



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMPUS DE CURITIBA

DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

E DE MATERIAIS - PPGEM

JOÃO BATISTA DA SILVA FILHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS E
GORDURAS RESIDUAIS (OGR) EM REATOR
QUÍMICO DE BAIXO CUSTO**

MANAUS

FEVEREIRO – 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JOÃO BATISTA DA SILVA FILHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS E
GORDURAS RESIDUAIS (OGR) EM REATOR
QUÍMICO DE BAIXO CUSTO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia de Materiais, da Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof.^a Livia Mari Assis, Dra.

Co-orientador: Prof.^a Ana Mena Barreto Bastos, Dra.

MANAUS

FEVEREIRO – 2010

TERMO DE APROVAÇÃO

JOÃO BATISTA DA SILVA FILHO

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS (OGR) EM REATOR QUÍMICO DE BAIXO CUSTO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Giuseppe Pintaúde, D.Eng.
Coordenador de Curso

Banca Examinadora

Prof. Livia Mari Assis, D.Sc.
(UTFPR)

Prof. Libertalamar Bilhalva Saraiva, D.Eng.
(IFAM)

Prof. Marcos F.O. Schiefler Filho, D.Eng.
(UTFPR)

Manaus, 26 de Fevereiro de 2010

Dedico a Deus, meu Pai misericordioso e a
Nosso Senhor Jesus Cristo meu maior
intercessor junto a Deus.

Ao meu irmão Laudelino

AGRADECIMENTOS

À Dra. Lívia Mari Assis, pela honra e oportunidade de poder realizar este trabalho sob a sua orientação; por toda sua receptividade, empenho e atenção prestados na elaboração da dissertação.

À Dra. Ana Mena Barreto Bastos, pelo apoio sempre dispensado na realização de todo o trabalho laboratorial.

Aos meus pais, João Batista e Floracy, que me deram a educação básica para ser “gente”, mostrando o caminho para eu ser uma pessoa simples, respeitadora e batalhadora.

À Naza, pela compreensão da minha ausência e pelo apoio sempre presente demonstrado durante a elaboração desta dissertação.

Aos meus irmãos Laudelino, Sônia, Siléia e Simita. À minha avó, tias e primos que, mesmo fisicamente distantes, estiveram sempre próximos, com incentivo, orações, compreensão e apoio.

À Maíra Nobre, da coordenação, sou muito grato pelas mensagens positivas e alegres que me proporcionou.

Aos coordenadores do Minter/Manaus: Paulo André Beltrão, Vicente Lucena, José Pinheiro e Gutembergue Arruda pela compreensão, esforço, incentivo e apoio, pois sem a iniciativa deles não seria possível a realização desse primeiro Minter no Estado do Amazonas.

Aos professores da UTFPR, pelas orientações, ensinamentos e dedicação ao se deslocarem de Curitiba até Manaus para ampliar nossos conhecimentos.

Ao Prof. Geraldo e à Rafaela, da GEAQMA, pelo apoio dado nos trabalhos de laboratórios. Aos amigos Luciana, Winnie, Laís, Bruna, Adriana, Lawrence, Felipe e Gabriel do Laboratório de Pesquisa e Produção.

À FAPEAM, por ter proporcionado por determinado período uma bolsa de estudos que apoiou a realização desta dissertação.

Por fim, agradeço a todos que torceram por mim, transmitindo força, energia e pensamento positivo.

*Não é o desafio com que nos deparamos
que determina quem somos e o que
estamos nos tornando, mas a maneira
com que respondemos ao desafio.*

*Somos combatentes, idealistas, mas
plenamente conscientes, porque o ter
consciência não nos obriga a ter teoria
sobre as coisas: só nos obriga a sermos
conscientes.*

*Problemas para vencer, liberdade para
provar. E, enquanto acreditarmos no
nosso sonho, nada é por acaso.*

(Henfil)

SILVA FILHO, João Batista da, **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 73 p.

RESUMO

Este trabalho trata da produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR). As amostras de OGR coletadas foram filtradas e dispostas em um único recipiente, uma amostra de 3 L foi seca sob vácuo e analisada. O processo de produção de biodiesel foi conduzido em duas etapas, a primeira etapa foi realizada em bancada laboratorial, utilizando-se de um planejamento fatorial visando a otimização das seguintes condições reacionais: a porcentagem de catalisador, a temperatura e o tempo. A segunda etapa foi realizada em um protótipo piloto simplificado, onde pretendeu-se produzir 50 L de biodiesel etílico, empregando as condições otimizadas na primeira etapa. Após a produção do biodiesel etílico em escala de bancada, este foi purificado empregando-se lavagem alternada com água e ácido fosfórico 0,5 mol/L na temperatura de 50°C, seguida de secagem. Para calcular o rendimento em massa (%), empregou-se o método gravimétrico e para o rendimento em éster (%) utilizou-se a cromatografia em coluna. A melhor performance reacional da catálise alcalina foi verificada para as condições: catalisador de 0,8%, temperatura de 50°C e tempo de 60 min.

Palavras-chave: óleos e gorduras residuais (OGR), biodiesel etílico, cromatografia em coluna.

SILVA FILHO, João Batista da, **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 73p.

ABSTRACT

This work deals with the production of biodiesel ethyl oils and fats from (OGR). OGR samples collected were filtered and prepared in a single container, a sample of 3 L was dried under vacuum and analyzed. The process of biodiesel production was conducted in two stages, the first stage was conducted in laboratory bench, through a factorial design in order to optimize the following reaction conditions: the percentage of catalyst, temperature and reaction time. The second stage was performed in a simplified prototype pilot, which aimed to produce 50 L of biodiesel ethyl, using the optimized conditions in the first step. After the production of biodiesel ethyl on a bench, it was purified using alternating washing with water and phosphoric acid 0.5 mol / L at 50 ° C and subsequent drying. To calculate the mass yield (%), employed the gravimetric method and the ester yield (%) used the column chromatography. The best performance of the catalyzed reaction was found to alkaline conditions: catalyst 0.8%, temperature 50 ° C and time 60 min.

Keywords: Waste oils and fats (OGR), biodiesel ethyl, column chromatography.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.1.1 Objetivo geral	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Biodiesel	3
2.1.1 Definição geral.....	3
2.1.2 Definição técnica	3
2.2 Produção de Biodiesel	4
2.2.1 Matérias-Primas	4
2.2.2 A Reação Química: Transesterificação.....	11
2.2.3 Produção do biodiesel em reator batelada	18
2.3 Outras formas de produzir biodiesel	20
2.3.1 Forno de microondas.....	20
2.3.2 Ultra-som	20
2.3.3 Álcool supercrítico	20
2.4 As especificações do biodiesel	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Preparação da Matéria-prima.....	24
3.1.1 Filtração/Homogeneização.....	24
3.1.2 Secagem	25
3.2 Caracterização da matéria-prima	26
3.2.1 Umidade	26
3.2.2 Índice de Saponificação - norma AOCS Cd 3-52.....	26
3.2.3 Índice de Acidez	27
3.3 Produção do Biodiesel de OGR (em laboratório).....	29
3.3.1 Planejamento experimental.....	29
3.3.2 Procedimento para produção de biodiesel etílico de OGR.....	30
3.3.2.1 Transesterificação etílica do OGR	31

3.3.2.2	Decantação das fases biodiesel/glicerina	33
3.3.2.3	Purificação do biodiesel etílico de OGR e caracterização	33
3.4	Construção do reator de 56 L para a produção de biodiesel no IFAM	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Análises físico-químicas do OGR.....	38
4.2	Produção do biodiesel etílico de OGR em laboratório	38
4.3	Produção do biodiesel em reator químico de 56 L construído no IFAM	43
5	CONCLUSÕES.....	44
6	TRABALHOS FUTUROS.....	45
	REFERÊNCIAS.....	46
	ANEXO A – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Reação de transesterificação de óleos vegetais	3
Figura 2.2- Estrutura dos ácidos palmítico (16:0) (1), esteárico (18:0) (2), oléico (18:1) (3) e linoléico (18:2) (4).....	7
Figura 2.3 - Esquema da reação geral de transesterificação do triglicerídeo	12
Figura 2.4 - Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise alcalina	14
Figura 2.5 - Reação secundária durante a transesterificação: reação de saponificação	15
Figura 2.6 - Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida	17
Figura 2.8- Fluxograma do processo de produção do biodiesel (PARENTE, 2003) .	19
Figura 3.1 – Diagrama esquemático mostrando as etapas do trabalho experimenta	23
Figura 3.2 – Etapas do preparo e caracterização da amostra de OGR	24
Figura 3.3- Sistema de filtragem a vácuo de OGR	25
Figura 3.4- Sistema de secagem a vácuo	25
Figura 3.5 - Esquema do processo utilizado para a produção do biodiesel	31
Figura 3.6 - Rota-evaporador para a reação de transesterificação	32
Figura 3.7 - matérias-primas: OGR, álcool, catalisador (KOH)	32
Figura 3.8 - Decantação da glicerina e do biodiesel	34
Figura 3.9 - Processo de lavagem para purificação do biodiesel	34
Figura 3.9 – Fotografias dos itens de montagem do reator de biodiesel no IFAM – (a) vista superior do reator de biodiesel (b) resistência por imersão, (c) cilindro e serpentina do condensador de vapores, (d) motor de agitação, (e) haste de agitação, e (f) reator de 56 L usado na produção de biodiesel.....	37

Figura 4.1- Representação gráfica da análise dos efeitos individuais e interações das variáveis estudadas 40

Figura 4.2- Gráfico de contorno para a resposta rendimento em massa (%)..... 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais (%)	4
Tabela 2.2 – Identificação e fórmulas químicas de alguns Ácidos Graxos (adaptado de Heimann, 1982).....	7
Tabela 2.3- Comparação entre o éster metílico e etílico.	10
Tabela 2.4- Especificação do biodiesel (Fonte: RANP N° 7, 2008).....	22
Tabela 3.1 - Planejamento Fatorial 2^3 de três variáveis com dois níveis e três experimentos no ponto central da transesterificação etílica da amostra de OGR.	30
Tabela 4.1- Resultados da caracterização do OGR.....	38
Tabela 4.2 Resultados da produção do biodiesel etílico de OGR em laboratório.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.G.L.	- Ácidos graxos livres
ANOVA	- Análise de variância
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustível
g	- Grama
h	- Hora
I.A.	- Índice de acidez
I.A.A.O.	- Índice de acidez em % m/m de ácido oléico
Kg	- Kilograma
L	- Litros
m/m	- Massa por massa
m ³	- Metro cúbico
mg	- miligrama
min.	- Minuto
mL	- Mililitros
OGR	- Óleos e Gorduras Residuais
OV	- Óleos e Gorduras Virgens
P.M.	- Peso molecular
PC	- Ponto central
PVC	- Cloreto de polivinila
RANP	- Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustível
SIM	- Sistema Interligado Nacional
W	- Watts

LISTA DE SÍMBOLOS

R	- Grupo alquila
CH ₃ CH ₂ OH	- Álcool etílico
KOH	- Hidróxido de potássio
NaOH	- Hidróxido de sódio
CH ₃ OH	- Metanol
°C	- Graus Celsius
K	- Graus Kelvin
HCl	- Ácido clorídrico
H ₃ PO ₄	- Ácido fosfórico
pH	- Potencial Hidrogeniônico
∅	- Diâmetro

1 INTRODUÇÃO

O sistema elétrico brasileiro é composto por duas grandes zonas de fornecimento, o Sistema Interligado Nacional (SIN) e os Sistemas Isolados. Os Sistemas Isolados atendem atualmente cerca de 1,4 milhões de consumidores e abrangem integralmente os Estados do Acre, Amazonas, Amapá, Rondônia, Roraima e alguns municípios dos estados do Pará e Mato Grosso, além de três pequenas localidades no Nordeste (Fernando de Noronha, Batavo e Ilha de Camamu). Os sistemas isolados localizados na região Norte, respondem por 96% de toda a potência nominal instalada na área não interligada e se destacam ainda pelos elevados índices de exclusão elétrica (SANTOS, 2008).

As particularidades geográficas têm dificultado os projetos de expansão de rede, aumentando a geração descentralizada, o que acaba por elevar o consumo de combustíveis fósseis, em especial o óleo diesel. Este consumo nos sistemas isolados é da ordem de 1,3 milhões de m³ de óleo leve e 940.000 toneladas de óleo pesado por ano, distribuídos entre as capitais (Manaus, Rio Branco, Porto Velho e Macapá) e os 273 sistemas do interior. Estes últimos se caracterizam, salvo raras exceções, pelo baixo fator de carga e pela complexa logística de transporte do combustível para atendimento das usinas térmicas (SANTOS, 2008).

Neste contexto, buscam-se soluções viáveis para o atendimento às demandas de combustíveis nestas regiões tão carentes. Dentre as alternativas de maior interesse citam-se as fontes de biomassa, consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável.

A utilização de biomassa vegetal, disponível na região amazônica ou oriunda do processamento de alimentos em centros urbanos como a cidade de Manaus, como propõe este trabalho, denominada de óleos e gorduras residuais (OGR), deve reduzir os custos dos combustíveis usados na geração de energia elétrica e no transporte (motores dos barcos), tornando-os mais acessíveis para as populações isoladas que dependem do óleo diesel.

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador

ácido ou básico, processo chamado de transesterificação, sendo uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel (FERRARI, 2005).

Assim, o reaproveitamento de resíduos gerados na indústria alimentícia para produção de biodiesel em função do crescimento da população consumidora, é uma possibilidade de incremento da produção e da conscientização sobre a importância da preservação ambiental, tendo em vista a grande necessidade de buscar alternativas energéticas limpas como forma de contribuir para um desenvolvimento sustentável menos poluente (COSTA NETO, 2000).

O Desenvolvimento Sustentável, busca conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental e, ainda, o fim da pobreza no mundo. A humanidade de hoje tem a habilidade de desenvolver-se de uma forma sustentável, entretanto é preciso garantir as necessidades do presente sem comprometer as habilidades das futuras gerações em encontrar suas próprias necessidades.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a produção de biodiesel etílico de OGR obtidos na cidade de Manaus (AM), que possui grande disponibilidade de matéria-prima, visto que possui uma população de cerca de 1.646.602 habitantes (Censo IBGE 2005) e conta com mais de 140 grandes restaurantes (Prefeitura de Manaus) e aproximadamente 180 cozinhas industriais (Suframa).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Produzir biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR), através da catalise alcalina, em reator químico de baixo custo; para utilização em motores diesel, usados na geração de energia elétrica.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Proceder a reação em escala de laboratório para produção de biodiesel etílico com catálise alcalina;
- Caracterizar as amostras de OGR empregando os índices de saponificação, acidez e iodo;
- Estudar a influencia dos parâmetros: Temperatura, Catalisador e Tempo no rendimento da produção de biodiesel etílico com catálise alcalina, em bancada laboratorial;
- Construir um reator de baixo custo, usado na produção de biodiesel em escala piloto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

2.1.1 Definição geral

O termo biodiesel associa-se em geral a um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005).

2.1.2 Definição técnica

O termo biodiesel pode ser definido como combustível renovável produzido por reações catalíticas de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta, Figura 2.1. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como “*combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e/ou de gorduras animais*” (RESOLUÇÃO ANP 7, 2008).

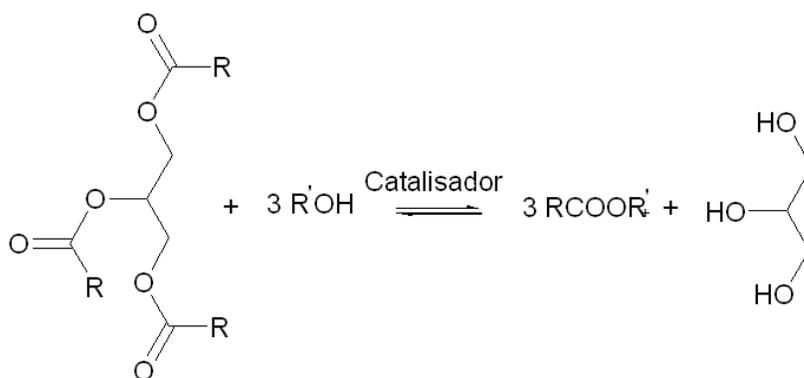


Figura 2.1- Reação de transesterificação de óleos vegetais.

2.2 Produção de Biodiesel

2.2.1 Matérias-Primas

2.2.1.1 Óleos e gorduras virgens (OV) e residuais (OGR)

A principal matéria-prima na obtenção de biodiesel são os óleos vegetais extraídos de oleaginosas e gorduras de origem animal.

Os óleos e gorduras são formados basicamente por triglicerídeos (REDÁ e CARNEIRO, 2007), e existe uma grande variedade de oleaginosas que são potenciais fontes de óleos vegetais para produção de biodiesel.

No Brasil, as opções de matéria-prima para fabricação de biodiesel são os óleos de amendoim, algodão, mamona, soja, girassol, gergelim, canola e dendê. Além dessas alternativas, porém de menor domínio tecnológico, podem ser citados como fonte de matéria-prima o babaçu, o pinhão-manso, a macaúba e a oiticica (COSTA NETO et al., 2000; LIMA et al., 2007; PERES, 2006; FERRARI et al., 2005; GRIMALDI et al., 2005; MENEGHETTI et al., 2006). Existem fatores importantes que devem ser considerados na escolha desta matéria-prima.

A relação entre o percentual de óleo da semente e o rendimento por hectare, além do tipo de oleaginosa economicamente disponível na região devem ser considerados na escolha do óleo vegetal. A Tabela 2.1 apresenta a composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais (PINTO et al., 2005; REDÁ e CARNEIRO, 2007; GRIMALDI et al., 2005; ABREU et al., 2004).

Tabela 2.1- Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais (%)

Óleo vegetal	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Linoléico (18:2)
Algodão	29	1	13	57
Milho	6	2	44	48
Soja	14	4	24	52
Girassol	6	3	18	73
Palma	41	5	42	10
Piqui	40	2	47	4

A estrutura química das gorduras animais é semelhante a dos óleos vegetais, pois ambas apresentam triglicerídeos de ácidos graxos. No entanto, essas estruturas diferem no tipo e distribuição desses elementos, quando se combinam com o glicerol.

As principais gorduras animais passíveis de serem transformadas em biodiesel são o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco. Neste caso, o alto teor de ácidos graxos saturados determina o aumento do ponto de névoa e do ponto de entupimento de filtro a frio, propriedades indesejadas. Por outro lado, o biodiesel obtido de gorduras animais apresenta maiores número de cetano e poder calorífico (LEBEDEVAS et al., 2006).

Constituição química

Os óleos e gorduras são compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio, com predomínio do hidrogênio (VICENTE et al., 1997). São insolúveis na água, mas solúveis em solventes orgânicos como o benzeno, éter de petróleo e clorofórmio (HEIMANN, 1982). Os constituintes mais importantes da mistura lipídica que compõe os óleos e as gorduras são os triglicerídeos (acompanhados de 0,1 - 0,4 % de mono e diglicerídeos). Existem ainda em concentrações variáveis ácidos graxos livres, fosfoglicerídeos, sacaroglicerídeos, esfingolipídios, álcoois superiores e os seus ésteres e éteres, esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, lipovitaminas, antioxidantes e compostos aromáticos (HEIMANN, 1982).

Os triglicerídeos são ésteres formados por um tri-álcool (o glicerol) e 3 moléculas de ácidos graxos (HEIMANN, 1982). Os termos monoglicerídeo e diglicerídeo são usados quando só um ou dois dos grupos OH do glicerol estão esterificados com ácidos graxos. Comparados com os triglicerídeos, os monoglicerídeos e os diglicerídeos são menos solúveis em solventes lipofílicos e a solubilidade dos monoglicerídeos é inferior à dos diglicerídeos (HEIMANN, 1982).

Os ácidos graxos caracterizam marcadamente os triglicerídeos, assim como os diglicerídeos e os monoglicerídeos, estando as propriedades destes ésteres diretamente ligadas à espécie de ácidos graxos componentes (COSTA, 1986; CANAKCI e VAN GERPEN 2001a).

Os ácidos graxos, salvo raras exceções, são os componentes mais abundantes de qualquer óleo ou gordura. Geralmente, eles não estão presentes como ácidos graxos livres e quando estão nesta forma livre, encontram-se em pequenas quantidades (HARWOOD e APARÍCIO, 2000). Os ácidos graxos dos óleos vegetais comuns são formados por uma cadeia hidrocarbonica, não ramificada, em geral com um número par de carbonos, apresentando ou não insaturações sob a forma de duplas ligações e tendo duas extremidades polares, uma constituída pelo grupo metílico CH_3 e outra a que está ligada a função ácido COOH (COSTA, 1986). A Tabela 2.2 apresenta alguns ácidos graxos mais freqüentes nos óleos e gorduras.

Os ácidos graxos saturados não apresentam nenhuma ligação insaturada e segundo Denniston et al. (2001), quando apresentam dez ou mais carbonos são sólidos à temperatura ambiente, devido ao ponto de fusão aumentar com o aumento do número de átomos de carbonos na cadeia. Os ácidos graxos insaturados são caracterizados por terem uma a seis ligações duplas reativas na molécula e designam-se por ácidos graxos monoinsaturados no primeiro caso e poliinsaturados, sempre que possuírem mais de uma ligação dupla (HEIMANN, 1982). Os ácidos graxos insaturados apresentam um ponto de fusão mais baixo e, em regra, são líquidos à temperatura ambiente (CHEFTEL e CHEFTEL, 1980).

Os óleos e gorduras comestíveis são constituídos basicamente por diferentes tipos de ácidos graxos que se encontram esterificados com o glicerol formando os triglicerídeos. As propriedades físicas e químicas das matérias graxas são determinadas pela natureza dos ácidos graxos que as constituem. A proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos é o que diferencia os óleos (líquidos) das gorduras (sólidas).

Os triglicerídeos constituídos predominantemente por ácidos graxos saturados com número de átomos de carbonos maior ou igual a 10 são sólidos. Os óleos, líquidos a temperatura ambiente, são constituídos em maior proporção por triglicerídeos formados em maior quantidade por ácidos graxos insaturados (REDÁ e CARNEIRO, 2007; VIANI e BRAZ FILHO, 1996).

Cerca de 90% dos óleos vegetais produzidos no mundo são formados por triglicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa, que varia de 16 a 20 átomos de

carbono, tendo como principais constituintes os ácidos palmítico (1), esteárico (2), oléico (3) e linoléico (4), Figura 2.2 (VIANI e BRAZ FILHO, 1996).

Tabela 2.2 – Identificação e fórmulas químicas de alguns Ácidos Graxos (adaptado de Heimann, 1982)

Ácidos Graxos Saturados		Ácidos Graxos Monoinsaturados			
Nome	Formulas	Nome	Formulas		
ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	C12:0	ácido caproleico	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	C10:1
ácido mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C14:0	ácido miristoleico	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	C14:1
ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C16:0	ácido palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C16:1
ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C18:0	ácido oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C18:1
ácido araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	C20:0	ácido α-11,12-ecosenoico	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	C20:1
ácido biênico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	C22:0	ácido erúcico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	C22:1
ácido lignocérico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	C24:0	ácido α-15,16 tetracosenoico	C ₂₄ H ₄₆ O ₃	C24:1
ácido cerotico	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	C26:0	ácido ximénico	C ₂₆ H ₅₀ O ₂	C26:1
Ácidos Graxos Poli-insaturados					
Nome	Formulas				
ácido linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C18:2			
ácido linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	C18:3			
ácido araquidônico	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	C20:4			

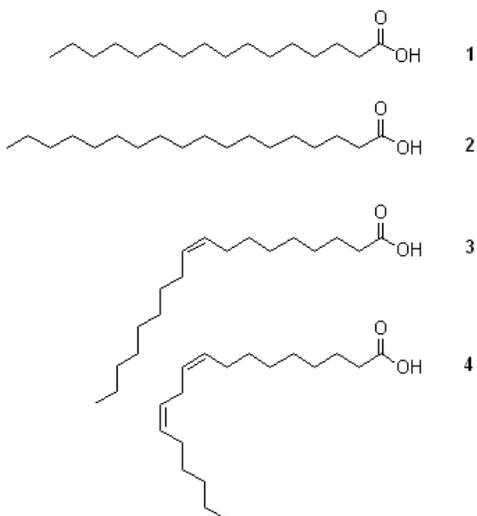


Figura 2.2- Estrutura dos ácidos palmítico (16:0) (1), esteárico (18:0) (2), oléico (18:1) (3) e linoléico (18:2) (4).

Óleos e gorduras residuais (OGR)

Os OGR resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Os óleos de fritura representam grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa e águas residuais de processos de indústrias alimentícias (VIEIRA, 2008).

Estima-se que 70 a 95 % do custo de produção do biodiesel resultem de suas matérias-primas (ZHANG et al., 2003). Neste sentido, a utilização de óleo vegetal usado em frituras pode ser uma alternativa de redução de custos (COSTA NETO et al., 2000; ENCINAR et al., 2005; GOMEZ et al., 2002; WANG et al., 2007; LEUG e GUO, 2006; KULKARNI e DALI, 2006; PENG et al., 2006). Porém, como é de se esperar, suas propriedades são diferentes daquelas dos óleos virgens. Alguns exemplos são a maior concentração de ácidos graxos livres, fator prejudicial no caso da catálise alcalina, além de viscosidade cinemática, calor específico, e tensão superficial maiores (PENG et al., 2006).

A utilização de OGR para a produção do biodiesel poderá reduzir a poluição ambiental, que é hoje um objetivo mundial, uma vez que o uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como o principal responsável pelo efeito estufa. Além disso, há o aspecto social, de fundamental importância, sobretudo considerando a possibilidade de desenvolvimento sustentável e regional, especialmente na geração de emprego e renda, contribuindo assim para minimizar os impactos ambientais.

2.2.1.2 Álcool

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico (MA e HANNA, 1999). O metanol é o álcool mais utilizado pelo seu baixo preço (MA e HANNA, 1999; LOTERO et al., 2005), contudo, o etanol produzido a partir de matérias-primas vegetais, exerce um efeito menos prejudicial sobre o meio ambiente, sendo um perfeito candidato para a produção de combustíveis provenientes apenas de materiais biológicos (DEMIRBAS, 2003). Atualmente, o caso mais comum de utilização de etanol para este fim é o do Brasil, com uma imposição de mistura de 5 % de biodiesel em todo o diesel consumido no país.

Segundo MACEDO e NOGUEIRA (2004), a transesterificação etílica é significativamente mais complexa do que a metílica, pois, com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado, maior o impedimento espacial do álcool com o triglicerídeo. O mesmo confirma PARENTE (2003), ao considerar que, técnica e economicamente, a reação via metanol é muito mais vantajosa do que a reação via etanol.

Porém, vale ressaltar que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas utilizando metanol ou etanol são equivalentes, uma vez que ambos os ésteres obtidos têm propriedades similares como combustível.

Segundo MACEDO e NOGUEIRA (2004), os ésteres metílicos apresentam melhor desempenho em relação aos ésteres etílicos, como se pode observar na Tabela 2.3.

O álcool mais utilizado na produção do biodiesel, até o momento, é o metanol. Porém, este estudo irá considerar a rota etílica de fabricação, visto que este é um álcool menos tóxico e de fonte renovável, além de ser mais vantajoso para o Brasil, pois o país já é produtor de etanol, tem a tecnologia necessária já desenvolvida e um mercado consolidado.

Vale observar que apenas o etanol anidro (ausência de água) tem sido apontado como eficiente na produção do biodiesel; pois de acordo com RAMOS (2003), ao se utilizar um etanol hidratado, a água comprometeria a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação, visto que esta tem caráter reversível. A

presença de água reduz o percentual de conversão, quando empregado transesterificação alcalina e dificulta a separação de fases.

Tabela 2.3- Comparação entre o éster metílico e etílico.

Propriedade	Éster metílico	Éster etílico
Conversão (óleo→biodiesel)	97,5 %	94,3 %
Glicerina total no biodiesel	0,87 %	1,40 %
Potência no motor comparada ao diesel	2,5 % menor	4 % menor
Consumo comparado ao diesel	10 % maior	12 % maior

Fonte: Macedo; Nogueira (2004)

2.2.1.3 Catalisadores

Os catalisadores utilizados podem ser homogêneos e heterogêneos. Entre os homogêneos estão as enzimas, os ácidos e os básicos.

A utilização de enzimas como catalisadores oferecem algumas vantagens em relação aos catalisadores ácidos e alcalinos; dentre elas, estão a menor sensibilidade à presença de água, a melhor recuperação do catalisador e a facilidade na separação do biodiesel. Esta tecnologia, no entanto, ainda se encontra em estudo no Brasil; sabe-se que em 1984 foi obtida uma patente relativa ao uso de guanidinas suportadas por polímeros orgânicos, porém é considerada uma alternativa de médio a longo prazo (VIANA, 2006), pois os rendimentos ainda não são satisfatórios.

O catalisador ácido mais comumente empregado é o ácido sulfúrico, porém, a velocidade da reação ainda é muito lenta quando comparada ao uso de um catalisador alcalino. Além disso, antes da utilização do produto final, para evitar danos aos motores, faz-se necessária a sua completa remoção.

Por outro lado, a catálise alcalina é muito rápida, gerando bons rendimentos, em geral superiores a 90 %, em relação à quantidade de óleo utilizada. No entanto, os catalisadores básicos são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos, afetam o rendimento da reação, pois consomem o catalisador formando géis e sabões.

Atualmente, o hidróxido de sódio (NaOH) é o catalisador mais usado nos estudos brasileiros e mundiais, tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. Este trabalho, no entanto, considerará o biodiesel produzido na presença de KOH como catalisador.

2.2.2 A Reação Química: Transesterificação

O processo de produção de biodiesel empregado mundialmente é a transesterificação de triglicerídeos, que compreende os óleos vegetais e as gorduras animais, com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, em maior quantidade, ésteres monoalquílicos, que compõem o biodiesel, e glicerol (VARGAS et. al., 1998 e ZAGONEL e RAMOS, 2001).

A reação de transesterificação fornece como co-produto, ao lado do biodiesel, o glicerol, um líquido incolor de alta viscosidade e alto ponto de ebulição, o qual tem inúmeras aplicações. Na indústria alimentícia, é usado como estabilizante, antioxidante, umectante e emulsificante. Na indústria farmacêutica, encontra uso em cosméticos e medicamentos. Na indústria química, é utilizado na obtenção de resinas e poliésteres (ARRUDA et al., 2007).

A reação de transesterificação é um processo reversível em que o equilíbrio depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: CH_3OH > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário. Assim, esterificações com alcoóis terciários são as mais lentas.

Em presença de catalisadores alcalinos, a espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A solvatação estabiliza o íon alcóxido e aumenta a acidez do álcool. A utilização de alcoóis de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina gerada como subproduto, prejudicando a separação de fases e diminuindo o rendimento da reação.

Os alcoóis etílico e metílico são os mais utilizados na alcóólise dos triacilgliceróis em presença de catalisador. A alcóólise conduzida com álcool metílico

apresenta vantagens sobre a rota etílica, pelo fato do metanol apresentar menor teor de água e levar aos ésteres graxos com maior rendimento e velocidade de reação (BONDIOLI, 2004; HOYDONCKX et al., 2004).

O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico e etílico, são os agentes de transesterificação mais empregados no processo (DARNOKO e CHERIAN, 2000; BARNWAL e SHARMA, 2005). Observa-se, em decorrência da estequiometria da reação, que teoricamente a partir de um mol de triglicerídeo são obtidos três mols de ésteres como mostra a Figura 2.3.

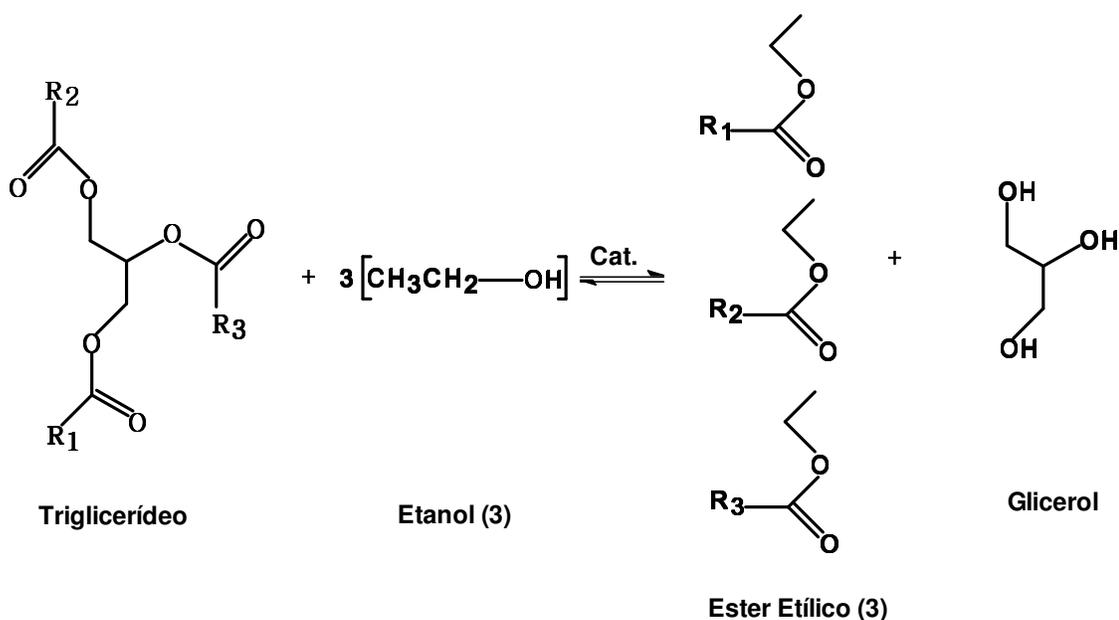


Figura 2.3 - Esquema da reação geral de transesterificação do triglicerídeo.

No Brasil, contudo, a produção em larga escala de etanol anidro a partir de biomassa faz com que a rota etílica de transesterificação seja vista como uma vantajosa alternativa (LIMA, 2004).

A transesterificação dos triacilgliceróis é conduzida em presença de catalisadores em condições que podem ser homogêneas ou heterogêneas. Nos

processos homogêneos, o tipo de catálise pode ser ácida ou alcalina (PINTO et al., 2005; VICENTE et al., 2004; HOYDONCKX et al., 2004; SUAREZ et al., 2007).

2.2.2.1 Catálise alcalina

Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os hidróxidos e os metóxidos de sódio e potássio (PINTO et al., 2005; BONDIOLI, 2004; VICENTE et al., 2004; LEUNG e GUO, 2006;). Os catalisadores básicos são os mais utilizados na produção de biodiesel por aumentar a velocidade da reação e permitir que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão. No entanto, a formação de sabão produz emulsões e diminui o rendimento da reação (PINTO et al., 2005; BONDIOLI, 2004; VICENTE et al., 2004).

Para uma reação completa na produção de biodiesel por catálise alcalina, os teores de ácidos graxos na matéria-prima devem ser inferiores a 0,5 %. Os óleos vegetais comercializados na forma bruta normalmente apresentam um índice de acidez na faixa de 0,5 a 3% (FERRARI et al., 2005). O sabão pode ser formado por dois mecanismos diferentes, pela hidrólise do triacilglicerol e pela neutralização dos ácidos graxos livres. Os sabões de potássio e sódio comportam-se de forma diferente. O primeiro permanece suspenso na camada de éster formada e não se mistura com o glicerol. O sabão de sódio, ao contrário decanta e facilita a solubilização do biodiesel no glicerol, favorecendo a formação de emulsões (LEUNG e GUO, 2006).

A utilização de alcóxidos (metóxido, etóxido, etc.) tem a vantagem de promover apenas a neutralização dos ácidos graxos livres, enquanto os hidróxidos, além da neutralização, também causam a saponificação dos triglicerídeos diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos (BONDIOLI, 2004; VICENTE et al., 2004). Como desvantagem, os alcóxidos apresentam a dificuldade de manipulação uma vez que são mais higroscópicos que os hidróxidos, além de mais caros (BONDIOLI, 2004; VICENTE et al., 2004; LEUNG e GUO, 2006).

Os Triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica é a substituição nucleofílica acílica. A transesterificação é um exemplo típico no qual um

éster se transforma em outro pela substituição do grupo alcóxila. O processo de obtenção do biodiesel com catálise alcalina é uma transesterificação na qual os ésteres são triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido.

Nesta reação, as principais etapas são as seguintes: (1) formação do alcóxido, (2) adição do nucleófilo, (3) eliminação do grupo de saída e (4) regeneração do catalisador (SCHUCHARDT et al., 1998). O mecanismo completo é apresentado na Figura 2.4.

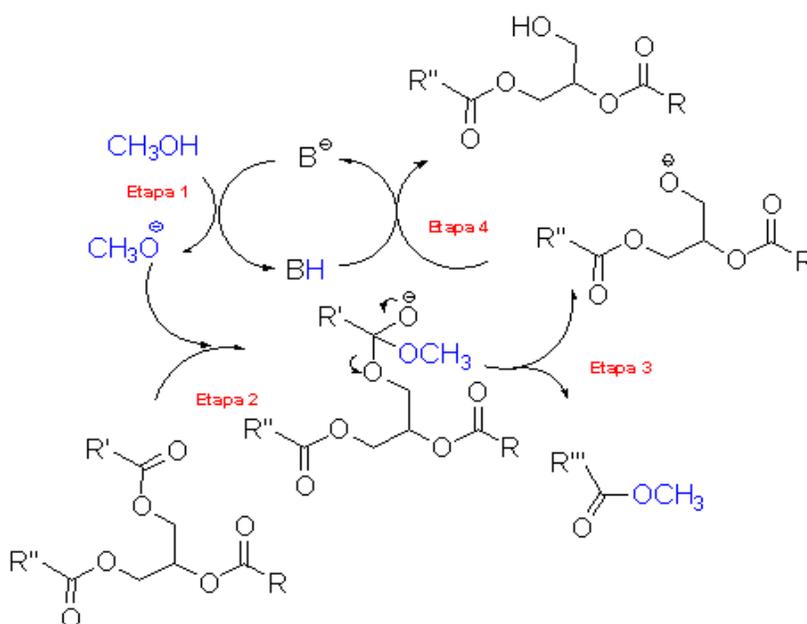


Figura 2.4 - Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise alcalina

Na etapa 1, o metanol em equilíbrio ácido-base com o catalisador (hidróxido de sódio ou potássio) é desprotonado formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte, o metóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerol formando um intermediário tetraédrico. Na etapa 3, ocorre a eliminação da base conjugada do glicerol e a formação do éster metílico. Na etapa 4, o catalisador é regenerado e o diacilglicerol é formado. O diglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoglicerídeo, que, por sua

vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol.

Vale ressaltar que a reação do hidróxido de potássio com o álcool leva à formação de água e, na presença do catalisador básico, poderá levar à hidrólise de algum éster produzido, com conseqüente formação de sabão, como mostra a Figura 2.5. Esta saponificação indesejável reduz o rendimento do éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsão. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento. Portanto, para uma transesterificação catalisada por bases, ambos os óleos ou gorduras e álcool devem ser isentos de água (GERIS, 2007).



Figura 2.5 - Reação secundária durante a transesterificação: reação de saponificação

Conforme ANTOLÍN et al. (2003) a reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

2.2.2.2 Catálise ácida

A alcólise com catálise ácida requer condições extremas de reação e apresenta rendimentos menores em relação ao processo alcalino (VICENTE et al., 2004). Resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas (BONDIOLI, 2004).

A catálise ácida, por outro lado, tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases biodiesel e glicerol (BONDIOLI, 2004; VICENTE et al., 2004). Como catalisadores, podem ser usados diferentes ácidos de Bronsted, tais como, ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico. Ácidos minerais são normalmente baratos e facilmente disponíveis. Ácidos de Lewis também têm sido usados como alternativa a ácidos de Bronsted (SCHUCHARDT et al., 1998; HOYDONCKX et al., 2004).

Na catálise ácida, Figura 2.6, a baixa reatividade do nucleófilo, isto é, o álcool, é compensada na primeira etapa através da ativação da carbonila por efeito do catalisador. A segunda etapa corresponde à adição do álcool sobre a carbonila. No intermediário tetraédrico, uma transferência de hidrogênio prepara o grupo de saída. Na etapa 4, o éster graxo é formado pela eliminação de um diacilglicerol, completando a substituição acílica. A etapa 5 corresponde ao equilíbrio ácido-base que restaura o catalisador. Como na catálise básica, o diacilglicerol sofre mais duas substituições consecutivas, fornecendo duas unidades adicionais do éster graxo (SCHUCHARDT et al., 1998).

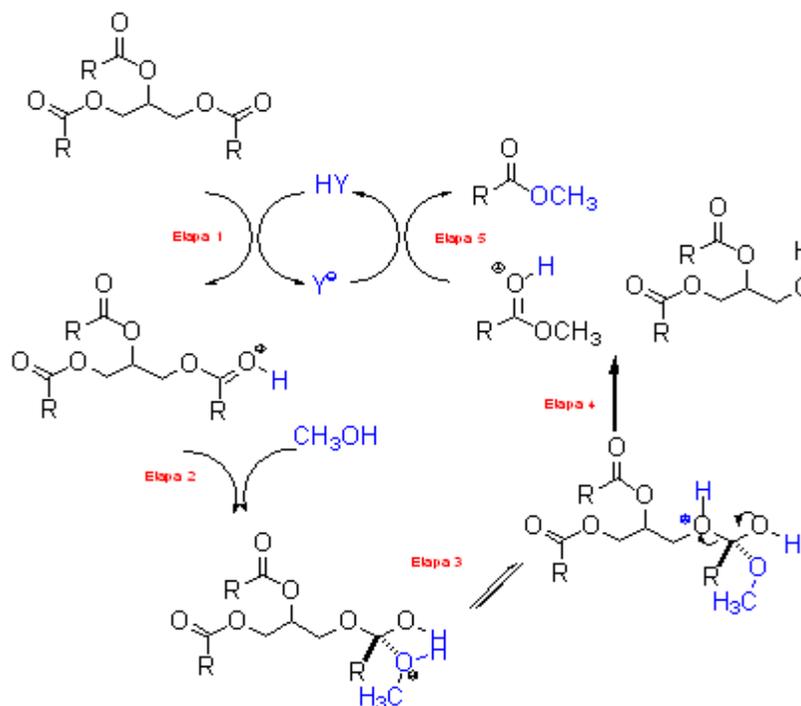


Figura 2.6 - Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida.

2.2.2.3 Outras Catálises

Na catálise homogênea, a separação do catalisador e do produto é uma tarefa nem sempre fácil, problema que é minimizado com o uso de catálise heterogênea. A transesterificação sob catálise heterogênea, entretanto, normalmente ocorre a velocidades menores do que na homogênea, exigindo condições mais vigorosas de reação como temperatura e pressão altas. Óxidos de zinco e alumínio, por exemplo, usados em misturas, têm sido empregados na obtenção de biodiesel (KIM et al., 2004; BOURNAY et al., 2005; MAZZOCCHIA et al., 2004).

Os biocatalisadores, como as lípases têm sido também empregados. Entre outras vantagens, a catálise enzimática pode ser conduzida em condições amenas, é quimiosseletiva e leva ao produto com bons rendimentos (ABIGOR et al., 2000; HSU et al., 2004; XU et al., 2003).

2.2.3 Produção do biodiesel em reator batelada

Na produção do biodiesel em reator batelada, misturam-se o álcool e o catalisador em um tanque com um agitador. A mistura é transferida para um reator fechado que, é usualmente aquecido a 70 °C, onde se acrescenta o óleo vegetal (MACEDO e NOGUEIRA, 2004). Ao final da reação, a carga que sai do reator contém todos os produtos da reação e o excesso de reagentes. Faz-se necessário, portanto, retirar os ésteres da massa resultante, assegurando-se, dessa forma, a pureza do produto final, obtendo-se desse modo, o teor máximo de glicerina aceito, que no caso brasileiro, varia de acordo com as especificações contidas nas normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motor diesel (Portaria ANP Nº 255, 2005, RANP 7-2008). Além disso, para que o álcool em excesso possa ser reaproveitado, precisa ser separado.

A massa que deixa o reator é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase mais densa é composta de glicerina, impregnada com excessos de álcool, água e impurezas inerentes à matéria-prima, enquanto que a fase leve é constituída de uma mistura de ésteres solúvel no excesso de álcool e também contendo impurezas.

A glicerina constituinte da fase de fundo deve ser sempre purificada, pois dessa forma apresentará maior valor de mercado, tornando mais competitivo o custo de venda do biodiesel. Normalmente, esta purificação é realizada por evaporação para a eliminação dos constituintes voláteis, que serão condensados posteriormente em um condensador, e por destilação a vácuo para a retirada de impurezas.

Quanto à fase leve, para a purificação do éster, é necessária a recuperação do álcool, que segue o mesmo procedimento utilizado na recuperação deste da glicerina: é realizada uma evaporação seguida de condensação, em condensador. O álcool recuperado das duas fases ainda contém quantidades significativas de água, sendo então necessário passar por uma destilação, no caso do metanol, e desidratação, no caso do etanol, pois neste último a dificuldade de separação da água é maior, visto que forma uma mistura azeotrópica (PARENTE, 2003).

Caso a purificação seja insuficiente ou a transesterificação tenha sido incompleta, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol, triglicerídeos

e álcool, sendo necessária, portanto, lavagem, centrifugação e posterior desumidificação, pois do contrário, a presença desses contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente. A figura 2.8 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel pelo processo de transesterificação.

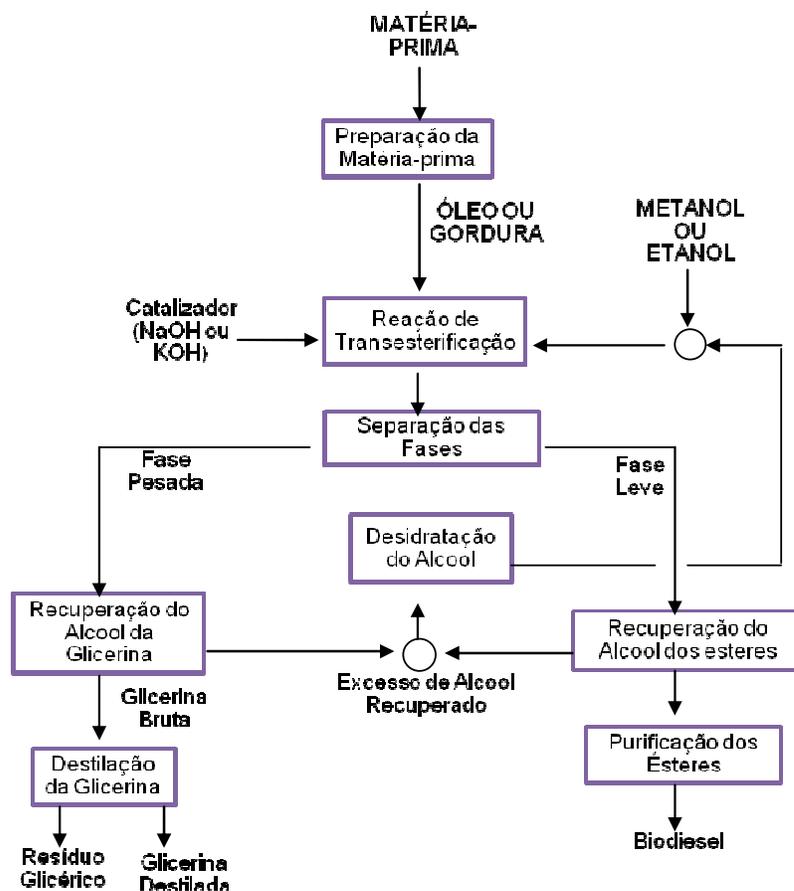


Figura 2.8- Fluxograma do processo de produção do biodiesel (PARENTE, 2003)

2.3 Outras formas de produzir biodiesel

Existem diferentes procedimentos industriais para obtenção do biodiesel, os quais podem ser conduzidos de forma contínua ou em batelada (BOURNAY et al., 2005).

2.3.1 Forno de microondas

Uma alternativa promissora aplicada à obtenção do biodiesel é o uso de microondas (MAZZOCCHIA et al., 2004; ABIGOR et al., 2000). O uso de microondas em síntese orgânica, muitas vezes, acelera a reação e aumenta o rendimento, permitindo a execução da reação de modo simples, eficiente e seguro. Resultados excelentes, por exemplo, foram alcançados com óleo de soja cru e reciclado (LEADBEATER e STENCEL, 2006). A reação foi conduzida em escalas de até 3 kg, com KOH a 1% em massa, a 50 °C em um forno de microondas de 600 W. Nestas condições, o biodiesel é obtido em rendimento quantitativo em apenas alguns minutos. O bom resultado é obtido inclusive com óleo de fritura.

2.3.2 Ultra-som

Além do uso de microondas, o ultra-som, do mesmo modo, tem sido utilizado como meio de acelerar a transesterificação (STAVARACHE et al., 2007, 2006, 2005; SIATIS et al., 2006; JI et al., 2006). O ultra-som é particularmente útil em casos como na transesterificação, nos quais os reagentes são imiscíveis, uma vez que promove um choque mais eficiente entre os líquidos, causando assim a emulsificação da mistura. Além das variáveis comuns, a frequência e a potência do ultra-som também influenciam no rendimento e no tempo da reação. Alcoóis secundários, por exemplo, os quais não sofrem a transesterificação em procedimentos comuns de refluxo, são rapidamente convertidos ao biodiesel quando a reação é submetida na presença de ultra-som (STAVARACHE et al., 2005).

2.3.3 Álcool supercrítico

Os processos de transesterificação com álcool supercrítico também têm sido estudados. Neste caso, a reação se processa mesmo na ausência do catalisador.

Condições supercríticas exigem altas temperaturas e pressão. Para os álcoois comuns, uma temperatura de 575 K tem sido utilizada. Entre outras vantagens, no fluido supercrítico não existe a formação de produtos saponificados, justamente pela ausência do catalisador básico. Além disso, os ácidos graxos livres são convertidos em ésteres, aumentando, assim, o rendimento da reação. As reações são normalmente muito rápidas. Utilizando-se o metanol, por exemplo, o processo supercrítico apresentou uma taxa de conversão a ésteres de 95% em apenas 10 min. (DEMIRBAS, 2005; DEMIRBAS, 2006).

2.4 As especificações do biodiesel

A especificação de um combustível para uso comercial é considerada uma etapa essencial para sua adequada introdução no mercado, pois deve compatibilizar e harmonizar interesses muitas vezes contraditórios entre produtores do combustível, fabricantes de motores e de sistemas associados, além de órgãos ambientais, dentro de limites tecnológicos e econômicos.

No Brasil, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional é regida pela RESOLUÇÃO ANP N^o 7, (2008) (anexo1).

A ANP utilizou as normas européias (DIN 14214) e americanas (ASTM D-6751) para elaborar as normas do biodiesel brasileiro. No entanto, cabe destacar que a produção internacional é voltada para o girassol e a canola e, portanto, possui características diferentes do biodiesel brasileiro, que utiliza outras matérias-primas como: soja, dendê, mamona e outras.

A Tabela 2.4, a seguir, apresenta uma descrição de propriedades do biodiesel, para ser utilizada como especificação para comercialização.

Tabela 2.4- Especificação do biodiesel (Fonte: RANP Nº 7, 2008)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
			-	-	EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	-
					-
					EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram realizados em duas etapas distintas. Na primeira etapa foi realizada a preparação, caracterização da amostra de OGR e realizado o estudo das variáveis que interferem no processo de produção do biodiesel em laboratório por meio de um planejamento fatorial. Na segunda etapa construiu-se um reator químico e produziu-se 56 L de biodiesel.

A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho.

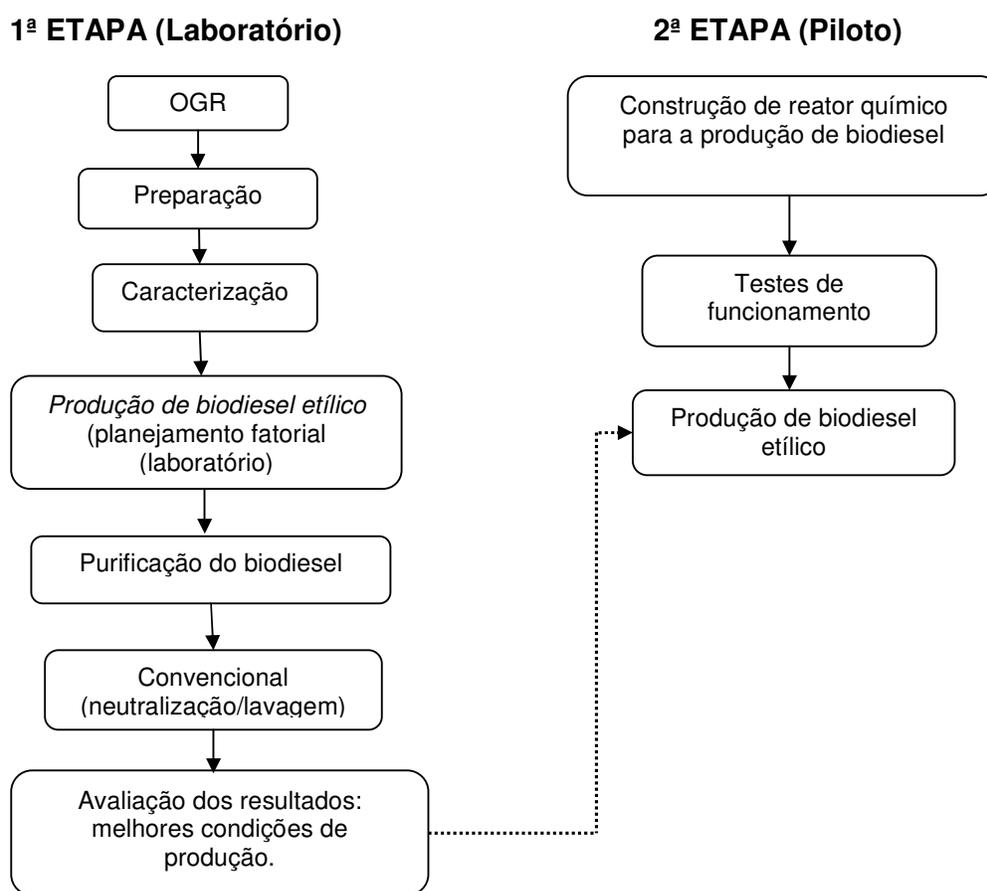


Figura 3.1 – Diagrama esquemático mostrando as etapas do trabalho experimental.

3.1 Preparação da Matéria-prima

A amostra de óleos e gorduras residuais (OGR) para o desenvolvimento deste trabalho foi fornecida pela empresa de realização de eventos, e que prepara os salgadinhos por imersão em óleo de soja aquecido. As amostras passaram pelo procedimento de preparação apresentado na Figura 3.2.

3.1.1 Filtração/Homogeneização

As amostras de OGR foram retiradas do fornecedor em baldes plásticos de 15 kg. O conteúdo de cada balde foi filtrado utilizando-se um sistema de pré-filtragem em uma peneira de nylon com um chumaço de lã de aço para reter as partículas maiores. Em seguida utilizou-se um processo de filtração a vácuo usando um filtro sintético para café, para reter as micro-partículas. Este sistema é mostrado na Figura 3.3.

Após a filtragem dos OGR individualizados, estes foram misturados em um tambor plástico de 200 L, para a homogeneização da matéria-prima de partida para as etapas subseqüentes: determinação de umidade e secagem.

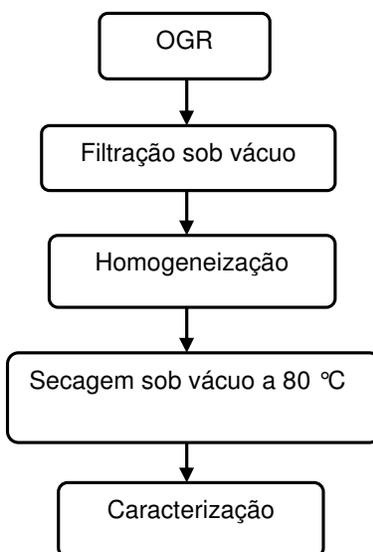


Figura 3.2 – Etapas do preparo e caracterização da amostra de OGR.



Figura 3.3- Sistema de filtragem a vácuo de OGR.

3.1.2 Secagem

Após a homogeneização dos OGR, uma amostra de 3L foi coletada para determinação de umidade. Este material foi seco sob vácuo, por 1 h 30 min a 80°C em um sistema montado com um Kitassato sobre uma chapa aquecedora acoplado a uma bomba de vácuo, conforme Figura 3.4.



Figura 3.4- Sistema de secagem a vácuo

3.2 Caracterização da matéria-prima

3.2.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado segundo a norma do Instituto Adolfo Lutz; onde uma alíquota da amostra é pesada em uma cápsula de porcelana previamente tarada e aquecida em estufa por 3 horas a 105 °C. Após este período a amostra é resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, e depois pesada. A operação de aquecimento e resfriamento é repetida até peso constante. A umidade é calculada de acordo com a Equação 3.1.

$$\text{Umidade \% (m/m)} = \frac{100 \times N}{P} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde N é o nº de gramas de umidade (perda de massa em g) e P é o nº de gramas da amostra.

3.2.2 Índice de Saponificação - norma AOCS Cd 3-52

O índice de saponificação é definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1g de óleo ou gordura. O valor obtido indica indiretamente a quantidade em peso de ácidos graxos, obtidos após a saponificação, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

Um equivalente químico de triglicerídeo corresponde a três equivalentes de KOH (P.M.= 56), o peso molecular médio do triglicerídeo é calculado pela equação 3.2.

$$\text{P. M. Médio} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{\text{I.S}} = \frac{168.000}{\text{I.S}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

O óleo é saponificado por meio de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. O excesso de álcali não utilizado para a saponificação é dosado por

meio de uma solução de ácido clorídrico 0,5 M. A diferença entre a prova em branco e o problema nos dá a quantidade de hidróxido de potássio utilizado na saponificação do óleo.

Procedimento:

Colocar, num erlenmeyer de 250 mL, uma alíquota de ± 2 g de óleo. Adicionar com auxílio de uma bureta, 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. Adaptar o erlenmeyer em condensador de refluxo. Ferver durante 30 minutos em banho-maria, agitando de vez em quando. Resfriar um pouco. Adicionar 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titular a quente o excesso de potassa com ácido clorídrico 0,5 M até que a coloração rósea desapareça. Efetuar paralelamente uma titulação em branco nas mesmas condições, mas sem a presença do óleo. A diferença entre os números de mL de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente a quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação, a Equação 3.3 calcula o índice de saponificação do óleo.

Cálculos:

$$I. S. = \frac{(V-v) \times 28}{P} \quad \text{Eq.3.3}$$

V= volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da prova em branco

v= volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da amostra

P= peso da amostra em g.

28= mg de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5M

3.2.3 Índice de Acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio.

A decomposição dos triglicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz,

sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são freqüentemente expressos em termos de índice de acidez, podendo sê-lo também em mL de solução normal por cento ou em g do componente ácido principal, geralmente o ácido oléico. Os regulamentos técnicos costumam adotar esta última forma de expressão da acidez.

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios.

Procedimento – As amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Pese 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicione 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicione duas gotas do indicador fenolftaleína. Titule com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos.

Cálculos- O índice de acidez em mg de KOH/g de óleo é calculado segundo a Equação 3.4 e em % m/m de ácido oléico pela Equação 3.5.

$$I.A (mgKOH/g \text{ óleo}) = \frac{V \times F \times 5,61}{P} \quad \text{Eq.3.4}$$

$$I.A.A. O \%(m/m) = \frac{V \times F \times 2,82}{P} \quad \text{Eq.3.5}$$

V = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação

F = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

3.3 Produção do Biodiesel de OGR (em laboratório)

3.3.1 Planejamento experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação no processo de produção do Biodiesel etílico de OGR, realizou-se um planejamento fatorial 2^3 com 8 ensaios ($2 \times 2 \times 2$) e 3 pontos centrais (PC), totalizando 11 experimentos. A influência dos fatores foi avaliada no programa MINITAB 14, no qual as variáveis independentes foram catalisador, temperatura e tempo de reação.

Os experimentos foram realizados segundo a matriz de planejamento, obtendo duas respostas, ou seja, duas variáveis dependentes: o rendimento de biodiesel em massa, obtido por análise gravimétrica e o rendimento em ésteres, por análise cromatográfica em coluna.

Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados a um limite de confiança de 95%. Realizou-se a Análise de Resíduos através do Teste de Significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste, em seguida obteve-se o Coeficiente de Determinação (R^2), que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos, calculou-se ainda os valores de F do Teste de Fisher para avaliar a significância do modelo. As Curvas de Contorno e as Superfícies de Respostas foram obtidas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

O planejamento fatorial adotado foi o modelo linear (L), com os níveis -1, +1 e 0, este é conhecido como planejamento cúbico, resultando numa distribuição cúbica.

Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial foram utilizados os parâmetros com seus limites de variação mínimos e máximos. Os valores das variáveis independentes selecionadas para cada experimento seguem na Tabela 3.1.

3.3.2 Procedimento para produção de biodiesel etílico de OGR

O processo de síntese do biodiesel etílico de OGR consiste nas seguintes etapas: secagem do OGR sob vácuo em chapa a 100 °C, durante 1 h 30 min; a reação do OGR com a mistura álcool/catalisador, separação dos ésteres da glicerina, purificação e a secagem do biodiesel. Todo o procedimento é ilustrado na Figura 3.5.

Tabela 3.1 - Planejamento Fatorial 2^3 de três variáveis com dois níveis e três experimentos no ponto central da transesterificação etílica da amostra de OGR.

Variáveis	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
(CAT) Catalisador (%KOH)	0,8	1,2	1,6
(T) Temperatura (°C)	50	60	70
(t) Tempo (min.)	60	75	90
Exp.	CAT	T	t
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	-1	1
4	-1	1	1
5	1	-1	1
6	1	1	-1
7	-1	1	-1
8	1	1	1
9 ^a	0	0	0
10 ^a	0	0	0
11 ^a	0	0	0

(-) nível inferior, (0) nível médio, (+) nível superior;

experimentos randomizados

^a Estimativa da variância (erros experimentais)

3.3.2.1 Transesterificação etílica do OGR

A produção do biodiesel em escala de laboratório foi realizada em bateladas de 100 g de OGR, que foram previamente aquecidos em banho-maria do rota-evaporador (Figura 3.6) obedecendo-se as condições reacionais para cada ensaio contido no planejamento experimental (Tabela 3.1).

O etanol e o KOH foram misturados à parte até a solubilização total do catalisador, mantendo-se a mesma temperatura do OGR (Figura 3.7).

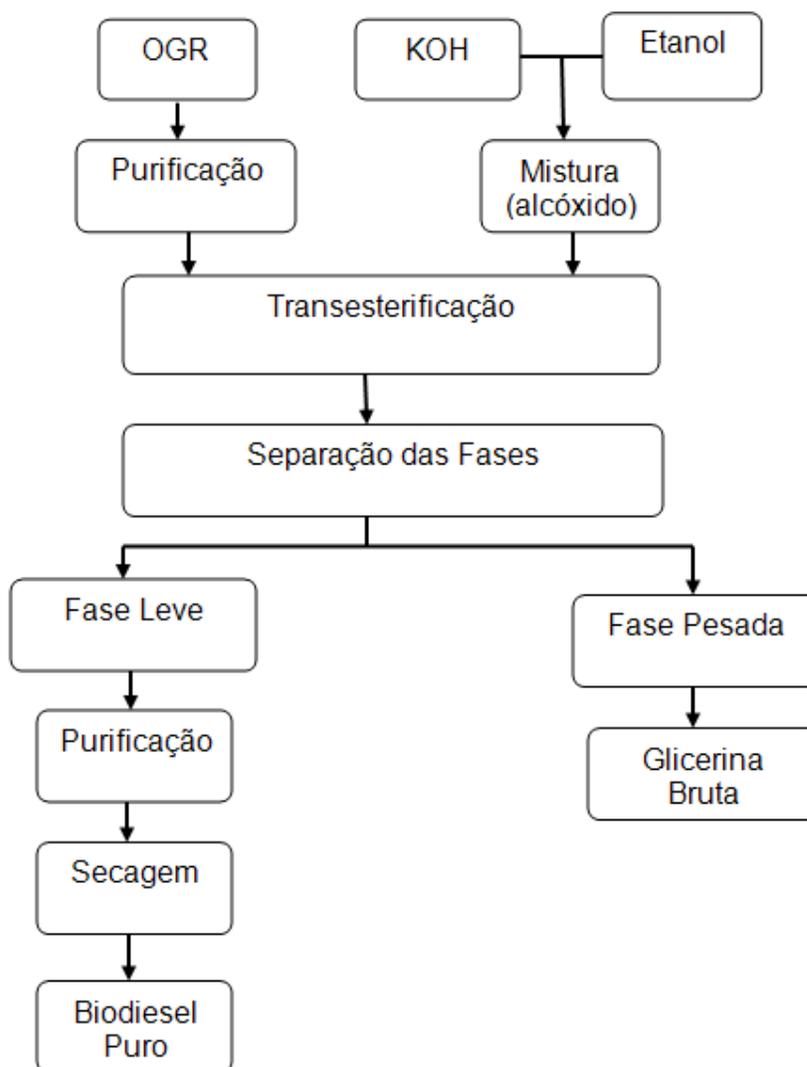


Figura 3.5 - Esquema do processo utilizado para a produção do biodiesel.

A síntese iniciou-se com a adição do agente transesterificante ao balão contendo o OGR, e manteve-se a mistura reacional em temperatura e agitação constantes até o tempo determinado pelo experimento.



Figura 3.6 - Rota-evaporador para a reação de transesterificação

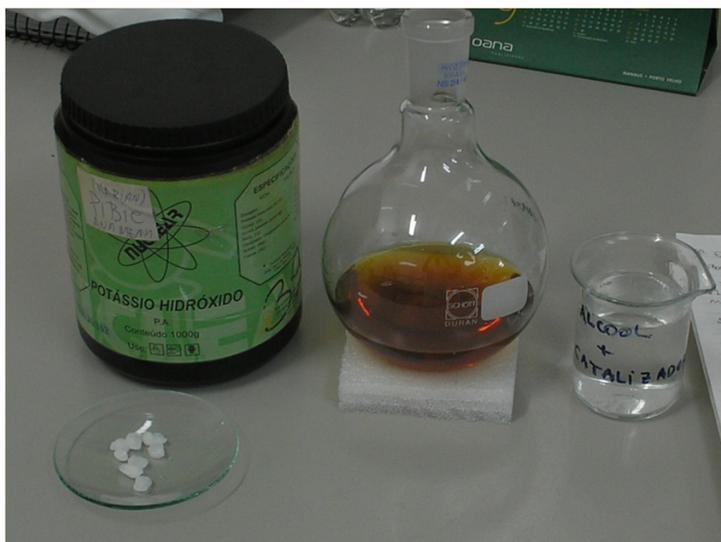


Figura 3.7 - matérias-primas: catalisador (KOH), OGR e álcool

3.3.2.2 Decantação das fases biodiesel/glicerina

Após a reação de transesterificação, a mistura obtida passou por um processo de destilação à pressão reduzida, para a remoção do álcool em excesso. Em seguida, a mistura éster/glicerina foi transferida para um funil de decantação, e mantida em repouso por 12 h, obtendo-se duas fases: biodiesel e glicerina (Figura 3.8).

3.3.2.3 Purificação do biodiesel etílico de OGR e caracterização

O biodiesel etílico de OGR foi lavado inicialmente com água destilada a 50 °C, a segunda lavagem foi realizada com solução de H_3PO_4 0,5 M e as demais com água destilada a 50 °C. Em todas as lavagens utilizou-se um pulverizador com o objetivo de se obter uma maior eficiência na remoção dos resíduos de catalisador, álcool e contaminantes (Figura 3.9).

Completada a etapa de lavagem, deixou-se a mistura (biodiesel/água) em repouso em um funil de decantação por 20 min., a fim de promover a completa separação das fases.

O quantitativo de lavagens é estabelecido pelo monitoramento do pH da água de lavagem que deve ficar em torno de 7, idêntico ao da água destilada, indicando desta forma a completa remoção do catalisador e neutralizante.

Finalizou-se o processo secando o biodiesel sob vácuo em chapa aquecedora a 100 °C por 1 h, em seguida, foi resfriado e pesado para cálculo de rendimento.

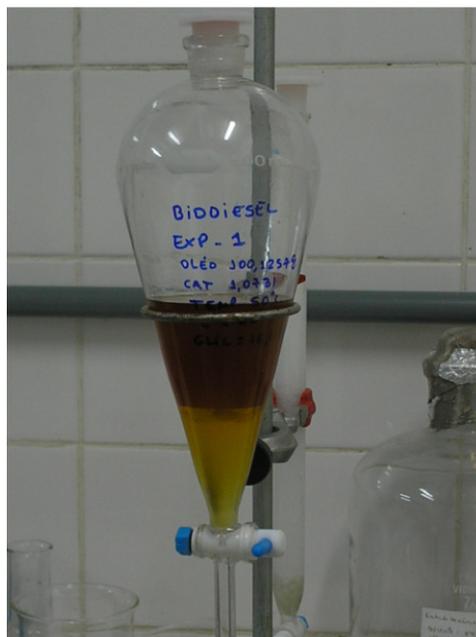


Figura 3.8 - Decantação da glicerina e do biodiesel



Figura 3.9 - Processo de lavagem para purificação do biodiesel.

3.4 Construção do reator de 56 L para a produção de biodiesel no IFAM

O reator de 56 L, para a produção de biodiesel foi construído segundo o desenho esquemático apresentado na Figura 3.10.

Para o corpo do reator utilizou-se um tambor metálico revestido de teflon, com 35,5 cm de \varnothing e 63 cm de altura. Na parte superior, Figura 3.11 (a), foi fixada, através do processo de soldagem, os seguintes componentes:

- suporte para fixação do motor que aciona o sistema de agitação;
- bucha para introdução do eixo do agitador que se encaixa no eixo do motor;
- Porca com rosca para fixação do flange para interligar a saída dos vapores do reator ao condensador.

O aquecimento dos reagentes no reator foi realizado através de processo de condução de calor por meio de uma resistência por imersão de 4000 Watts, Figura 3.11 (b). A resistência foi inserida no casco do reator e a fixação foi realizada por meio de soldagem de um sistema com rosca para que a resistência fosse perfeitamente encaixada, para evitar qualquer tipo de vazamento devido a dilatação dos metais envolvidos na construção do reator.

O sistema de condensação dos vapores que saem do reator foi construído a partir de tubo de cobre de 8 mm de diâmetro, que foi enrolado em forma de serpentina, de acordo com a Figura 3.11 (c). O cilindro de resfriamento foi confeccionado a partir de tubo de PVC de 60 mm de \varnothing , onde foi feito furo na parte de baixo e de cima, e adaptado as entrada e saída de água para que haja o resfriamento e conseqüente condensação dos vapores que saem do reator.

O sistema de agitação foi fabricado através de uma haste metálica cilíndrica com pedaços de haste plana fixadas simetricamente e perpendicularmente a haste cilíndrica, acopladas a um motor de máquina de lavar, como mostra as Figuras 3.11 (d) e 3.11 (e).

O reator para a produção de biodiesel numa escala maior que o nível de bancada, juntamente com o condensador acoplado a uma bomba de vácuo para recuperação do excesso de álcool após a reação de transesterificação é mostrado na Figura 3.11 (f).

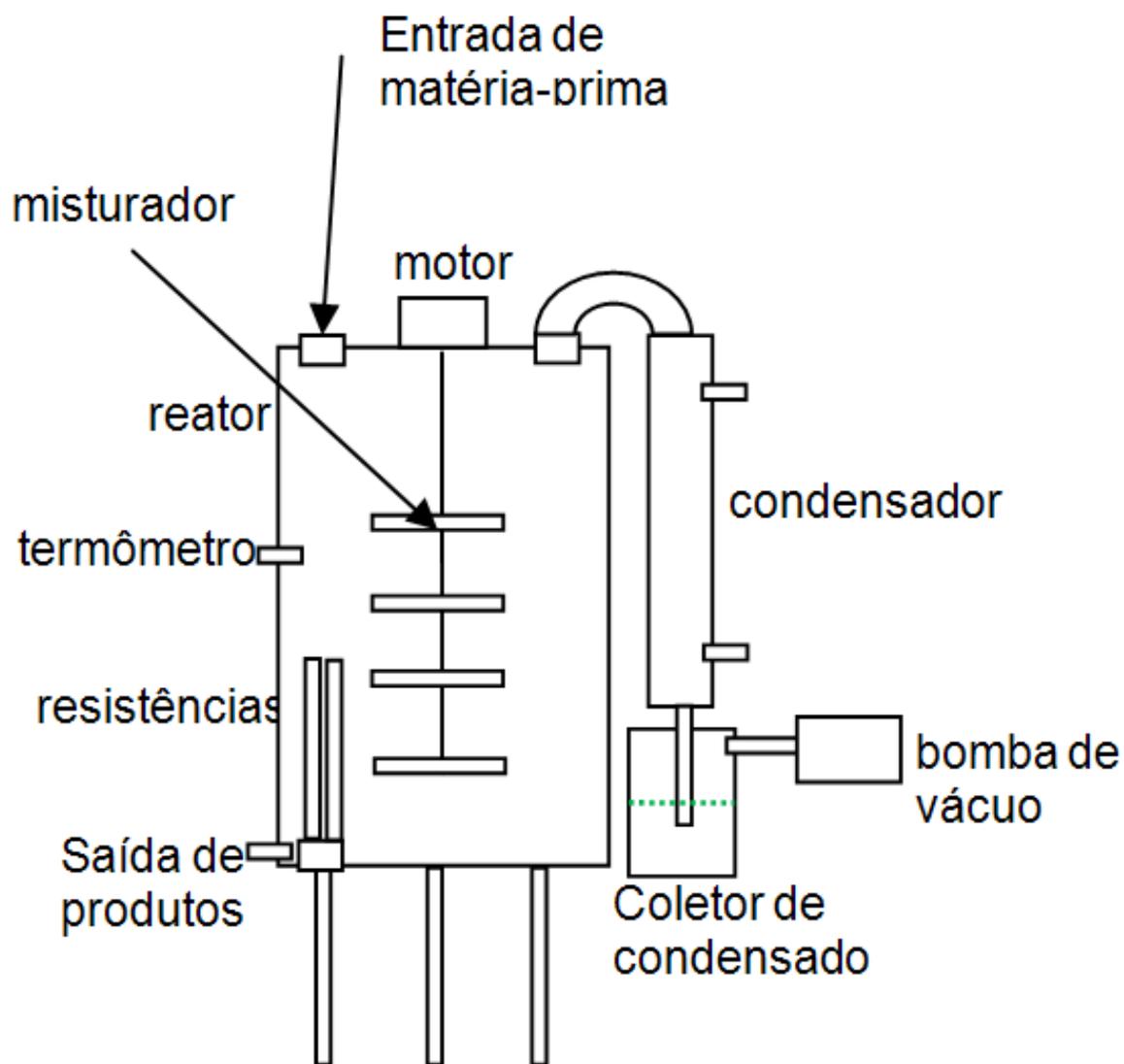


Figura 3.10– Desenho esquemático do reator

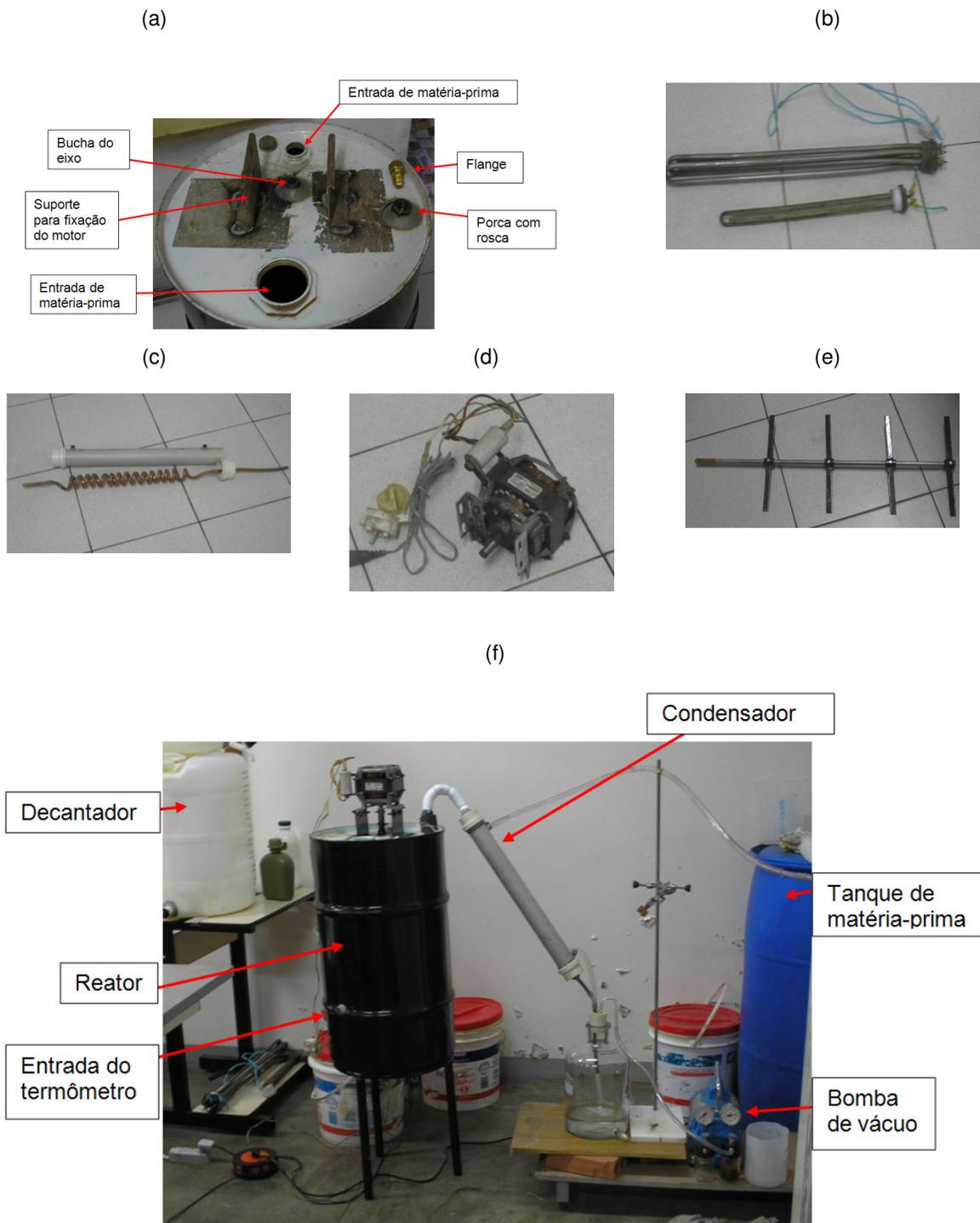


Figura 3.11 – Fotografias dos itens de montagem do reator de biodiesel no IFAM – (a) vista superior do reator de biodiesel (b) resistência por imersão, (c) cilindro e serpentina do condensador de vapores, (d) motor de agitação, (e) haste de agitação, e (f) reator de 56 L usado na produção de biodiesel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises físico-químicas do OGR.

A reação de transesterificação é influenciada pelas propriedades físico-químicas do óleo. Embora não exista uma especificação oficial para os óleos (para a produção de biodiesel), estudos revelaram que altos índices de acidez e umidade, reduzem o rendimento da reação (CANAKCI, 2001). Os resultados na Tabela 4.1 ilustram que o índice de acidez está um pouco acima, mas o teor de umidade no OGR está abaixo do limite considerado aceitável para produção de biodiesel (2 mg KOH/g óleo e 0,5 %, respectivamente)

Tabela 4.1- Resultados da caracterização do OGR

Parâmetros	Amostra de OGR
Umidade (%)	0,26
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	2,3
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	191,71
Densidade (g/mL)	0,92

4.2 Produção do biodiesel etílico de OGR em laboratório

Os rendimentos obtidos durante a produção estão diretamente relacionados com a qualidade das matérias-primas e das condições utilizadas. A Tabela 4.2 apresenta os resultados do planejamento fatorial usado na produção do biodiesel etílico de OGR em laboratório.

Verifica-se que os rendimentos após a lavagem com água variaram de 67%, na condição 3 (+,-,-) a 89%, na condição 2 (-,-,-). Sendo observadas perdas expressivas durante o processo de purificação empregando a lavagem com água, especialmente nas condições em que as proporções de uso do catalisador alcalino foram maiores como nas condições 3 (+,-,-) e 5 (+,+,-), onde as perdas foram de 20% e 14%

respectivamente . Isto indica que o catalisador alcalino reagiu com os ácidos graxos livres produzindo sabões, solúveis em água, que foram removidos nesta etapa de purificação, diminuindo ainda mais o rendimento.

A reação do hidróxido de potássio com o álcool leva à formação de água e, na presença do catalisador básico, poderá levar à hidrólise de algum éster produzido, com conseqüente formação de sabão, como mostra a Figura 2.5. Esta saponificação indesejável reduz o rendimento do éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsão. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento. Portanto, para uma transesterificação catalisada por bases, tanto os óleos e gorduras e o álcool devem ser isentos de água (GERIS, 2007).

Na determinação dos teores de éster presentes nos extratos após a lavagem foi observado que os rendimentos da conversão foram muito baixos, variando de 14% na condição (-,+,+) a 31% na condição (-,-,-). Isto pode está relacionado com a cinética da reação de saponificação, em que uma maior temperatura favorece o rendimento desta reação e conseqüente consumo do catalisador; desfavorecendo a reação de transesterificação; ou a presença de água no álcool que também favorece a saponificação dos ésteres já formados.

A Figura 4.1 mostra a representação gráfica dos efeitos individuais e interações das variáveis sobre a resposta rendimento em massa (%) do experimento fatorial da reação de transesterificação, após a purificação dos extratos.

Considerando-se a influência das variáveis controláveis sobre o rendimento após a lavagem, comprovou-se que o aumento percentual do catalisador alcalino apresentou efeito negativo significativo sobre o rendimento, ou seja, quando o porcentual de catalisador usado passou de 0,8% para 1,6%, o rendimento do processo reduziu em 15%.

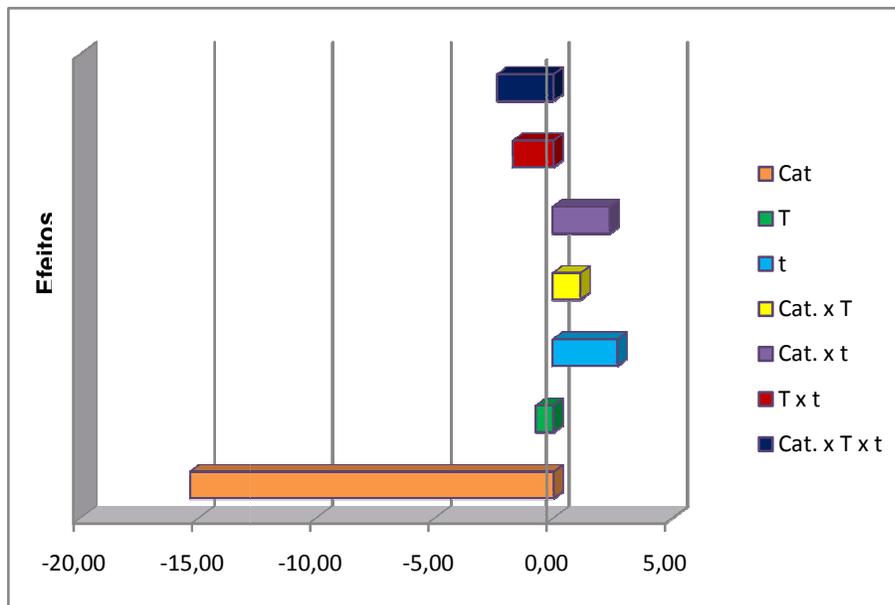


Figura 4.1- Representação gráfica da análise dos efeitos individuais e interações das variáveis estudadas

Tendo em vista que LEUNG e GUO (2006), CORDEIRO (2003), CORTES LEITE (2008) produziram biodiesel etílico de OGR com catálise alcalina obtendo-se excelentes resultados de conversão em ésteres, atribui-se os baixos percentuais de conversão obtidos a qualidade dos reagentes catalisador, álcool referente a pureza e quantidade de água respectivamente e OGR referente a ácidos graxos livres (AGL) e % de água ; como também as condições de umidade local que de certa forma incorpora-se aos reagentes no decorrer do tempo.

Com os resultados expressos na Tabela 4.2 e utilizando o programa Minitab 14, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (catalisador, Temperatura e tempo de reação) sobre o rendimento em massa e teor de ésteres. Efetuou-se a análise da influência dos parâmetros em função das duas respostas. Para tanto é necessário determinar quais parâmetros realmente apresentam influência estatística significativa ao nível de significância de 95 %.

Tabela 4.2 Resultados da produção do biodiesel etílico de OGR em laboratório.

Amostras	CAT (%)	T (°C)	T (min.)	Rendimento do Biodiesel Bruto (%)	Rendimento do Biodiesel Purificado por Lavagem (%)	Perdas (Lavagem) (%)
1	1,2	60	75	90	85	6
2	0,8	50	60	98	89	9
3	1,6	50	60	84	67	20
4	0,8	70	60	94	86	9
5	1,6	70	60	83	72	14
6	1,2	60	75	91	85	7
7	0,8	50	90	94	88	6
8	1,6	50	90	85	77	10
9	0,8	70	90	96	87	9
10	1,6	70	90	83	73	12
11	1,2	60	75	89	79	11

CAT=catalisador, T=temperatura e t=tempo

A Figura 4.2 mostra a interação das variáveis: temperatura x catalisador, tempo x catalisador e tempo x temperatura onde o melhor rendimento é obtido quando estamos trabalhando na zona do gráfico de cor verde mais intenso. Isso é visto que quando trabalhamos com catalisador próximo de 0,8 %, temperatura em torno de 55°C e tempo próximo de 80 min. teremos rendimento superior a 88%.

Concentrações elevadas de hidróxido influência a formação de sais de ácidos graxos (sabão), dificultando assim o processo de purificação e ocasionando perda do produto. Na interação dos fatores temperatura de reação e catalisador observou-se que nos menores níveis, o rendimento em massa aumenta, pois para temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool, a reação que é favorecida é a de saponificação, se no meio reacional existir ácidos graxos livres. Neste caso a reação de transesterificação é favorecida por uma temperatura baixa. Um tempo máximo de 80 min. é o suficiente para ter um elevado rendimento em massa de Biodiesel.

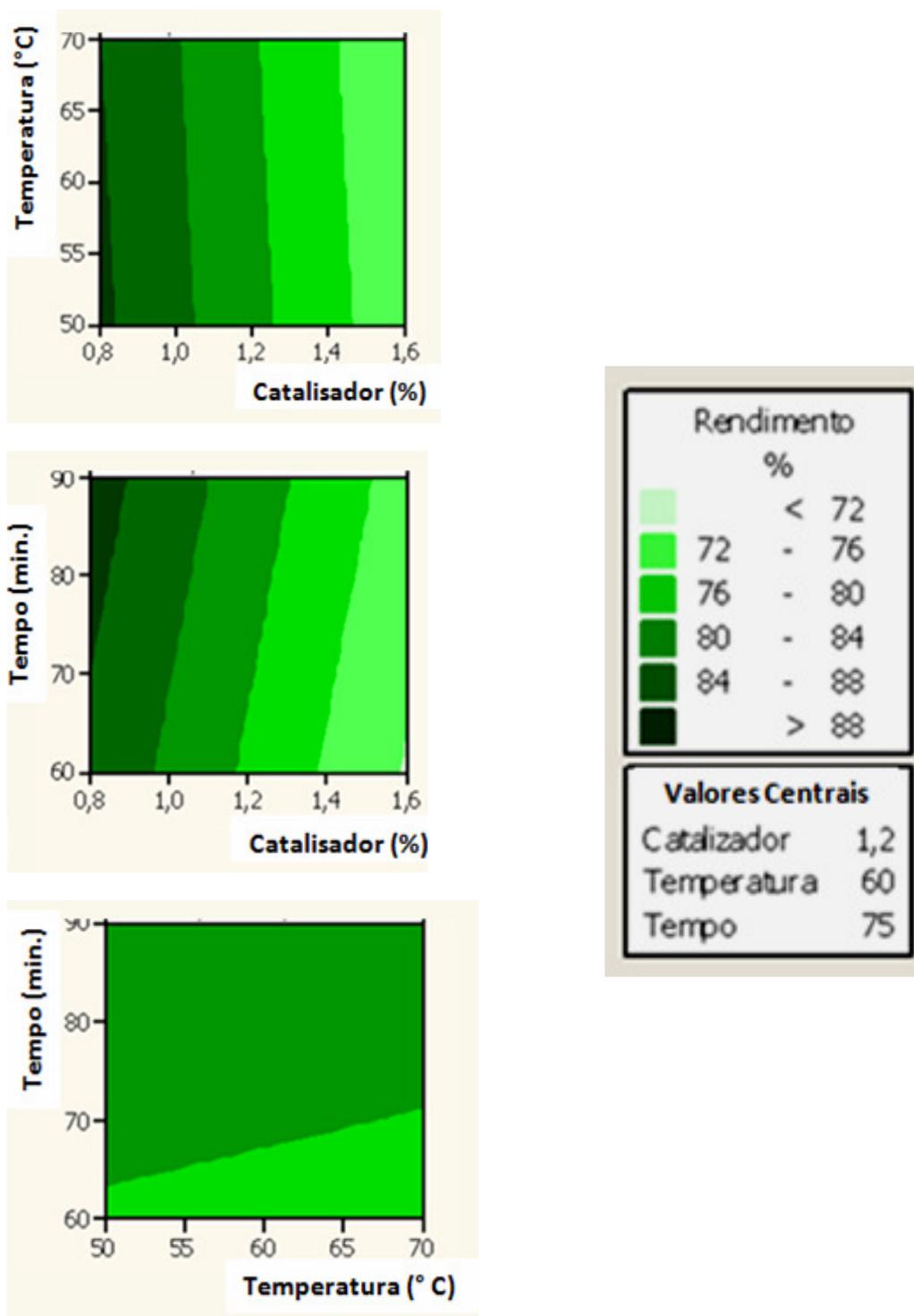


Figura 4.2- Gráfico de contorno para a resposta rendimento em massa (%)

4.3 Produção do biodiesel em reator químico de 56 L construído no IFAM

O reator de baixo custo que foi construído para a produção de biodiesel apresentou um desempenho satisfatório, quanto ao sistema de aquecimento adotado, uma vez que a colocação das resistências entrando pelo casco, permitiram que as mesmas ficassem totalmente em contato com os reagentes que entravam no reator, evitando perda de energia ou danos a mesma.

O sistema de agitação permitiu um perfeito contato entre os reagentes, aumentando dessa forma a velocidade de reação, favorecendo o deslocamento da mesma para o lado dos produtos.

O sistema de condensação apresentou uma vazão de condensação não satisfatória para uma produção otimizada, mesmo utilizando pressão reduzida (-200 mm Hg). Essa vazão reduzida pode ser devido ao diâmetro do tubo da serpentina utilizada para confecção do condensador ser pequeno.

Na produção de biodiesel utilizando o reator de 56 L , com as condições otimizadas, definidas na primeira etapa deste trabalho não se conseguiu obter a separação de fases, ou seja o éster da glicerina. Isso se deve, provavelmente, a presença de álcool remanescente nas duas fases, e/ou a contaminação das matérias-primas com água.

5 CONCLUSÕES

A produção de biodiesel etílico utilizando OGR com acidez de 2,23 mg KOH/g óleo não apresentou resultados satisfatórios, pois apesar de o rendimento em massa ter apresentado valor razoável, com o melhor desempenho em torno de 89%, o percentual em ésteres apresentou-se muito abaixo do valor mínimo para ser utilizado como combustível, em torno de 31 %. Isto se deve a baixa qualidade dos reagentes utilizados e ao elevado nível de umidade presente.

No estudo da produção de biodiesel usando um planejamento fatorial a única variável que teve influência, e de forma negativa foi o catalisador, pois com o aumento deste o rendimento do biodiesel tende a diminuir.

O reator químico de produção de biodiesel, construído nesse trabalho, funcionou perfeitamente sendo necessários somente pequenos ajustes para o uso continuado.

Na produção do biodiesel em escala piloto não ocorreu separação de fases, apesar da melhor condição reacional obtida no laboratório com o planejamento fatorial ter sido estendida para esse formato ampliado, possivelmente não se tenha conseguido retirar todo o álcool em excesso do meio reacional e também excesso de umidade.

6 TRABALHOS FUTUROS

- (a) Realizar novos experimentos de obtenção de biodiesel de OGR em ambiente com maior controle de umidade e reagentes de fornecedores confiáveis;
- (b) Utilizar o reator para produção de biodiesel com mistura de óleo virgem + OGR, e outros óleos em que a fonte de triglicerídeo não seja a soja, mas sementes e amêndoas da região.

REFERÊNCIAS

- ABIGOR, R. D.; UADIA, P. O.; FOGLIA, T. A.; HAAS, M. J.; JONES, K. C.; OKPEFA, E.; OBIBUZOR, J. U.; BAFOR, M. E. Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. **Biochem. Soc. Trans.** 28, 979, 2000.
- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **J. Mol. Catal. A.: Chem.**, 209, 29, 2004.
- ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology*, 83:11-114, 2003.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, 26, 56, 2007.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9:363, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos, 2a ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996, 60-131.
- BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Top. Catal.**, 27, 77, 2004.
- BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catal. Today**, 106, 190, 2005.
- CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. *Transactions ASAE*. **44**: 1429, 2001.
- CORDEIRO, Claudinei Soares. Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores do ciclo-diesel. 2003. **Dissertação**. Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais). UTFPR. Curitiba, 2003.

COSTA NETO, P. R.; ROSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quim. Nova**, 23, 531, 2000.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31, 466, 2005.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Convers. Mgmt.**, 47, 2271, 2006.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44, 5491, 2005.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, 28, 19, 2005.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, 30(5):1369-1373, 2007.

GÓMEZ, M. E. G.; HOWARD-HILDIGE, R.; LEAHY, J. J.; RICE, B. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. **Fuel**, 81, 33, 2002.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Quím. Nova** 18, 633, 2005.

HOYDONCKX, H. E.; VOS, D. E. D.; CHAVAN, S. A.; JACOBS, P. A. Esterification and transesterification of renewable chemicals. **Top. Catal.** 27, 83, 2004.

HSU, A. F.; JONES, K. C.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Transesterification activity of lipases immobilized in a phyllosilicate sol-gel matrix. **Biotechnol. Lett.** 26, 917, 2004.

<http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei1109713jan2005.pdf> Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, acessado em dezembro, 2008.

JI, J.; WANG, J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics** 44, e411, 2006.

KIM, H. -J.; KANG, B. -S.; KIM, M. -J.; PARK, Y. M.; KIM, D. -K.; LEE, J. -S.; LEE, K. -Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catal. Today**, 93-95, 315, 2004.

KUCEK, K. T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, 2004. Dissertação de Mestrado, p 107.

KULKARNI, M. G.; DALI, A. K. Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 2901, 2006.

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. **Energy Fuels**, 20, 2281, 2006.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components. **Energy Fuels**, 20, 2274, 2006.

LEITE, Cristiane V. C.. Produção de biodiesel a partir de misturas de óleos vegetais com óleos virgens e purificação do produto final com adsorventes. 2008. **Dissertação**. Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais). UTFPR. Curitiba, 2003.

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

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica; **Quim. Nova**, 30, 600, 2007.

LIMA, P. C. R. O Biodiesel e a inclusão social. Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados: Brasília, 2004. (http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estintotec/tema16/pdf/2004_676_estudo.pdf , acessado em dezembro de 2008).

MA, F; HANNA, M. A; Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 1999.

- MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.
- MAZZOCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. **C. R. Chimie**, 7, 601, 2004.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 10, 248, 2006.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energy Fuels**, 20, 2262, 2006.
- PARENTE, E. J. de S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68p.
- PENG, C. -Y.; LAN, C.-H.; DAÍ, Y.-T. Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. **Chemosphere**, 65, 2054, 2006.
- PERES, J. R. R. Oleaginosas para biodiesel: situação e potencial. In. O Futuro da Indústria: Biodiesel, série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior - 14, Cristo, C. M. P. N. coord., Ministério do desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior: Brasília, 2006 (http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/publicações/sti/indbraopodesafios/coleta_nea/biodiesel/biodiesel.pdf, acessado em novembro de 2008).
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, 16, 1313, 2005.
- RAMOS, L.P; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotechnology Ciência e Desenvolvimento*, Brasília, DF, v. 31, p. 28-37, 2003.
- REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Analytica**, 27, 60, 2007.

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 18 de junho de 2008.

SANTOS, Anamélia Medeiros. Análise do Potencial do Biodiesel de Dendê para Geração Elétrica em Sistemas Isolados da Amazônia. 2008. **Dissertação**. COPPE/UFRJ, M.Sc., Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, 9, 199, 1998.

SIATIS, N. G.; KIMBARIS, A. C.; PAPPAS, C. S.; TARANTILIS, P. A.; POLISSIOU, M. G. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 83, 33 2006.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. **Ultrason. Sonochem.**, 14, 380, 2007.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils. **Ultrason. Sonochem.**, 13, 401, 2006.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. **Ultrason. Sonochem.**, 12, 367, 2005.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M.P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, 30, 667, 2007.

VARGAS, R. M., SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9:199, 1998.

VIANA, Fernanda Cristina. Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel. 2006. 205 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

- VIANI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Quim. Nova**, 19, 400, 1996.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. **Bioresour. Technol.**, 92, 297, 2004.
- WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conver. Mgmt**, 48, 184, 2007.
- XU, Y.; DU, W.; LIU, D.; ZENG, J. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. **Biotechnol. Lett.** 25, 1239, 2003.
- ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. *Revista de Química Industrial*, 717:17, 2001.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: economic assessment and sensitivity analysis. **Biosource Tech.** 2003, 90, 229.

ANEXO A – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

1 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO et al., 2001).

As técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas de projeto preliminar, projeto do produto e processo de fabricação e na etapa de avaliação e melhoria. Nessas fases, muitas vezes, torna-se necessário analisar a influência de um ou mais fatores. Quando for avaliado apenas o efeito de um fator nas respostas do produto ou do processo de fabricação, recomenda-se utilizar a técnica do planejamento de experimentos completamente aleatórios, descritas por OLIVEIRA (1999).

Por outro lado, quando torna-se importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle e, cada um deles com dois ou mais níveis de regulagens, JURAN et al. 1951 e MONTGOMERY 1991 recomendam o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnicas de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais.

1.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

O desenvolvimento de processos físicos e químicos é em geral, dependente de um grande número de variáveis. O planejamento dos experimentos deve ser realizado para determinar, e também quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas sendo indispensável para que se obtenha resultados

confiáveis, como também reduzir perdas dos processos e, conseqüentemente, custos, de forma a possibilitar ainda a realização de análises estatísticas (RODRIGUES, 2005).

Para realizar um estudo deste tipo, deve-se escolher as variáveis a serem estudadas e efetuarem-se experimentos em diferentes níveis destes fatores. De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^{α} , onde α é o número de fatores e b é o número de níveis escolhidos. Em um estudo que tenha 3 fatores e 2 níveis (2^3), o número total de experimentos é 8 (BARROS NETO et al., 2001).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) (BARROS NETO et al., 2001).

As técnicas clássicas de otimização resultam da aplicação de cálculos visando alcançar o máximo e o mínimo de uma função matemática. O planejamento experimental clássico investiga os efeitos de uma variável experimental, enquanto mantém todas as outras constantes (NORIEGA, 2005).

A abordagem experimental consiste em variar todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento é chamado de interação entre variáveis que consiste em um fenômeno freqüente, sendo que raramente observa-se situações em que duas variáveis atuam de forma independente (NORIEGA, 2005).

O efeito de um fator é definido como a mudança na resposta causada pela variação de nível ou níveis do fator. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a

resposta é preciso fazê-lo variar e registrar o resultado dessa variação. Isso implica na realização de ensaios em, pelo menos, dois níveis (NORIEGA, 2005).

Alterações nos níveis das variáveis de processo podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos principais (efeitos individuais) e de interação com outras variáveis de processo, mas seus níveis podem ser variados de forma independente uns dos outros durante o modelamento, como acontece nos planejamentos fatoriais (NORIEGA, 2005).

1.2 Delineamento composto central

Os Delineamento de Experimentos (DOE) são testes conduzidos de forma planejada, sendo os fatores alterados de modo a avaliar seu impacto sobre uma variável resposta. Com o objetivo da redução do número de pontos experimentais, foi criada a técnica que utiliza os delineamentos compostos. Eles foram desenvolvidos, inicialmente, por Box e Wilson (1951) para estudo de funções polinomiais de resposta na indústria, sendo o erro experimental pequeno, e as condições do experimento são mais facilmente controláveis (RAMOS, 2005).

Dentre os delineamentos padrões, o Delineamento Composto Central (DCC) é considerado um delineamento ótimo, o qual requer poucos ensaios para sua realização. Ele possui características interessantes para a busca do ponto que dê a melhor resposta, que consiste em: um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado seqüencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema, isto é, através da execução de uma parte do experimento (aplicando experimentos fatoriais 2k ou fração-experimento de primeira ordem) através da técnica do caminhamento ascendente ótimo (steepest ascent).

Isso consiste em chegar à região que contém o ótimo e, então, comparar a parte do delineamento, que consiste dos pontos axiais, com o objetivo de avaliar a parte curvilínea existente, de forma a chegar à solução ótima, que maximiza os resultados do sistema. Esta última característica é uma das mais interessantes do delineamento, pois a maioria das aplicações da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é de natureza seqüencial (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Box & Wilson (1951), Box (1954), Cochran & Cox (1957), Henika (1972) e Giovani (1983) afirmam que o Delineamento Composto Central Rotacional aliado à Superfície de Resposta é o método de análise de resultados que proporciona um número maior de informações e o modelo mais adequado é a equação polinomial generalizada, de acordo com a Equação 1.

$$\begin{aligned} \gamma_i = & \beta_0 + \beta_1\chi_1 + \beta_2\chi_2 + \beta_3\chi_3 + \beta_4\chi_4 + \beta_{11}\chi_1^2 + \beta_{22}\chi_2^2 + \beta_{33}\chi_3^2 + \beta_{44}\chi_4^2 + \beta_{12}\chi_1\chi_2 \\ & + \beta_{13}\chi_1\chi_3 + \beta_{14}\chi_1\chi_4 + \beta_{23}\chi_2\chi_3 + \beta_{24}\chi_2\chi_4 + \beta_{34}\chi_3\chi_4 + \varepsilon_i \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Em que os χ_1 , χ_2 , χ_3 , e χ_4 são as variáveis referentes aos fatores; o β_0 (ponto de interseção), os β_1 , β_2 , β_3 e β_4 (referentes aos efeitos lineares), os β_{11} , β_{22} , β_{33} e β_{44} (referentes aos efeitos quadráticos) e os β_{12} , β_{13} , β_{14} , β_{23} , β_{24} , β_{34} (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i= 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a y .

1.3 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

A metodologia de superfície de resposta é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos.

A MSR vem sendo estudado por estatísticos desde 1970, sendo utilizado na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Então, usando a metodologia, é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e as respostas do processo (SILVA, 2005).

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo), da superfície

estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO et al., 2007).

O relacionamento entre as respostas e os níveis de fatores busca atingir um dos objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse; estudar e explorar a relação entre várias respostas; localizar e explorar a vizinhança de resposta (CUSTÓDIO, 2000).

Ela é útil quando o pesquisador não conhece a relação exata entre os fatores. Dentre as vantagens da Metodologia, a principal é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, porque a metodologia é robusta. Outra vantagem é a simplicidade analítica da superfície de resposta obtida, pois a metodologia gera polinômios. Em geral, polinômios de duas ou mais variáveis, são funções contínuas. Assim, torna-se absolutamente fácil o uso de métodos tradicionais de otimização em processos ou sistemas modelados por superfícies de resposta. Principalmente quando o processo tem muitas variáveis afetando a resposta (SILVA, 2005).

A técnica do planejamento fatorial, junto com a metodologia da superfície de resposta vem se mostrando eficiente para quantificar o impacto das incertezas dos reservatórios na previsão da produção. O método do planejamento fatorial possibilita estimar o impacto das incertezas e é útil para a melhor compreensão do sistema, permitindo a análise individual do efeito de cada variável na resposta desejada (RISSO et al., 2006).

TASHTOUSH et al. (2004) avaliaram e aperfeiçoaram a conversão de gordura de animal em éster metílicos. Observaram que as características físicas e químicas do biodiesel de sebo foram muito mais próximas às do diesel que a do biodiesel obtido de óleo vegetal. Realizaram experiências para determinar as melhores condições para este processo de produção do biodiesel metílico de sebo bovino usando o planejamento fatorial. As principais variáveis determinadas no processo de transesterificação foram: temperatura de reação, razão molar álcool/óleo, tipo de álcool utilizado e tipo de catalisador. O etanol absoluto apresentou melhores

resultados que o metanol absoluto, visto que o etanol apresenta maior conversão e uma menor viscosidade em todos os níveis. Observaram que em 2 horas de reação a temperatura de 50 °C a conversão de sebo bovino em biodiesel foi elevada.

ZAGONEL (2000) a partir de um planejamento fatorial observou o efeito de três fatores cinéticos sobre o rendimento da transesterificação etílica do óleo de soja degomado, e determinaram que as condições consideradas ideais são: razão molar óleo:etanol de 1:12 (m/m), concentração do catalisador de 0,8% em massa de óleo e a temperatura da reação 40 °C, obtendo-se taxa de conversão de 94% em massa de éster.

BRANDÃO (2007) estudou e otimizou a transesterificação metílica do óleo de mamona. Utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional acoplada a Metodologia de Superfície de Resposta, determinou que as faixas de condições ideais para a produção do biodiesel metílico de mamona, foram: para obtenção de um maior rendimento em massa razão óleo:metanol 1:4 – 1:5, 0,4-1,2% de KOH e 20-100 min de reação; e em função do teor de ésteres razão óleo:metanol 1:10 – 1:11,36, 1,4-2,34% de KOH e 120-140 min.

KUCEK et al. (2007) estudaram a conversão do óleo de soja refinado em ésteres etílicos usando um planejamento experimental e observaram que o emprego de concentrações elevadas de álcali diminui o rendimento da reação devido à formação de sabões. O maior rendimento em ésteres correspondeu a 97,2%, utilizando razão molar óleo:etanol 1:12, 0,3% (m/m) de NaOH e temperatura de 70 °C. Determinaram também que a variável de maior importância para a etanolise do óleo foi a razão molar óleo:etanol, enquanto que a temperatura não apresentou efeito significativo no rendimento da reação.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)