, porém a desvantagem é que é mais sensível à presença de água e ácidos graxos livres (Leung et al., 2011).

A quantidade de catalisador influi diretamente na cinética da reação (Hanna e Ma, 1999), consequentemente, ao aumentar a concentração de catalisador, a conversão dos triacilglicerídeos (o rendimento da reação) aumenta. Isto porque uma quantidade insuficiente de catalisador resulta em uma conversão incompleta dos triacilglicerídeos sem ésteres. De maneira geral, o rendimento atinge um valor ótimo quando a concentração catalisador (NaOH) atinge 1,5%, e decresce ligeiramente se a concentração continuar aumentando (Leung et al., 2011).

3.5.3 Razão molar óleo:álcool

Um dos fatores principais que afetam o rendimento da reação de transesterificação é a razão molar de álcool para triacilglicerídeos. Estequiometricamente, a reação de transesterificação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacilglicerol para produzir 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol como visualizado anteriormente na (Figura 3). Um excesso de álcool é utilizado para garantir que os triacilglicerídeos sejam completamente convertidos em ésteres, uma razão óleo:álcool maior que a estequiométrica resulta em uma maior conversão de ésteres em menor tempo (Leung et al., 2011). Este comportamento de um sistema de equilíbrio é descrito pelo princípio de *Le Chatelier*, se um equilíbrio dinâmico é perturbado, a posição do equilíbrio muda para parcialmente reverter à perturbação, então adicionando um excesso de um dos reagentes o equilíbrio vai procurar reverter esta mudança deslocando o equilíbrio para uma maior produção de produto.

O rendimento da reação aumenta com razões molares acima de 3 até certo ponto, que é considerado a razão óleo:álcool ótima. Aumentar esta razão molar além deste ponto, não melhora o rendimento e implica somente em um maior custo de recuperação do álcool. Esta razão molar ótima está associada com o tipo de catalisador que está sendo utilizado, frequentemente esta razão é de 6:1, quando a catálise alcalina está sendo estudada. No caso de óleos com alto teor de ácidos graxos livres, como por exemplo, óleos residuais de frituras, quando a produção de biodiesel é feita com o uso de catalisadores ácidos, razões molares de 15:1 são comuns (Leung et al., 2011). O uso de razões molares tão elevadas como a de 42:1 foi reportado por Saka e Kusdiana, (2001), para transesterificação com metanol supercrítico.

3.5.4 Tempo de reação

A taxa de conversão de ésteres aumenta com o tempo de reação. No começo, a reação é lenta devido à dispersão dos reagentes na mistura; depois de certo tempo, a reação avança rapidamente, em geral com 3 minutos de reação o rendimento atinge o seu máximo e se mantêm

relativamente inalterado com o aumento do tempo de reação. O Excesso de tempo de reação causa uma diminuição do rendimento devido à reação inversa de transesterificação (Leung et al., 2011).

3.5.5 Temperatura de reação

Alta temperatura de reação pode diminuir a viscosidade do óleo e resulta em uma taxa de reação maior, e menor tempo de reação. Leung e Guo, (2006) e Eevera et al., (2009) verificaram que se a temperatura de reação aumentar além de uma temperatura ótima, o rendimento da reação de transesterificação diminui, porque temperaturas mais altas de reação aceleram a reação de saponificação dos triacilglicerídeos. A temperatura de reação também tem que ser menor que o ponto de bolha do álcool, para garantir que não ocorra perda desde reagente por vaporização (no caso do uso em um pré-reator, em um processo não-intensificado). Dependendo do óleo utilizado, a temperatura ótima de reação varia entre 50 °C e 60 °C (Leung et al., 2010).

3.6 Conclusão

Pode-se concluir pelo que foi visto da revisão de literatura que atualmente busca-se viabilizar a produção de biodiesel através de diversas rotas e diversos tipos de sistemas de reação para torná-lo competitivo com o diesel. Pretende-se neste trabalho dar mais um passo no desenvolvimento da produção de biodiesel em um reator de destilação reativa.

4. Materiais e métodos

4.1 Materiais

Os experimentos realizados para a produção de biodiesel utilizou óleo de soja e óleo de milho refinados da marca Liza (Cargill Agrícola S.A., Brasil). O álcool etílico absoluto utilizado na lavagem e estabilização da temperatura da coluna foi da marca Biocloro® (Biocloro Comércio e Ind. Ltda., Brasil), já o álcool etílico absoluto utilizado na preparação da carga de alimentação

foi da marca ECIBRA® (grau A.C.S. da CETUS Ltda., Brasil). O catalisador Hidróxido de sódio (PA), de pureza 95-100% utilizado foi da marca NUCLEAR (CAQ Ltda., Brasil). A amostra de biodiesel é diluída para análise em Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC (99.8%) da TEDIA COMPANY INC. (OH, EUA), e as impurezas inorgânicas são removidas através de filtros com membranas de PFTE (Politetrafluoretileno) com poros de 45 μm da MACHEREY-NAGEL GmbH, Alemanha. Os Padrões para identificação do TG, DG, MG, EE foram supridos pela da Sigma-Aldrich (St. Luis, MO, EUA).

4.2 Equipamentos

Para realizar os experimentos utilizou-se uma Bomba peristáltica ColeParmer™ MASTERFLEX, com tubulação MASTERFLEX L/s 16, um agitador mecânico RW20DMZ IKA Labortechnik, uma Coluna de Destilação Reativa (DR) de pratos da FISHER® LABODEST® Distillation Unit, Waldbüttelbrunn-Germany (Figuras 8 e 9). A coluna de DR de pratos perfurados é do tipo *Oldershaw*, com 10 pratos, toda feita de vidro de borosilicato, isolada termicamente com uma jaqueta a vácuo banhada em prata. Os pratos da coluna possuem um diâmetro de 30 mm, a altura do vertedor é de 2,8 mm e a distância entre cada prato é de 30 mm. Os pratos 2, 3 e 4 (de cima para baixo) estão todos equipados com duas entradas cada, uma para alimentação e a outra para um termopar. A jaqueta a vácuo garante um isolamento com uma resistência térmica elevada e a camada de prata garante um bom isolamento do calor em forma de radiação, fazendo com que as condições da coluna sejam próximas à adiabática. O fundo da coluna é um composto de um balão de vidro conectado a uma manta aquecedora atuando como o refervedor.

O mecanismo de funcionamento de uma coluna de pratos perfurados do tipo *Oldershaw* é fundamentado em que certa quantidade de líquido está sempre presente em cada prato e que o vapor ascendente é forçado a passar através deste líquido. A fase líquida flui para cada prato inferior através de um tubo que conecta cada prato (*downcomer*). Os orifícios por onde o vapor

passa e entre em contato com a fase líquida ficam distribuídos em um padrão circular caso o *downcomer* esteja situado no meio do prato (Awaja e Pavel, 2006).

Para análise do produto, um sistema de cromatografia HPLC (*High Performance Liquid Chromatography,* ou Cromatografia Líquida de Alta Performance, em português) consiste em uma bomba (cuja função é circular o eluente junto com a amostra através da coluna) modelo 515 da Waters (Milford, EUA), um forno que mantém uma coluna Phenomenex® Phenogel (5µ / 100 Ångström) a uma temperatura de 40 °C, controlado por um módulo também da Walters. A amostra é detectada por um detector diferencial refratômetro (Modelo 2410, Walters, Milford, USA).

4.3 Métodos desenvolvidos

4.3.1 Procedimento experimental para produção de Biodiesel

Figuras 8 e 9 mostram os aspectos fundamentais de um sistema de destilação reativa aplicada à produção de biodiesel. A alimentação, composta de uma corrente de óleo e outra de álcool/catalisador, são introduzidas no pré-reator, que é um misturador estático onde inicialmente ocorre grande parte das reações químicas. Da saída do pré-reator a mistura segue caminho para a coluna de DR, que ao entrar em contato com o vapor de álcool se dá inicio a intensificação da separação/reação, a fase líquida alimentada flui para os pratos inferiores enquanto que a fase vapor gerada da alimentação entra em contato com a fase líquida do prato superior. O condensador no topo da coluna (Figura 8) é feito de vidro, onde um fluxo de água (fluido refrigerante) percorre o interior de uma bobina de vidro (cuja superfície externa está em contato com os vapores ascendentes) e também através de uma jaqueta de vidro que envolve o condensador, resfriando e liquefazendo o vapor ascendente, que retorna para a coluna ou é realimentado dependendo das taxas de refluxo e reciclo, respectivamente, que são controladas por uma válvula solenóide cuja configuração é feita na unidade de controle de destilação FISHER®.

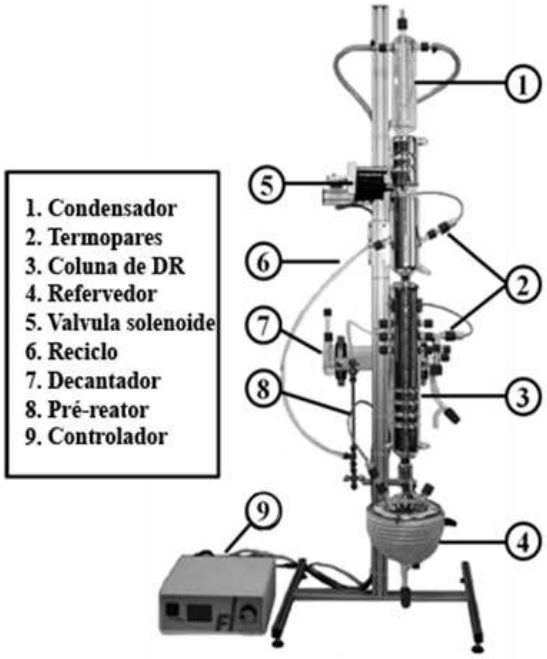


Figura 8 - Sistema de destilação reativa. Fonte: (FISHER®)

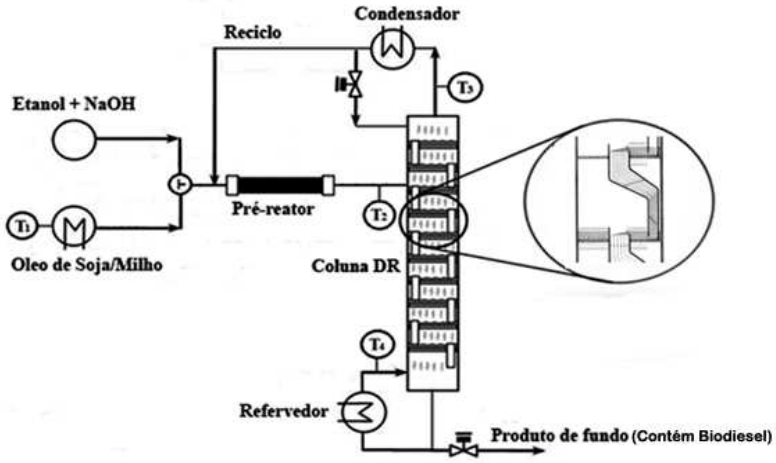


Figura 9 – Fluxograma do sistema de destilação reativa. Fonte: (FISHER®)

Cada prato presente na zona reativa da coluna funciona como um “mini-reator”; cada um desses contém álcool em uma concentração muito maior que a da alimentação (He et al., 2004), já que

todo o vapor ascendente rico em álcool é forçado a entrar em contato com a fase liquida descendente, resultando em uma alta razão molar álcool:óleo e, portanto, em uma alta taxa de reação. Na Figura 10, tem-se uma apresentação mais exata e real das características internas da coluna, o vertedor está situado no centro do prato, e, ao contrário do que esta sendo mostrado na figura, está virado para o lado esquerdo do *downcomer*, que como foi dito, permite o fluxo da fase fluida para o prato inferior. Cada prato possui 80 perfurações com o diâmetro de 0,9 mm cada. Observa-se, também, na Figura 10 que a secção do prato logo inferior ao *downcomer* não possui buracos, isto assegura que o vapor ascendente não percorra um caminho preferencial subindo pelo *downcomer* sem participar da transferência de massa com a fase líquida.

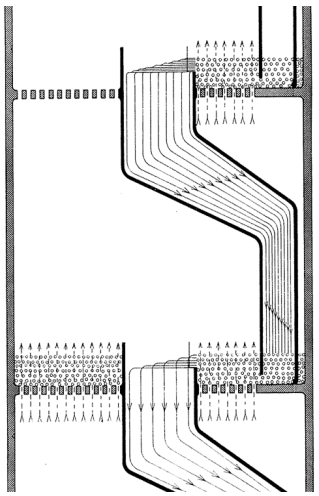


Figura 10 - Posição do vertedor nos pratos da coluna de destilação reativa Fonte: (FISHER®)

"A combinação de reação e destilação só é possível se as condições de ambas as operações unitárias puderem ser combinadas. Isto significa que as reações têm que apresentar dados de conversão razoáveis em níveis de pressões e temperatura que são compatíveis com as condições de destilação" (Perry (1997), Luyben (2008) e Tuchlenski et al., (2001) apud Da Silva et al., 2010).

Inicialmente, a coluna de destilação reativa foi lavada com álcool absoluto Biocloro® (200 ml de etanol 99,5%) para retirada de resíduos de óleo e catalisador, incluindo o pré-reator. O módulo

controlador da coluna de DR foi acionado no modo “start”, acionando, assim, o refervedor. Esperou-se até que a temperatura de ebulição do álcool fosse atingida e o fluxo de vapor de álcool atingisse o topo da coluna, verificado através de um sensor de temperatura na seção superior, só então o condensador começa a condensar a fase vapor e a taxa de refluxo configurada (2:1) é estabelecida. A partir daí, deixou-se a coluna em operação durante 15 minutos para solubilizar óleo e catalisador residual nos pratos da coluna. Após 15 minutos, o aquecimento da coluna foi desligado manualmente, para que o álcool de lavagem pudesse ser resfriado abaixo do seu ponto de bolha e retirado no fundo.

Em seguida, a coluna é lavada novamente durante 15 minutos, com 200 mL de álcool etílico absoluto ECIBRA® 99,5%, seguindo o mesmo procedimento acima, agora para possibilitar o aquecimento do sistema. A coluna continua sendo aquecida e o refervedor continua operando, enquanto a mistura de óleo, álcool e catalisador que será alimentada na próxima etapa do experimento é bombeada até a entrada do pré-reator (Figura 9) para que no instante que a coluna de DR for desligada e drenada, a carga de alimentação planejada possa ser alimentada com o sistema de DR aquecido. É importante também que os fluidos alimentados entrem em contato mútuo imediatamente quando as bombas forem acionadas (evita-se um tempo morto sem reação química, já que os reagentes estariam fora do sistema de DR). O álcool ECIBRA® é de qualidade superior ao álcool adquirido da marca Biocloro®, portanto supõe-se que contenha menos impurezas que possam interferir na reação

Para cada corrida, a carga de etanol da alimentação para produção de biodiesel foi preparada de uma solução de etanol (ECIBRA 99,5% ABS/ACS) com catalisador NaOH (em % massa do óleo alimentado, variando entre 0,65% e 1,34% de acordo com a matriz de planejamento do item 5.2). A razão pela qual se mistura o etanol com o catalisador antes de iniciar a reação, segundo (Leung et al., 2011), é porque muitos catalisadores são sólidos e não dissolvem instantaneamente no etanol, então, a melhor maneira de dissolver é adicionar lentamente o catalisador na solução alcoólica sob agitação.

A carga alimentada permanece aproximadamente 1 minuto no pré-reator e 5 minutos na coluna. Após os 6 minutos, deixa-se a coluna operando por 6 minutos para que a reação se complete. O refervedor da coluna é então desligado e o produto é deixado no balão por alguns minutos para resfriar. Caso a quantidade de álcool 95% retirada da coluna na etapa anterior de aquecimento não for igual a 200 mL, pode-se determinar por subtração exatamente quanto de etanol ficou retido na coluna, além do que se tinha realmente planejado em alimentar naquela corrida. Logo em seguida, uma amostra é retirada para análise no cromatógrafo.

Devido à limitação de projeto do sistema de destilação reativa, e visando evitar condições de baixo contato entre as fases vapor e líquida, causado por baixa velocidade da fase gasosa (*weeping)* ou velocidade muito alta (inundamento), foi fixada uma quantidade moderada de óleo que seria alimentada levando em conta a capacidade da coluna e a potência de refervedor. Após testes empíricos, e que levando em conta que o tempo fixado de dosagem de reagentes seria 6 minutos, fixou-se a carga de óleo em 50g que corresponde a 9,66 mL/min de óleo. A vazão de álcool foi, portanto, ajustada para obedecer às razões molares (Álcool:óleo) definidas no planejamento experimental (item 5.2). Um exemplo deste é mostrado a seguir, na Tabela 5, com o cálculo do ponto central (item 5.2), no qual a razão molar de álcool:óleo é de 6:1 e a quantidade de catalisador é 1%. A massa alimentada de óleo é de 50 g, a densidade do álcool etílico absoluto é 0,7876, a densidade do óleo de soja é 0,8623, a massa molar do óleo de soja é igual a 872 g/mol.

Tabela 5 - Calculo da massa de catalisador e fluxos volumétricos de molares na coluna de destilação reativa

Massa do catalisador a ser alimentado:	$\frac{50\ g\ óleo}{1} * \frac{0{,}65 * 10^{-2}\ g\ catalisador}{g\ óleo} = 0{,}325\ g\ catalisador$
Fluxo volumétrico de óleo:	$\frac{50\ g\ óleo}{1} * \frac{mL}{0{,}8623\ \text{g}} * \frac{1}{6\ \text{minutos}} = 9{,}6641\ \frac{\text{mL}}{\text{minuto}}$
Fluxo molar de óleo:	$\frac{50\ g\ óleo}{6\ minutos} * \frac{mol}{872\ g\ óleo} = 9{,}56 * 10^{-3}\ mol/minuto$
Fluxo molar de etanol:	$9{,}56 * 10^{-3}\ \frac{mol\ óleo}{minuto} \rightarrow\ 1\ mol$ $X\ \frac{mol\ etanol}{minuto} \rightarrow\ 6\ mol$ $X = 0{,}0573\ \frac{mol\ etanol}{minuto}$
Fluxo volumétrico do etanol:	$0{,}0573\ \frac{mol\ etanol}{minuto} * \frac{46\ g\ etanol}{mol\ etanol} \frac{mL}{0.7876\ g\ etanol} = 3{,}3489\ \frac{mL}{minuto}$

4.3.2 Procedimento experimental para análise do produto

No final de cada corrida, o conteúdo do balão de vidro do refervedor (Figura 9) da coluna é drenado e coletado em um recipiente. Um conta gotas é utilizado para coletar aproximadamente 1ml (1 gota) da fase superior (rica em ésteres) e diluí-la em um balão com 10 mL de Tetrahidrofurano (THF) em grau de HPLC (*High Performance Liquid Chromatography)*. Esta diluição com THF interrompe a reação rapidamente, que é também a fase móvel da coluna de cromatografia na qual a amostra será analisada.

Uma coluna cromatográfica é empacotada com partículas que possuem uma distribuição de tamanho de poros especificada, e os espaços vazios entre as partículas e poros são preenchidos com um solvente. As maiores moléculas de soluto serão completamente excluídas ou terão pouco acesso aos poros do empacotamento e serão eluídas com o solvente rapidamente, enquanto que

pequenas moléculas terão maior acesso aos poros do empacotamento e o seu tempo de eluição será maior. Uma amostra é introduzida na forma de uma solução diluída no topo da coluna enquanto que um fluxo de solvente é continuamente injetado na coluna; a concentração do soluto é monitorada no efluente da coluna por um sensor adequado. Para um dado conjunto de soluto-solvente em uma determinada coluna há uma relação inconfundível entre o volume de retenção de um dado soluto (nos poros da fase estacionária) e o seu tamanho molecular ou massa molecular (Kubin, 1975). Em geral, um cromatograma mostra a resposta do detector de concentração plotado em função do volume de retenção (Konstanski, 2004).

Logo após a diluição, as amostras são filtradas utilizando um filtro PTFE (Politetrafluoretileno) e transferidas para outros frascos limpos. As amostras são, então, injetadas no HPLC para analisar sua composição de Etil-ésteres (EE), Triacilglicerídeos (TG), diacilglicerídeos (DG), monoacilglicerídeos (MG) e glicerina (GL) pelo método de Shoenfelder, (2003). Esta é uma metodologia própria para analisar ME (Metil-ésteres), mas pode ser adaptada para análise de etil-ésteres (EE), já que este pico pode ser nitidamente visto entre os picos do monoacilglicerídeos e da glicerina (Silva, 2006). As colunas propostas pelo método, três colunas Plgel, 5µm / 100Ångström, foram substituídas por uma coluna Phenomenex® Phenogel 5µ / 100 Ångström. A coluna utilizada é de gel e apesar de estar sendo utilizada em um HPLC, utiliza os mesmos princípios de separação do eluente de uma HPSEC (*High Performance Size Exclusion Chromatography*). O tempo de cada corrida foi de aproximadamente 11 minutos.O fluxo da fase móvel utilizada (THF grau HPLC) foi de 1mL/min. O volume injetado da amostra foi de 10 µL.

Com a obtenção do cromatograma, os componentes nas amostras são primeiro identificados através da comparação do tempo de retenção dos picos com o tempo de retenção dos padrões de TG, DG, MG, GL e ME, que são fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich. Os cromatogramas dos padrões dos produtos éster e glicerina podem ser visualizados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

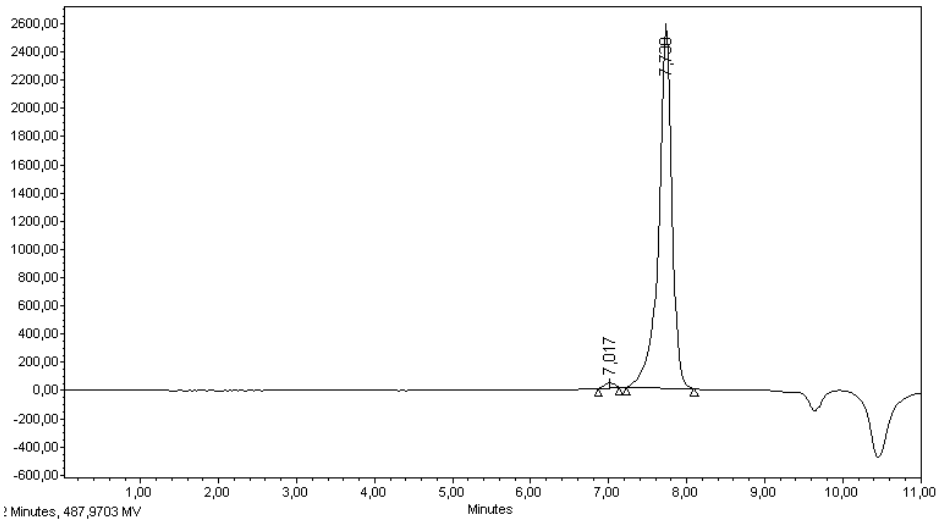


Figura 11 - Cromatograma com o tempo de retenção dos padrões monoacilglicerol e do éster, respectivamente.

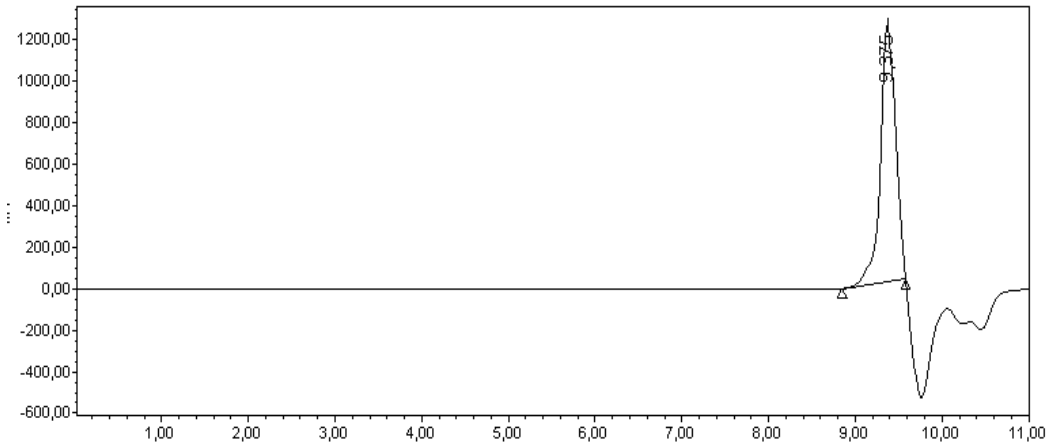


Figura 12 - Cromatograma com o tempo de retenção do padrão da glicerina

Pode-se observar nas Figuras 11 e 12 que os tempos de retenção dos padrões do mono-acilglicerol são de, aproximadamente, 7,02 minutos, do éster e de 7,7 minutos e o da glicerina é superior a 9 minutos, 9,375 minutos aproximadamente.

A concentração relativa do éster é calculada pela seguinte equação, utilizando as áreas normalizadas dos picos de cada componente no cromatograma (Da Silva et al., 2010):

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

Onde:

A_{EE}é a área do pico (concentração) dos ésteres etílicos

A_{TG}é a área do pico (concentração) dos Triacilglicerídeos

A_{DG}é a área do pico (concentração) dos Diacilglicerídeos

A_{MG}é a área do pico (concentração) dos Monoacilglicerídeos

A_{GL}é a área do pico (concentração) dos Glicerol

A conversão do éster calculada pela seguinte relação:

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

Onde C_0 é a concentração da matéria prima (% peso de TG, DG e MG) em t = 0 min e C_i é a concentração da matéria prima no final da reação.

4.3.3 Planejamento de experimentos

Como um dos escopos deste trabalho é a comparação entre duas colunas de tipos distintos, foi utilizado o planejamento de experimentos de um trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisadores (Da Silva et al., 2010), que foi realizado com uma coluna de destilação reativa empacotada. Neste trabalho anterior, o objetivo foi otimizar duas variáveis de processo: a razão molar etanol/óleo e a concentração do catalisador. No primeiro planejamento de experimentos, apresentado na Tabela 6, foi feito um planejamento 2^2 com três pontos centrais, no qual os limites da razão molar álcool:óleo foi de 3:1 até 6:1, e da concentração de catalisador foi de 0,5% até 1,5%.

Tabela 6 - Primeiro planejamento fatorial da transesterificação do óleo de soja em uma coluna empacotada

Corrida	Catalisador (% m/m)	Razão molar Álcool/óleo	Conversão em Ésteres (% massa)
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**

Fonte: Da Silva et al., 2010

Na segunda seqüência de experimentos, apresentada na Tabela 7 foi feito um planejamento completo com três pontos centrais e quarto pontos axiais (os pontos axiais também são chamados de pontos estrela) com a intenção de investigar a influência de um maior excesso de etanol na conversão de éster resultante. As razões molares de álcool:óleo investigadas foram de 3:1 até 9:1

Tabela 7 - Segundo planejamento fatorial da transesterificação do óleo de soja em uma coluna empacotada

Corrida	Catalisador (% m/m)	Razão molar Álcool/óleo	Conversão em Ésteres (% massa)
1	**0,65 (-1)**	**3,92 (-1)**	**73,93**
2	**1,34 (+1)**	**3,92 (-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**

Fonte: Da Silva et al., 2010

5. Resultados e discussões

5.1 Produção de biodiesel do óleo de soja e por transesterificação com destilação reativa em uma coluna de pratos perfurados com razão de refluxo 2:1

Neste trabalho, foram realizados experimentos de produção de biodiesel segundo planejamento experimental de (Silva et al., 2010), mostrado na Tabela 7, com um coluna de destilação reativa com pratos perfurados (Figuras 8 e 9), ao invés de uma coluna empacotada. Os cromatogramas resultantes das análises dos produtos das corridas, 1 e 10 para o óleo de soja, na coluna de destilação reativa de pratos perfurados pode ser visto nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

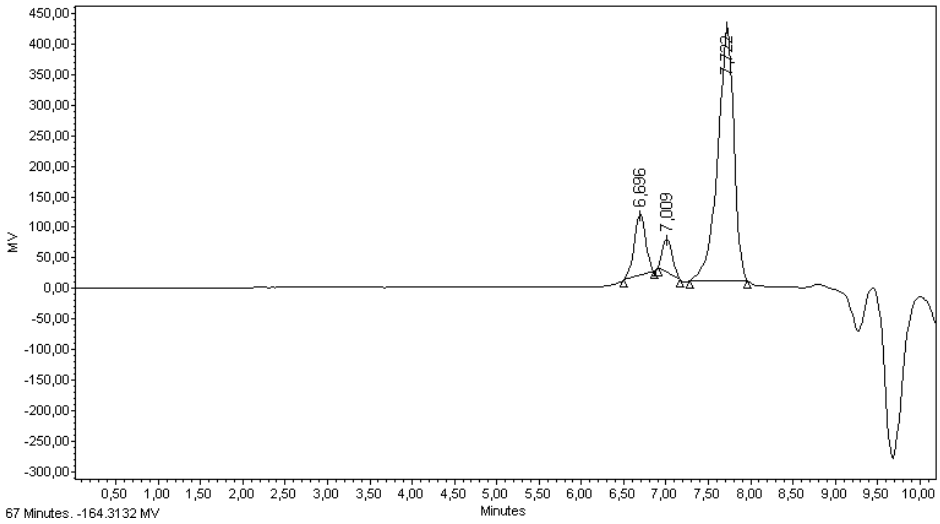


Figura 13 - Cromatograma do biodiesel de soja (corrida 1) na coluna de destilação reativa de pratos perfurados.

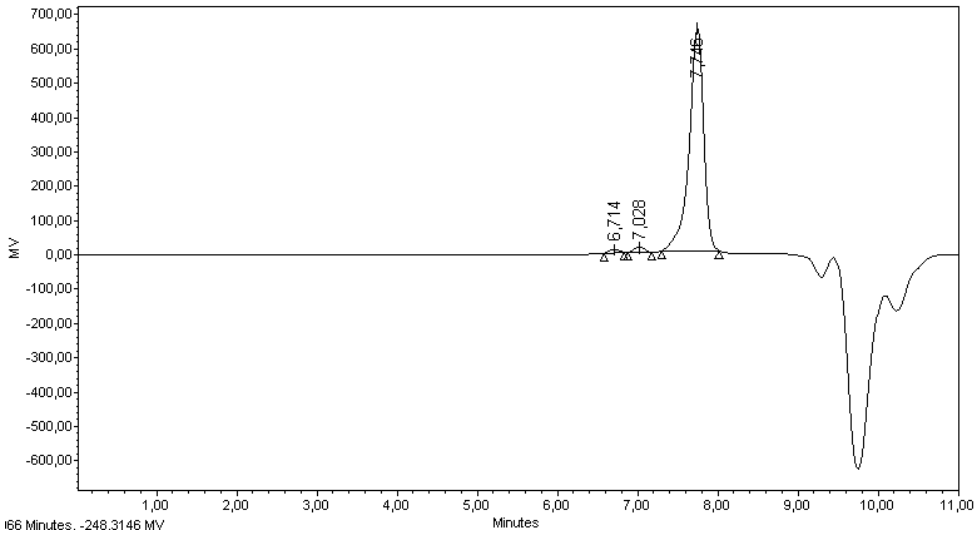


Figura 14 - Cromatograma do biodiesel de soja (corrida 10) na coluna de destilação reativa de pratos perfurados.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de conversão dos ésteres obtidos com a transesterificação do óleo de soja com destilação reativa em uma coluna de pratos perfurados, utilizando os mesmos valores das variáveis dependentes utilizados por Da Silva et al., (2010).

Tabela 8 - Planejamento fatorial da transesterificação com destilação reativa do óleo de soja em uma coluna de pratos perfurados

Corrida	Catalisador (% m/m)	Razão molar Álcool/óleo	Conversão em Ésteres (% massa)
1	**0,65 (-1)**	**3,92 (-1)**	**81,8**
2	**1,34 (+1)**	**3,92 (-1)**	**90,7**
3	**0,65 (-1)**	**8 (+1)**	**98,45**
4	**1,34 (+1)**	**8 (+1)**	**99,84**
5	**0,5 (-α)**	**6 (0)**	**86,68**
6	**1,5 (+α)**	**6 (0)**	**98,37**
7	**1 (0)**	**3 (-α)**	**76,14**
8	**1 (0)**	**9 (+α)**	**99,79**
9	**1 (0)**	**6 (0)**	**99,22**
10	**1 (0)**	**6 (0)**	**98,91**
11	**1 (0)**	**6 (0)**	**98,61**

Observa-se consistência nos resultados, nas corridas com baixa quantidade de catalisador, corridas 1, 3 e 5 (0,65%; 0,65% e 0,5%; respectivamente), observa-se um rendimento baixo, < 90% éster, com exceção da corrida 3 cuja conversão final é de 98,45 %, que é atribuído a uma alta razão molar álcool:óleo (8:1). Observando os experimentos com alta razão álcool:óleo, é constatado que a conversão final é alta (> 90%) em quase todos os experimentos com razões molares álcool:óleo superiores à 6:1, exceto nos casos onde a quantidade de catalisador é insuficiente, como na corrida 5, onde a concentração de catalisador é 0,5% em peso. O maior rendimento, 99,84 %, é obtido na corrida 4, que utilizou 1,34 % de catalisador e razão molar de 8:1, é um rendimento que pode ser considerado bem alto.

5.2 Comparação entre os resultados da transesterificação do óleo com destilação reativa do óleo de soja em uma coluna de pratos perfurados com uma coluna de destilação reativa empacotada

Tabela 9 - Comparação da conversão de ésteres (%E) do óleo de soja produzidos em coluna de DR de pratos perfurados e uma coluna de DR empacotada.

Corrida	Catalisador (% m/m)	Razão molar Álcool/óleo	(%E) Coluna de pratos perfurados	(%E) Coluna empacotada
1	**0,65 (-1)**	**3,92 (-1)**	**81,8**	**73,93**
2	**1,34 (+1)**	**3,92 (-1)**	**90,7**	**83,52**
3	**0,65 (-1)**	**8 (+1)**	**98,45**	**98,18**
4	**1,34 (+1)**	**8 (+1)**	**99,84**	**97,19**
5	**0,5 (-α)**	**6 (0)**	**86,68**	**77,57**
6	**1,5 (+α)**	**6 (0)**	**98,37**	**94,86**
7	**1 (0)**	**3 (-α)**	**76,14**	**69,91**
8	**1 (0)**	**9 (+α)**	**99,79**	**94,73**
9	**1 (0)**	**6 (0)**	**99,22**	**91,61**
10	**1 (0)**	**6 (0)**	**98,91**	**91,54**
11	**1 (0)**	**6 (0)**	**98,61**	**91,83**

Com os resultados acima, da Tabela 9, é possível comparar a eficiência da conversão da matéria prima em biodiesel em uma coluna de destilação reativa de pratos perfurados e em uma coluna de destilação reativa empacotada (Da Silva et al., 2010). Foi apenas sugerido na literatura (He et al., 2004) que para sistemas homogêneos, devido a um maior *holdup* e a um maior tempo de residência as colunas de destilação reativa de pratos seriam mais apropriadas para produção de biodiesel. O autor deste trabalho desconhece algum outro trabalho na literatura que compara experimentalmente, e claramente, ambos os tipos de coluna, e confirmando que a coluna de pratos é mais eficiente.

As condições operacionais (variáveis dependentes: razão molar óleo:alcool e % catalisador), e o tempo de reação (6 mins) foram idênticas, porém outras variáveis de projeto da coluna

empacotada, relacionadas ao número de estágios e outras variáveis relacionadas a transferência de massa, não estão disponíveis, salvo o que é relatado por (De Lima Da Silva, 2010).

5.3 Produção de biodiesel do óleo de milho por transesterificação com destilação reativa em uma coluna de pratos perfurados com refluxo zero (*Total Withdraw*)

Os cromatogramas resultantes das análises dos produtos das corridas, 1 e 10 para o óleo de milho, na coluna de destilação reativa de pratos perfurados podem ser vistos nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

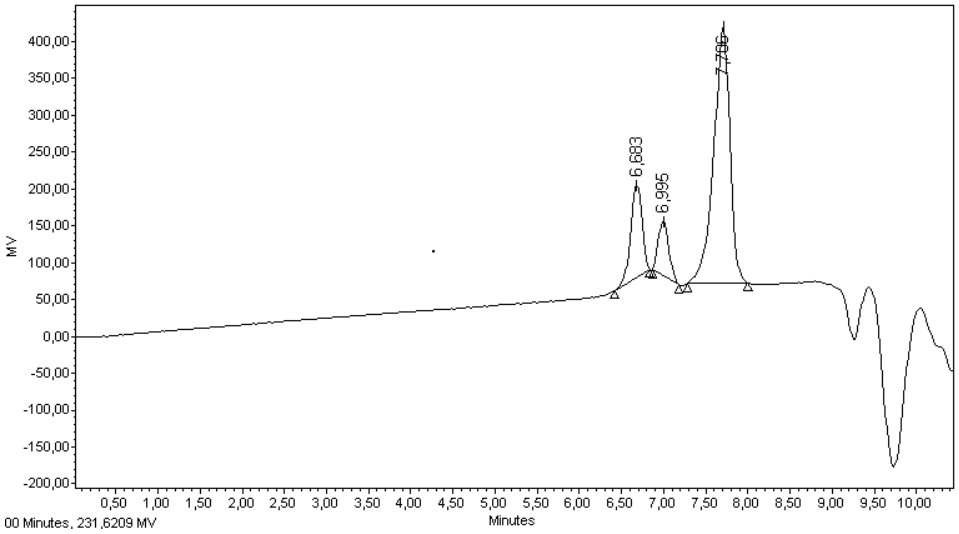


Figura 15 - Cromatograma do biodiesel resultante da corrida 1 para o óleo de milho na coluna de destilação reativa de pratos perfurados.

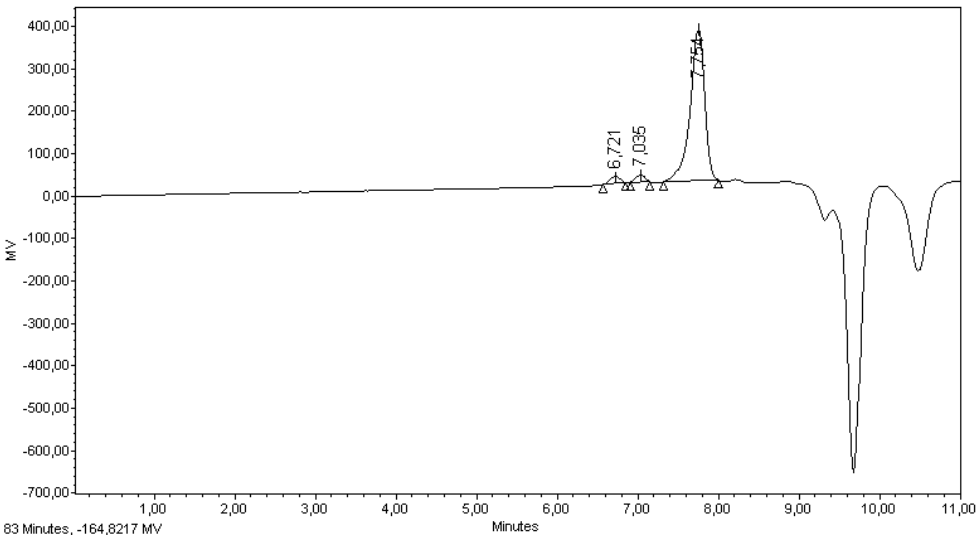


Figura 16 - Cromatograma do biodiesel resultante da corrida 10 para o óleo de milho na coluna de destilação reativa de pratos perfurados.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de conversão dos ésteres obtidos com a transesterificação do óleo de milho com destilação reativa em uma coluna de pratos perfurados, utilizando os mesmos valores das variáveis dependentes utilizados por Da Silva et al., (2010). Porém, neste planejamento experimental, a produção de biodiesel realizada com refluxo zero, ou em outras palavras, com a retirada continua do produto de topo (*Full Withdraw*).

Tabela 10 - Planejamento fatorial da transesterificação com destilação reativa do óleo de milho em uma coluna de pratos perfurados com taxa de refluxo zero

Corrida	Catalisador (% m/m)	Razão molar Álcool/óleo	Conversão em Ésteres (% massa)
1	**0,65 (-1)**	**3,92 (-1)**	**75,13**
2	**1,34 (+1)**	**3,92 (-1)**	**90,09**
3	**0,65 (-1)**	**8 (+1)**	**96,48**
4	**1,34 (+1)**	**8 (+1)**	**97,77**
5	**0,5 (-α)**	**6 (0)**	**85,94**
6	**1,5 (+α)**	**6 (0)**	**95,05**
7	**1 (0)**	**3 (-α)**	**65,37**
8	**1 (0)**	**9 (+α)**	**98,55**
9	**1 (0)**	**6 (0)**	**96,24**
10	**1 (0)**	**6 (0)**	**94,13**
11	**1 (0)**	**6 (0)**	**94,15**

O óleo de soja e o óleo de milho refinados são dois óleos com baixos teores de ácidos graxos livres, e de umidade, que os torna óleos aptos à produção de biodiesel por transesterificação com um catalisador básico.

A composição dos ácidos graxos destes óleos (Anexo I) é similar, porém com diferenças sutis, como foi observado em pesquisas recentes com (De Lima Da Silva et al., 2011, Dantas et al., 2011) ambos os óleos. A concentração dos ácidos graxos saturados (ácido palmítico) é praticamente igual em ambos os óleos, os ácidos mono-insaturados (ácido oléico, contém uma ligação π) possuem concentração similares em ambos os óleos, 24% no óleo de soja e 25% no óleo de milho, já entre os ácidos graxos poli-insaturados, a concentração do ácido linoléico (duas insaturações na molécula) é ligeiramente superior no óleo de milho (60%) comparado com o óleo de soja (55%), o ácido linolênico (tri-insaturado) está presente a uma concentração de 5% no óleo de soja enquanto que no óleo de milho, existem apenas traços deste ácido graxo (De Lima Da Silva et al., 2011, Dantas et al., 2011).

Segundo Kiss (2009) altas taxas de refluxo podem ser prejudiciais ao rendimento da reação de transesterificação, já que o vapor ascendente é totalmente retirado do sistema reacional, diminuído a quantidade de umidade que retorna ao sistema, mais por outro lado, o excesso de álcool é também reduzido. Uma comparação da operação com taxa de refluxo zero e com taxa de refluxo 2:1 não é possível, pois neste trabalho foram utilizados óleos diferentes nas dadas condições de processo.

5.4 Efeitos das varáveis de processo, obtenção do modelo estatístico e análise de variância para transesterificação do óleo de milho

Com os dados da conversão de biodiesel no produto, é possível calcular utilizando ferramentas estatísticas (Statsoft® Statistica v 8.0) os efeitos das variáveis de processo (variáveis dependentes) na conversão final do biodiesel (%E), analisar se estes efeitos são estatisticamente significativos, com um grau de confiança desejado (95%). A Tabela 11 mostra os efeitos principais, concentração e razão molar, tanto lineares quanto quadráticos. O efeito quadrático da

concentração de catalisador não foi significativo, como p (C(Q)) > 0,05. A interação entre as variáveis foi considerada significativa, p(C*RM) < 0,05.

Tabela 11 - Efeitos principais das varáveis de processo sobre a conversão do óleo de milho em ésteres por transesterificação com DR com 95% de confiança.

Fatores	Efeitos	Erropadrão	t(2)	p	Limiteconfiança (-95%)	Limiteconfiança (+95%)	Coeficientes De Regressão
Média	94,03551	0,688648	136,551	0,000054	91,0725	96,99852	94,21857
Catalisador (L)	8,1801	0,950546	8,6057	0,013236	4,0902	12,26996	4,02305
Catalisador (Q)	-1,7619	1,361124	-1,2945	0,324803	-7,6184	4,09447	-0,88099
Razão Molar (L)	18,86582	0,840551	22,4446	0,001979	15,2492	22,48242	9,05843
Razão Molar (Q)	-9,85864	0,930206	-10,5983	0,008786	-13,8610	-5,85629	-4,73791
C * RM (L*L)	-6,83392	1,212387	-5,6367	0,030061	-12,0504	-1,61744	-3,34996

Legenda: (C) = catalisador, (RM) = Razão Molar Álcool Óleo, (L) = Linear, (Q) = Quadrático

A influência dos efeitos pode ser melhor visualizada no gráfico de Pareto (Figura 17), onde se pode observar que o efeito linear da razão molar foi predominante, seguido do efeito quadrático do mesmo fator. A interação entre a concentração e a razão molar teve um baixo efeito, e a concentração de catalisador também, sendo que o efeito quadrático da concentração de catalisador foi insignificante, já que este valor se encontra à esquerda do valor de *p*. O que de certa maneira é esperado, já que a faixa de concentrações de catalisador estudadas neste trabalho foram um tanto conservadoras, e está dentro da faixa ótima de concentração dos catalisadores básicos mais comuns (NaOH, KOH e CH_3ONa).

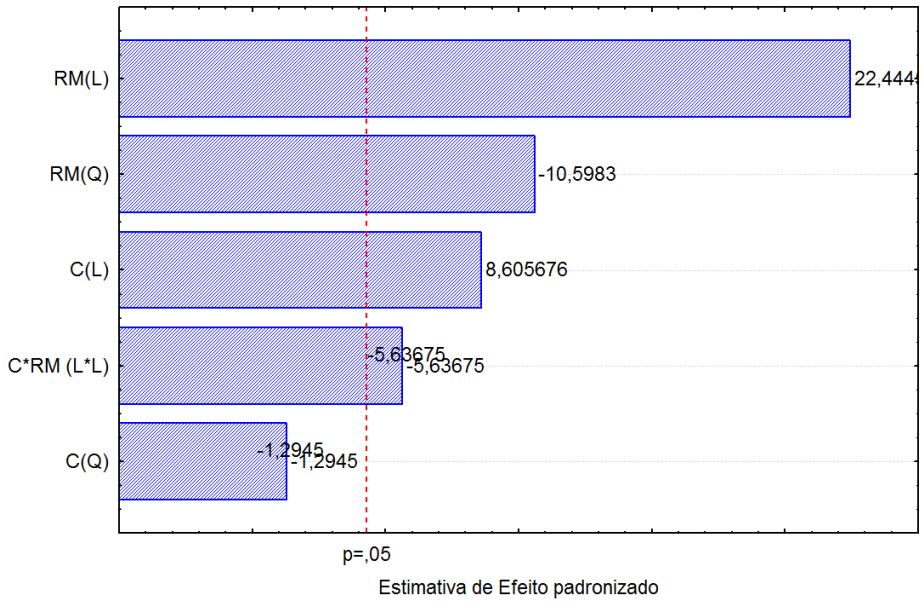


Figura 17 – Efeitos da concentração de catalisador (C) e da razão molar (RM) de álcool:óleo na conversão final do biodiesel (do óleo de milho).

Em seguida, através da regressão do polinômio, obtêm-se os coeficientes de regressão do modelo (Tabela 11). O modelo obtido que relaciona a conversão em éster (X_E) em função da concentração do catalisador (C) e da razão molar (RM) álcool:óleo é dado pela equação (3).

$$X_E = 94{,}22 + 4{,}02C - 0{,}88C^2 + 9{,}06RM - 4{,}73RM^2 - 3{,}35 * (C * RM) \quad (3)$$

Com esta equação (3), é possível determinar a combinação ótima entre as variáveis de processo para obter a maior conversão final de biodiesel. Se este modelo representa ou não estatisticamente o processo, pode ser avaliado pela análise de variância (ANOVA, *Analysis Of VAriance*), que é o método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo, na Tabela 12 (Barros Neto et al., 2007).

Tabela 12 - ANOVA para o modelo quadrático, (óleo de milho)

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	MédiaQuadrática	F tabelado	F calculado
Regressão	1047,646132	5	209,5292	5,05	14,82
Residual	70,674668	5	14,1349		
Falta de Ajuste	67,734468	3	22,57815587	19,16	15,35
ErroPuro	2,940200	2	1,470		
Total	1118,320800	10			

% de variação explicada = 0,9368; % Maximo de variação explicável = 0,9974

O $F_{5,5}$ calculado é cerca de 3 vezes maior que o F tabelado, indicando que o modelo obtido estatisticamente significativo. Caso o modelo fosse linear, o $F_{calculado}$ sendo maior que o $F_{tabelado}$, seria o suficiente para validar estatisticamente o modelo. Como o modelo é quadrático, é necessário usar mais um teste F da razão $MQ_{faj}/MQ_{ep,}$ Altos valores deste segundo teste F em relação ao valor tabelado pressupõem uma alta falta de ajuste do modelo, então para que o modelo seja estatisticamente significativo é necessário que o valor segundo teste F seja inferior ao tabelado, que é exatamente o que os resultados na Tabela 12 mostram.

Utilizando outro recurso de software Statsoft® Statistica, é possível comparar os valores preditos pelo modelo com o que os valores observados experimentalmente. Observa-se na Figura 18, mais uma vez um bom ajuste do modelo aos dados experimentais confirmando a validade do modelo e dos dois testes F, para a faixa estudada. Observa-se um bom ajuste do modelo principalmente na região mais interessante, onde a conversão em éster é superior a 95%.

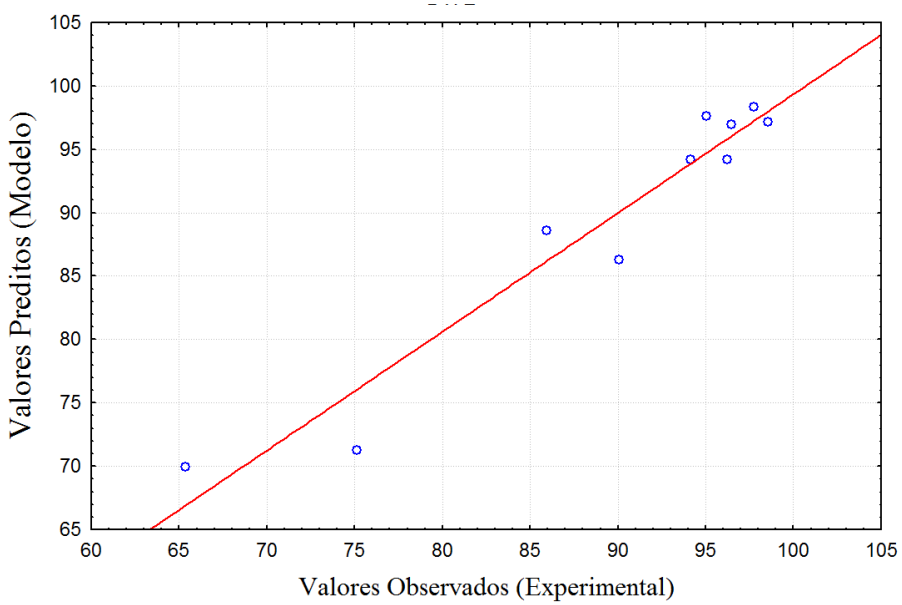


Figura 18 - Comparação entre valores pelo modelo estatístico (linha vermelha) e os valores observados experimentalmente (pontos azuis)

Utilizando o modelo, foram geradas as superfícies de resposta, permitindo visualizar melhor para quais condições os fatores tendem a produzir altas conversões. A superfície de resposta torna bem simples a visualização das condições ótimas de processo. Observa-se que com uma razão molar de 3,92 (1 codificado) é possível obter uma alta conversão de ésteres em qualquer concentração de catalisador. A Curva de contorno mostrada na Figura 20 representa a o plano de resposta no plano X e Y apenas da Figura 19, possibilitando mesmo assim a visualização das maiores concentrações de éster através das informações da legenda do gradiente.

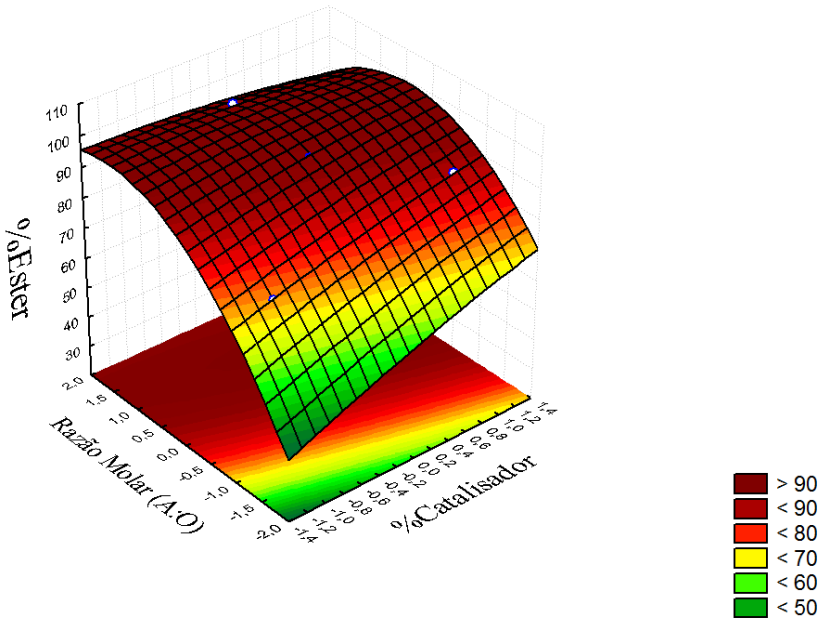


Figura 19 – Superfície de resposta da conversão de éster em função da concentração de catalisador e da razão molar álcool e óleo de milho

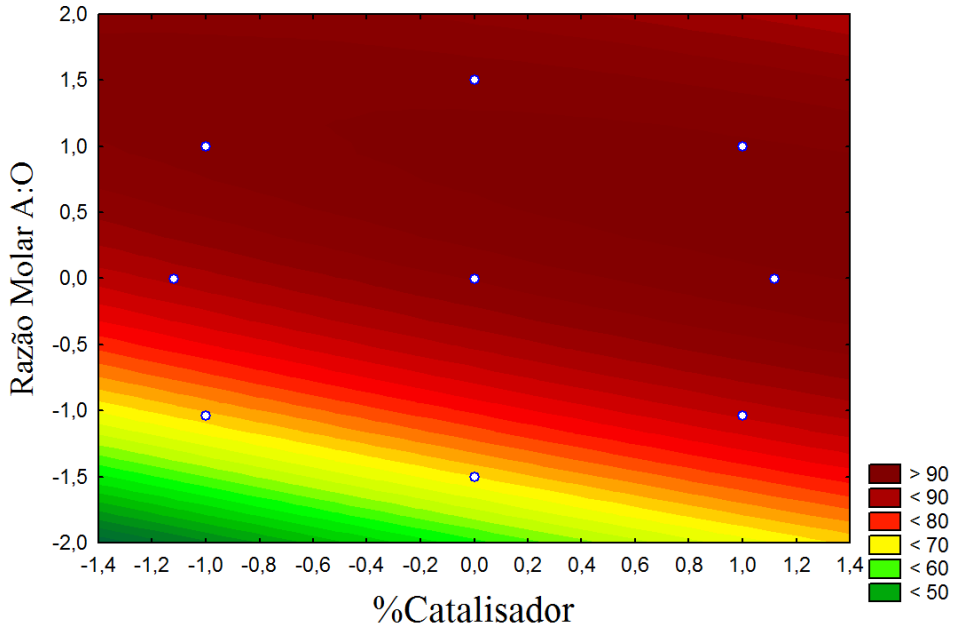


Figura 20 – Curva de contorno da conversão de éster em função da concentração de catalisador e da razão molar álcool e óleo de milho

5.5 Efeitos das varáveis de processo, obtenção do modelo estatístico e análise de variância para transesterificação do óleo de soja.

Utilizando os dados da Tabela 8, calculam-se os efeitos de interação entre a conversão final de ésteres e as variáveis de processo. Estes resultados podem facilmente serem visualizados na Figura 21. Para o óleo de soja todos os efeitos foram considerados significativos, incluindo o efeito quadrático da concentração que tinha sido anteriormente considerado insignificante para o óleo de milho, com 95% de confiança.

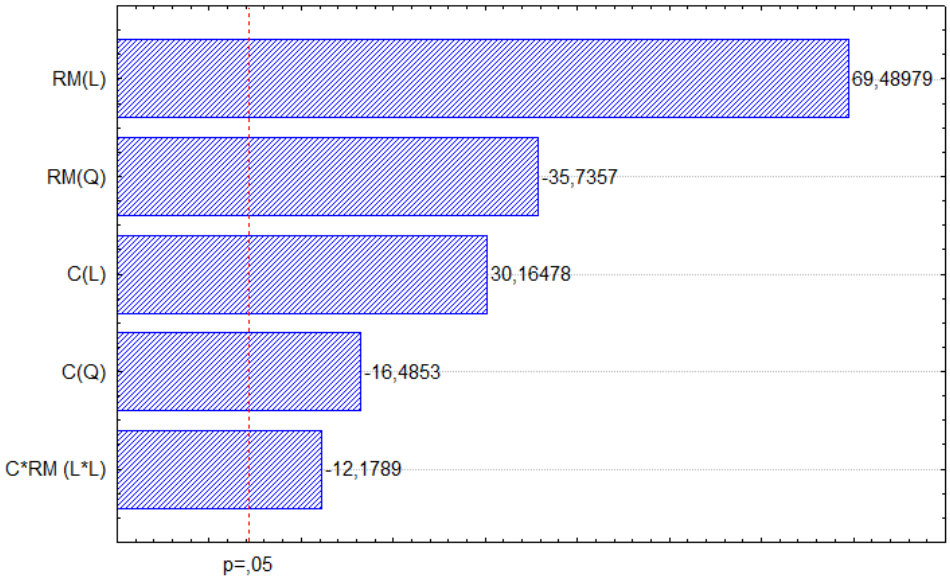


Figura 21 - Efeitos da concentração de catalisador (C) e da razão molar (RM) de álcool:óleo na conversão final do biodiesel (do óleo de soja).

Com a regressão do polinômio, obtêm-se os coeficientes de regressão do modelo. O modelo obtido que relaciona a conversão em éster (X_E) em função da concentração do catalisador (C) e da razão molar (RM) álcool:óleo é dado pela equação (4).

$$X_E = 98{,}38 + 3{,}57C - 2{,}82C^2 + 7{,}05RM - 4{,}02RM^2 - 1{,}82 * (C * RM) \quad (4)$$

Com o modelo apresentado na equação (4), obtém-se a combinação ótima entre as variáveis de processo para obter a maior conversão final de biodiesel. Se este modelo representa ou não estatisticamente o processo, avalia-se pela ANOVA.

Tabela 13 - ANOVA para o modelo quadrático, óleo de soja

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	MédiaQuadrática	F tabelado	F calculado
Regressão	667,082500	5	133,4165	5,05	16,032
Residual	41,607200	5	8,3214		
Falta de Ajuste	41,421100	3	23,807	19,16	148,383
ErroPuro	0,186100	2	0,093		
Total	708,689700	10			

% de variação explicada = 0,9368; % Maximo de variação explicável = 0,9974

De acordo com a Tabela 13, no primeiro teste F para o óleo de soja o $F_{5,5}$ calculado é cerca de 3,2 vezes maior que o F tabelado, indicando que o modelo é provavelmente estatisticamente significativo. Porém, o modelo não passa pelo segundo teste F. A razão MQ_{faj}/MQ_{ep}é maior que o F tabelado, quando na verdade deveria ser menor para que o modelo fosse estatisticamente significante.

Observam-se, então, os valores preditos pelo modelo com os valores observados experimentalmente (Figura 22). Omodelo aparenta estar melhorajustado onde a conversão de éster é superior a 95% com vários pontos experimentais praticamente em cima da reta do modelo, o que explicaria um baixo erro puro. Para concentrações de éster inferiores a 90%, os pontos experimentais aparentam estar um pouco mais dispersos comparados com os pontos experimentais do óleo de milho.

Conclui-se com os dados disponíveis que o modelo estatístico obtido para o óleo de soja, com 95% de confiança, pode ser utilizado para obter a melhor combinação de variáveis para maior conversão de ésteres, mais não pode representar estatisticamente os dados experimentais.

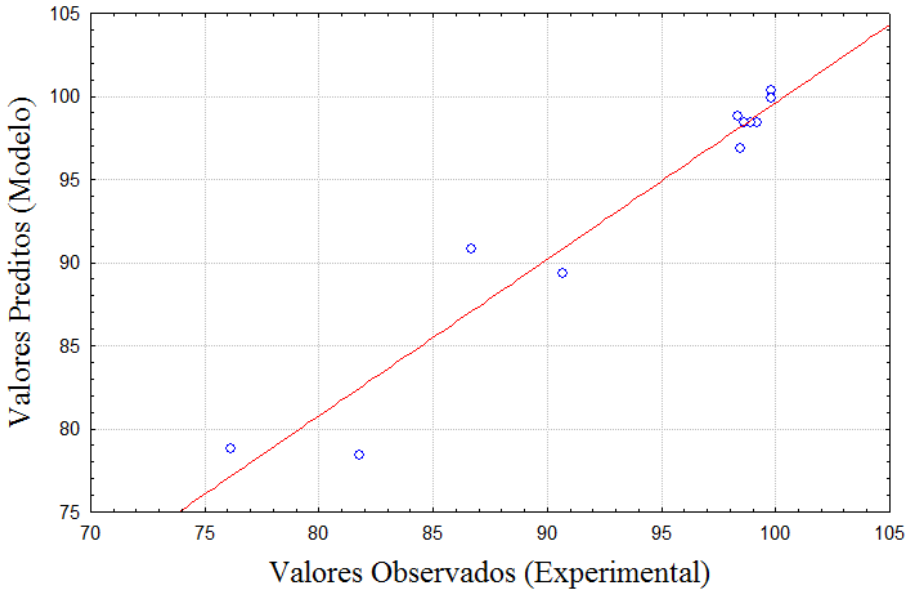


Figura 22 - Comparação entre valores pelo modelo estatístico (linha vermelha) e os valores observados experimentalmente (pontos azuis)

Utilizando o modelo, foram geradas as superfícies de respostas que tornam mais simples a visualização das condições ótimas de processo. A superfície de resposta é apresentada na Figura 23 e a Curva de contorno na Figura 24, observa-se que a curva de contorno para o óleo de soja apresenta um padrão ligeiramente diferente da curva de contorno do processo com óleo de milho, Figura 14.

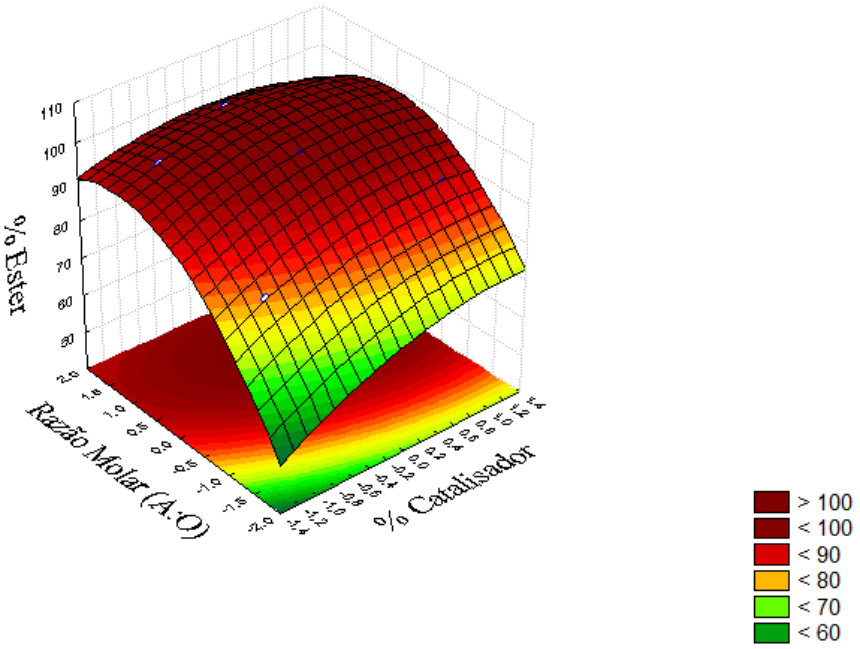


Figura 23 - Superfície de resposta da conversão de éster em função da concentração de catalisador e da razão molar álcool e óleo de soja

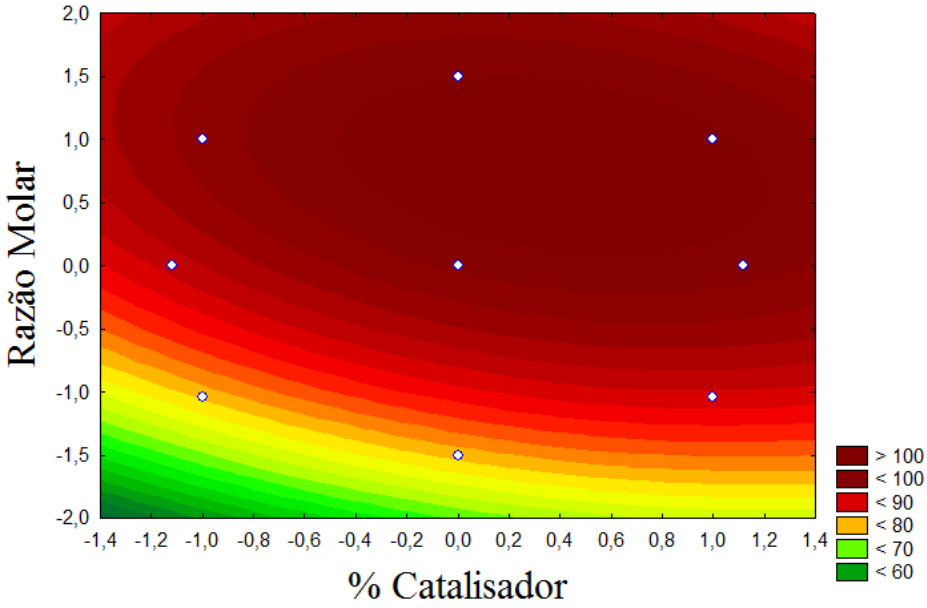


Figura 24 - Curva de contorno da conversão de éster em função da concentração de catalisador e da razão molar álcool e óleo de soja

6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

6.1 Conclusões

Foi produzido biodiesel a partir do etanol e óleo de soja pelo processo de transesterificação com destilação reativa em uma coluna de pratos. Utilizou-se de um planejamento experimental de um trabalho anterior (De Lima da Silva, 2010), para comparar da eficiência na produção (conversão em ésteres) do biodiesel entre duas colunas de tipos diferentes (empacotada e de pratos). Foi constatado que a coluna de pratos é mais eficiente.

Biodiesel a partir do etanol e óleo de milho foi produzido também pelo processo de transesterificação com destilação reativa em uma coluna de pratos. Utilizou-se o mesmo planejamento experimental realizado para o óleo de soja, porém com uma taxa de refluxo zero. Não foi possível comprar a diferença entre os óleos devido a esta mudança na taxa de refluxo.

Através do cálculo dos efeitos da variação das variáveis de processo (razão molar etanol:óleo e concentração de catalisador) foi usada a metodologia de análise de superfície de resposta, para obter um modelo estatístico e otimizar as variáveis de processo, obtendo uma condição de processo ótima, que para o óleo de soja foi de 1,34 % catalisador e razão molar 8:1 e para o óleo de milho de 1% de catalisador e razão molar de 9:1, mas para condições de refluxo diferentes.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Realizar os mesmos experimentos de otimização das condições de processo com outro catalisador básico, como por exemplo o metóxido de sódio ($NaOCH_3$).

Estudar a influência de outras variáveis de processo (variáveis dependentes):taxa de refluxo,taxa de reciclo, prato de alimentação, potência do refervedor na variável independente, que é a

conversão em éster da transesterificação com destilação reativa em uma coluna de pratos perfurados.

Avaliar a e comparar a eficiência da coluna operando em estado contínuo com os dados obtidos em batelada.

Apesar dos vários benefícios e propriedades adequadas do biodiesel, a possibilidade de substituição total do diesel ainda requer outros avanços relacionados à produção em grande escala e com matéria prima de baixo custo, que possibilite a produção de biodiesel a um preço competitivo comparado com o do diesel. Desenvolver um processo contínuo certamente é um fator que favoreceria a redução do custo de produção do biodiesel e, consequentemente, seu preço final, gerando competitividade com seu análogo fóssil (Ma e Hanna, 1999; Srivastava e Prasad, 2000; Knothe et al., 2005; Pahl, 2005; Van Grepen, 2005 apud Behzadi e Farid, 2009). Como o custo da matéria prima representa aproximadamente 60-80 % do custo total de produção, escolher corretamente a matéria prima a ser utilizada é um primeiro passo importante (Leung et al., 2011).

7. Referências Bibliográficas

ALI, Y., HANNA, M., CUPPETT S. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. J Am Oil ChemSoc 72, 1557–64, 1995.

ATADASHI, I.M., AROUA, M.K., ABDUL AZIZ, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 1999-2008, 2010.

AWAJA, F., PAVEL, D. Design Aspects of used lubricating oil re-refining. Elsevier, p. 18,2006.

BARROS NETO, B; BRUNS, R. E. E SCARMINIO, I S, Como fazer experimentos, 3:a edição, Campinas-SP , Ed Unicamp, 2007.

BEHZADI, S., FARID, M.M. Production of biodiesel using a continuous gas–liquid reactor, Bioresource Technology100, 683-689, 2009.

BENDER M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel.BioresTechnol 70, 81–7, 1999.

BHALE, P.V., DESHPANDE, N.V., THOMBRE S.B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel, Renewable Energy 37, 794-800, 2009.

BIKTASHEV, SH.A., USMANOV, R.A., GABITOV, R.R., GAZIZOV, R.A., GUMEROV, F.M., GABITOV, F.R., ABDULAGATOV, I.M., YARULLIN, R.S., YAKUSHEV, I.A. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. Biomass and Bioenergy, 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.03.038

CAVALCANTE, K.S.B., PENHA, M.N.C, MENDONÇA, K.K.M., LOUZEIRO, H.C., VASCONCELOS, A.C.S., MACIEL, A.P., DE SOUZA, A.G. E SILVA, F.C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). Fuel 89, 1172–1176, 2010.

CHIU, C.W., SCHUMACHER, LEON, G. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. Biomass and Bioenergy 27. 2004.

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. 161, 245–254, 2010. DOI 10.1007/s12010-009-8882-7

DA SILVA, N.L.Otimização das variáveis de processo de transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: produção de biodiesel. Tese de mestrado, Unicamp, 2006.

DA SILVA GP, MACK M, CONTIERO J. Glycerol: a promisingandabundantcarbonsource for industrial microbiology. Biotechnol Adv 2009; 27:30–9.

DANTAS, M.B., ALBUQUERQUE, A.R., BARROS, A.K., RODRIGUES FILHO, M.G., ANTONIOSI FILHO, N.R., SINFRÔNIO, F.S.M., ROSENHAIM, R., SOLEDADE, L.E.B., SANTOS, I.M.G., SOUZA, A.G. Evaluationoftheoxidativestabilityofcornbiodiesel,Fuel 90, 773–778, 2011.

DE LIMA DA SILVA, N. GARNICA, J.A.G., BATISTELLA, C.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R. Use of experimental design toinvestigate biodiesel productionbymultiplestageUltra-shearreactor. Bioresource Technology 102, 2672-2677, 2011.

DEMIRBAS A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Convers Manage 43, 2349–56, 2002.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion and Management 44, 2093–2109, 2003.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer; 2008

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. Energy Conversion and Management 50, 14–34, 2009.

DUZ, M.Z., SAYDUT, A., OZTURK, G. Alkali catalyzed transesterification of safflower seed oil assisted by microwave irradiation. Fuel Processing Technology 92, 308–313, 2011.

EEVERA, T., RAJENDRAN, K., SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. Renewable Energy 34, 762–765. 2009.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA S. V. E SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia, Quimica Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

GALIA, A., SCIALDONE, O., TORTORICI, E. Transesterification of rapeseed oil over acid resins promoted by supercritical carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids 56, 186-193, 2011.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production.Fuel Processing Technology 86, 1097–107, 2005.

GOMEZ-CASTRO, F., VICENTE, R.R., SEGOVIA-HERNANDEZ, J.G., HERNANDEZ, S. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production. Chemical Engineering and Processing: Process intensification, 2010.

HANNA, M.A., MA, F. Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70, 1–15, 1999.

HE, B.B., SINGH, A.P., THOMPSON, J.C.A Continuous-flow Reactive Distillation Reactor for Biodiesel Preparation from Seed Oils, ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper number: 046071, 2004.

HELWANI, Z., OTHMAN, M.R., AZIZ, N., FERNANDO, W.J.N., KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. Fuel Processing Technology 90, 1502–14, 2009.

HSIAO, M., LIN, C., CHANG, Y. Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide, Fuel 90, 1963–1967, 2011.

ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. Fuel Processing Technology 92, 452-455. 2011.

JIDON, J., NAOKO, E. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel.Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 1312–1320, 2010.

KARAVALAKIS, G; ANASTOPOULOS, G. E STOURNAS S. Tetramethylguanidine as an efficient catalyst for transesterification of waste frying oils, Applied Energy, 2011. doi:10.1016/j.apenergy.2011.03.050

KIATKITTIPONG,W., INTARACHAROEN P., LAOSIRIPOJANA, N., CHAISUK C., PRASERTHDAM P., ASSABUMRUNGRAT S. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. Computers and Chemical Engineering. 2011. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.01.016

KISS, A.A. Separative reactors for integrated production of bioethanol and biodiesel. Computers and Chemical Engineering. 2009. doi:10.1016/j.compchemeng.2009.09.005

KISS, A.A. Novel process for biodiesel by reactive absorption. Separation and Purification Technology 69, 280-287, 2009.

KOBERG, M., ABU-MUCH, R., GEDANKEN, A. Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: Combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. Bioresource Technology 102, 1073–1078, 2011.

KONSTANSKI, L. K., Keller, D.M. e Hamilec A.E. Size-exclusion chromatography, a review of calibration methodologies. J. Biochem. Biophys.Methods 58, 159–186, 2004.

KUBIN, M. Liquid Column Chromatography: A survey of modern techniques and applications. Journal of Chromatography Vol. 3, 57-67, 1975.

KUMAR, R., KUMAR, G.R., CHANDRASHEKAR, N. Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of Pongamiapinnata seed oil for biodiesel production, Bioresource Technology 102, 6617–6620, 2011.

LEE, I., JOHNSON, L.A., HAMMOND, E.G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. J Am Oil ChemSoc 72,1155–60, 1995.

LEUNG, D.Y.C., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Process Technology 87, 883–890, 2006.

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

LI, Y., QIU, F., YANG, D., SUN, P. E XIAOHUA, L. Transesterification of soybean oil and analysis of byproducts.FoodBioprod Process. 2011. doi:10.1016/j.fbp.2011.02.004

LIU, S., WANG, Y., OH, J.H., HERRING, J. L. Fast biodiesel production from beef tallow with radio frequency heating. Renewable Energy 36, 1003-1007, 2011.

LONG, Y.D., GUO, F., FANG, Z., TIAN, X.F., JIANG, L.Q., ZHANG, F. Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst. Bioresource Technology 102, 6884–6886, 2011.

MANIQUE, M.C., FACCINI, C. S., ONOREVOLI, B., BENVENUTTI, E.V., CARAMÃO, E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. Fuel. 2011. doi:10.1016/j.fuel.2011.07.024

MIRANDA-GALINDO, R.Y., SEGOVIA-HERNANDEZ, J.G., HERNANDEZ, S., GUITIERREZ-ANTONIO C. BRIONES-RAMIREZ, A. Reactive Thermally Coupled Distillation Sequences: Pareto Front, Ind. Eng. Chem. Res. 50, 926–938, 2011.

MITTELBACH M, KONCAR M. Method for the preparation of fatty acid alkyl esters. United States Patent 5849939.DisponívelemURL:http://www.freepatentsonline.com/5849939.html. 1998.

NGUYEN, N., DEMIREL, Y. Using thermally coupled reactive distillation columns in biodiesel production, Energy, 2011. doi:10.1016/j.energy.2011.05.020

PETERSON, C.L., M. FELDMAN, R. KORUS, e D.L. AULD.Batch type transesterificationprocess for winter rape oil.Applied Engineering In Agriculture 7, 711-716,1991.

PETERSON, C.L., HAMMOND, B., REECE D., THOMPSON, J. E BECK, S. Performance and durability testing of diesel engines using ethyl and methyl ester fuels. Relatório da Universidade de Idaho, EUA para o Conselho Nacional de Biodiesel dos EUA. Disponível em: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19951231_gen-158.pdf.1995

RIVA, G., TOSCANO, G., FOPPA PEDRETTI, E., DUCA, D.Refined soybean oil transesterification enhanced by sonication. Biomass and Bioenergy. 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.03.023

SAKA, S, Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, Fuel 80, 225-231, 2001.

SANTANA, G.C.S., MARTINS, P.F., DE LIMA DA SILVA, N., BATISTELLA, C.B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil.Chemical engineering research and design 88, 626–632, 2010.

SHARMA, Y.C., SINGH, B., KORSTAD, J., Latest developments on application of heterogenous basic catalystsfor an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, Fuel 90, 1309–1324, 2011.

SON, S.M., KUSAKABE, K. Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst, Chem. Eng. Process., 2011. doi:10.1016/j.cep.2011.04.001

STAMENKOVIC, O.S., VELICKOVIC, A.V., VELJKOVIC, V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. Fuel. 2011. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.049

SUPPALAKPANYA, K., RATANAWILAI. S.B., TONGURAI, C. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth.Applied Energy 87, 2356–2359, 2010.

TAN, K.T., LEE, K.T., MOHAMED, A.R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. Bioresource Technology 101, 965–969, 2010.

TRENTIN, C.M., LIMA A. P., ALKIMIM I. P., SILVA C., CASTILHOS F.,MAZUTTI M. A., OLIVEIRA, J. V. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a

microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent.Fuel Processing Technology 92, 952–958, 2011.

TURKAY S, CIVELEKOGLU H. Deacidification of sulfur olive oil. I. Single-stage liquid–liquid extraction of miscella with ethyl alcohol. J Am Oil ChemSoc 68, 83–6, 1991.

VAN MANH, D., CHEN, Y., CHANG, C., CHANG, M. Biodiesel production from Tung oil and blended oil via ultrasonic transesterification process. J. Taiwan Inst.Chem.Eng. 2011. doi:10.1016/j.jtice.2010.11.010

WANG, Z., ZHUGE, J., FANG, H., PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. BiotechnolAdv 19, 201–23, 2001.

WEN, G.D., XU, Y.P., MA, H.J., XU, Z.S., TIAN, Z.J. Production of hydrogen by aqueousphasereforming of glycerol.Int J Hydrogen Energy 33, 6657–66, 2008.

YUSUF, N.N.A.N., KAMARUDIN , S.K. , YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production.Energy Conversion and Management 52,2741–2751, 2011.

ZHANG, Y., LU, X.H., YU, Y.L., JI, J.B. Study on the coupling process of catalytic esterification and extraction of high acid value waste oil with methanol. In: Zhuang X, editor. International conference on biomass energy technologies.Guangzhou, China; 2008.

ANEXO I

Composição dos ácidos graxos

A composição dos ácidos graxos do óleo de soja e do óleo de milho, utilizadas para o calculo da conversão foram:

Tabela 15 - Oleo de SOJA

Acido graxo	**Palmitico (16:0)**	**Stearico (18:0)**	**Oleico (18:1)**	**Linoleico (18:2)**	**Linolênico (18:3)**
% peso	11,2	3,57	23,79	55,84	5,6
Peso molecular	256,4	284,5	282,5	280,5	278,5

MW_{tri} = 872,92 g/mol, Fonte: De Lima Da Silva, 2011.

Tabela 16 - Oleo de Milho

Acido graxo	**Palmitico (16:0)**	**Stearico (18:0)**	**Oleico (18:1)**	**Linoleico (18:2)**	**Linolênico (18:3)**	**Outros**
% peso	2,58	1,66	13	77,18	0,66	4,91
Peso molecular	256,4	284,5	282,5	280,5	278,5	

MW_{tri} = 876,1 g/mol, Fonte: Dantas et al., 2011.