

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDA DE ARAÚJO PEREIRA

Processo de Produção e Purificação do Biodiesel de Amendoim

Maceió

2015

FERNANDA DE ARAÚJO PEREIRA

Processo de Produção e Purificação do Biodiesel de Amendoim

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Helena Cristina Pimentel do Vale

P436d Pereira, Fernanda de Araújo.
Processo de produção e purificação do biodiesel de amendoim / Fernanda de Araújo Pereira. – 2015.
82 f. : il., tabs. e grafs.

Orientador: João Inácio Soletti.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 73-79.
Anexo: f. 80-82.

1. Biodiesel. 2. Amendoim. 3. Transesterificação. 4. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDU: 662.756.3

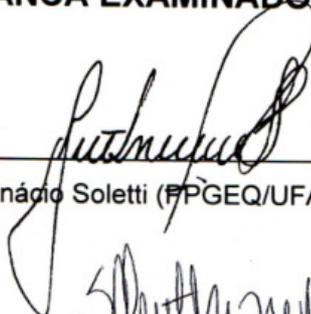
Fernanda de Araújo Pereira

PROCESSO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE AMENDOIM

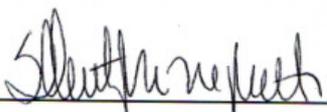
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 30 de agosto de 2015.

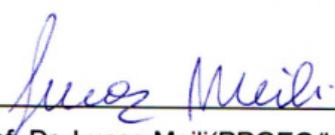
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL – Orientador)



Profª. Drª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (IQB/UFAL – Coorientadora)



Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antônio Martins de Oliveira Júnior (PEQ/UFS)



Dr. Leandro Ferreira Pinto (UFAL)



A Deus, aos meus familiares, filha, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos, que acompanharam de perto todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e irmã, que sempre acreditaram na minha capacidade e sempre me apoiaram mesmo estando longe.

A todos os professores, pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados, em especial aos professores Dr. João Inácio Soletti e Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho pelo suporte, ajuda e direção em mais essa jornada.

À professora Dr^a. Simonni Margarete Plentz Meneghetti pela co-orientação.

À Dr^a. Roberta Del Colle ao professor Dr. Lucas Meili e Dr. Leandro Ferreira Pinto pela participação na banca examinadora desta dissertação.

Aos colegas do LASSOP, pela ajuda em conseguir os artigos para a revisão bibliográfica e pela prontidão em ajudar a concluir algumas partes desse trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

A Deus, por me dar determinação para concluir o mestrado apesar das dificuldades encontradas pelo caminho.

RESUMO

A preocupação com o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, a poluição devido ao grande uso de combustíveis convencionais e as normas rigorosas em relação às emissões são as forças que impulsionam as pesquisas com combustíveis alternativos. Dentre estes, temos o biodiesel no qual o uso de óleos vegetais tem se tornado uma alternativa atrativa em substituição ao diesel do petróleo devido às suas características físico-químicas e emissões não tóxicas. Esse trabalho teve como objetivos estudar o efeito de diferentes variáveis na conversão do óleo de amendoim a biodiesel; determinar a influência da temperatura e do pH no processo de purificação, a fim de otimizar a quantidade de água utilizada e, estudar o equilíbrio termodinâmico do sistema biodiesel-glicerina-álcool (diminuindo a produção de efluentes). Foi estudado o processo de produção e purificação do biodiesel de amendoim, obtido através da reação de transesterificação. Nessa reação foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador básico, etanol anidro e óleo de amendoim bruto (não-degomado) em uma unidade piloto de produção. No processo de purificação foi utilizado ácido sulfúrico diluído em água destilada e agente dessecante (sulfato de magnésio). Um planejamento fatorial 2^2 foi realizado a fim de se determinar a influência das variáveis químicas na quantidade de água requerida para a purificação. As variáveis para o processo de produção foram: temperatura (30° e 70°C), velocidade de agitação (150 rpm e 350 rpm), razão molar óleo/álcool (1:4 e 1:10), quantidade de catalisador em massa (0,5% e 1,5%) e tempo de reação (0,5 h e 2 h). Para o processo de purificação foram analisadas as variáveis: temperatura (30° e 70°C) e pH (2 e 5). Para o estudo do equilíbrio termodinâmico foi utilizado o biodiesel purificado, reator de vidro com camisa de circulação de água, titulação com glicerina e biodiesel. O parâmetro de avaliação para a produção é o rendimento em biodiesel determinado por cromatografia gasosa e para o processo de purificação, a quantidade de água utilizada e a determinação da influência da temperatura no equilíbrio termodinâmico do sistema. A conversão a biodiesel variou de total saponificação até uma conversão de 87%. Na purificação, foi observado que o efeito da variável pH pode ser desprezado e o efeito da temperatura e da interação dessas duas variáveis pode ser considerado. O equilíbrio termodinâmico do sistema biodiesel/glicerina/álcool e suas tie lines não sofreram influência de comportamento nas diferentes temperaturas estudadas, não influenciando na miscibilidade da mistura.

Palavras-Chave: Biodiesel de amendoim. Transesterificação. Planejamento fatorial. Purificação. Equilíbrio termodinâmico.

ABSTRACT

The concern about fossil fuel reserves depletion, pollution due to extensive use of conventional fuels and stricter standards for emission are the forces that drive research on alternative fuels. Amongst these are the biodiesel in which the use of vegetable oils has become an attractive to replace diesel from petroleum because of its physico-chemical characteristics and no toxic emissions. This work aimed to study the effect of different variables on conversion of peanut oil to biodiesel; determine the influence of temperature and pH in the purification process in order to optimize the amount of water used and study the thermodynamic equilibrium of the system biodiesel-glycerine-alcohol (decreasing the production of effluents). The process of production and purification of peanut biodiesel obtained by transesterification was studied. In this reaction was used sodium hydroxide (NaOH) as a basic catalyst, anhydrous ethanol and peanut crude oil (non-degummed) in a pilot production unit. In the purification process was used sulphuric acid diluted in distilled water and drying agent (magnesium sulphate). A 2^2 factorial design was performed to determine the influence of chemical variables on the amount of water required for the purification. The variables for the production process were: temperature (30°, 70°C), stirring speed (150 rpm, 350 rpm), molar ratio oil/alcohol (1:4 and 1:10), amount of catalyst (0,5% and 1,5%) and reaction time (0,5 h, 2 h). For the purification process the variables analysed were: temperature (30° and 70°C) and pH (2 and 5). For the study of the system's thermodynamic equilibrium was used purified biodiesel, jacketed glass reactor with circulating water, titration with biodiesel and glycerine. The evaluation parameter for the production process is the conversion to biodiesel determined by gaseous chromatography and for the purification process were the amount of water utilized and the determination of the influence of the temperature on the system's thermodynamic equilibrium. The conversion to biodiesel varied between total saponification to a conversion of 87%. In the purification was observed that the effect of the pH variable could be ignored and the effect of the temperature and the interaction of the temperature and pH can be considered. The thermodynamic equilibrium of the system biodiesel/glycerine/alcohol and the tie lines did not have its behaviour influenced by the different temperatures, not influencing the miscibility of the mixture.

Keywords: Peanut biodiesel. Transesterification. Factorial design. Purification. Thermodynamic equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção sustentável de combustível de transporte a partir da biomassa em um sistema integrado de produção-conversão de biomassa.	19
Figura 2 – Mono-, Di- e Tri-acilglicerídeos, respectivamente, formados a partir dos ácidos graxos Caprótico (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0).	22
Figura 3 – Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A) e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D).	22
Figura 4 – Processo tradicional de produção do biodiesel com uma etapa de pre-tratamento ácido seguido pela catálise básica com metanol, (A) reator, (B) separação (centifugação ou decantação), (D) purificação do produto e recuperação do álcool.	27
Figura 5 – Fluxograma geral do processo de produção do biodiesel.	28
Figura 6 – Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos.	29
Figura 7 – Esquema geral da reação de transesterificação.	29
Figura 8 – Esterificação de ácidos graxos.	31
Figura 9 – Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez.	32
Figura 10 – Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry	33
Figura 11 – Reação de craqueamento (a) e hidrocraqueamento (b).	35
Figura 12 – Sistema de mistura envolvendo três líquidos.	45
Figura 13 – Mistura ternária biodiesel de mamona metílico + glicerina + álcool metílico a 30°C.	46
Figura 14 – Efeito da temperatura na solubilidade da mistura ternária glicerina (1) + etanol (2) + Crambe abyssinica (3).	46
Figura 15 – Unidade piloto para produção de biodiesel.	49
Figura 16 – Reator com agitação mecânica.	49
Figura 17 – Biodiesel não purificado experimento 10.	51
Figura 18 – Separação de fases após a centrifugação durante o processo de lavagem.	53
Figura 19 – Mistura de biodiesel de amendoim e álcool.	58
Figura 20 – Biodiesel de amendoim + álcool + glicerina.	58
Figura 21 - Relação temperatura e conversão à biodiesel.	61
Figura 22 - Relação entre velocidade de agitação e conversão.	61
Figura 23 - Relação entre tempo de reação e conversão a biodiesel.	62

Figura 24 - Relação entre quantidade de álcool e conversão a biodiesel.	63
Figura 25 - Relação entre quantidade de catalisador e conversão à biodiesel.....	63
Figura 26 - Relação entre a quantidade de catalisador, excesso de álcool e conversão à biodiesel.....	64
Figura 27 – Cromatograma do experimento 7 da matriz de planejamento para a produção do biodiesel de amendoim.	65
Figura 28 – Gráfico ternário com a respectiva curva de miscibilidade. Experimento a 30°C.	67
Figura 29 – Gráfico ternário com a respectiva curva de miscibilidade. Experimento a 40°C.	67
Figura 30 – Gráfico ternário com a respectiva curva de miscibilidade. Experimento a 50°C.	68
Figura 31 – Curva binodal do biodiesel de amendoim a 30°C com as suas tie lines.	69
Figura 32 - Curva binodal do biodiesel de amendoim a 50°C com as suas tie lines.....	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais exemplos de biocombustíveis.....	20
Quadro 2 – Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.....	21
Quadro 3 – Diferenças do etanol e do metanol na produção do biodiesel.....	36
Quadro 4 – Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.....	55

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).....	30
Equação 2 – Equação da hidrólise do alquil éster formado.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal (%).	23
Tabela 2 – Volume de efluente gerado na purificação por lavagem ácida do biodiesel de amendoim.	43
Tabela 3 – Variáveis selecionadas para a produção do biodiesel de amendoim.	50
Tabela 4 – Matriz de experimentos.	50
Tabela 5 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 empregado na purificação do biodiesel de amendoim (experimento 7).	53
Tabela 6 – Tabela de conversão dos experimentos.	60
Tabela 7 – Resultado da matriz de purificação para o experimento 7 da matriz de produção do biodiesel de amendoim.	65
Tabela 8 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 e seus desvios padrão para o experimento 7.	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1 Gerais.....	17
2.2 Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Matérias-Primas para a Produção do Biodiesel.....	20
3.2 Rotas de Obtenção	26
3.3 Variáveis do Processo de Produção do Biodiesel.....	36
3.4 Purificação	41
3.5 Equilíbrio Líquido-Líquido	43
4. METODOLOGIA	48
4.1 Processo de Produção	48
4.2 Purificação	52
4.3 Melhoria do Processo de Purificação	55
4.4 Cromatografia.....	56
4.5 Equilíbrio Líquido-Líquido	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Processo de Produção	60
5.2 Processo de Purificação	65
5.3 Curvas de Miscibilidade e <i>Tie Lines</i>	66
6. CONCLUSÃO	71
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	73
ANEXO A	80

1. INTRODUÇÃO

As rodovias são a principal modalidade de transporte de cargas no Brasil em detrimento das ferrovias e hidrovias. Esse cenário surgiu desde de 1953 quando a Mercedes Benz Caminhões entrou no mercado brasileiro e devido à política de transportes adotada no país, aumentado assim, o consumo nacional de diesel (MOMM; PLATT, 2007).

Os combustíveis fósseis são grandes responsáveis pela emissão de poluentes na atmosfera, incluindo os Gases do Efeito Estufa contribuindo para o aquecimento global. Mundialmente, 80,3% da energia primária consumida provém dos combustíveis fósseis, sendo 57,7% utilizados no setor de transporte (LORA; VENTURINI, 2012). Devido a isso, há a necessidade de utilizar o diesel em mistura com biodiesel ou utilizar outros biocombustíveis para diminuir o impacto ao meio ambiente.

Os biocombustíveis são combustíveis renováveis que liberam na atmosfera uma quantidade significativamente menor de poluentes em relação aos combustíveis derivados do petróleo, melhorando a qualidade das emissões durante o processo de combustão (PATIL; DENG, 2009). Alguns exemplos mais conhecidos são: o hidrogênio, o álcool (etanol) e o gás natural. Porém, este último é uma fonte de origem não-renovável.

Dentre os biocombustíveis temos o biodiesel que provém de fontes renováveis de energia (óleos vegetais, óleo de fritura, matéria graxa dos esgotos) e pode ser produzido em todo o território brasileiro. O biodiesel emite menos gases, poeiras, mono e dióxido de carbono e é menos tóxico quando comparado aos combustíveis fósseis além de ser considerado biodegradável (STAMENKOVIC; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011).

O Brasil possui grande potencial para a produção de biodiesel a partir do óleo vegetal tendo mais de 150 milhões de hectares de área que poderiam ser incorporadas para a produção agrícola. Devido às variações de clima e solo em todo o território nacional, o país pode cultivar e produzir diversas oleaginosas como, soja, girassol, palma, amendoim, canola entre outras que poderiam ser utilizadas para a produção de biodiesel (CREMONEZ et al., 2015). A utilização desses óleos para queima em motores do ciclo diesel significaria não somente a redução da dependência do petróleo como a geração de milhares de empregos. Segundo Souza R. (2009), o Brasil pode liderar a produção mundial de biodiesel e substituir em 60% o óleo diesel consumido mundialmente.

O amendoim por sua vez, é uma excelente oleaginosa para a produção de biodiesel. Rudolf Diesel (inventor do motor diesel) demonstrou que era possível a utilização deste óleo empregado diretamente em motores de combustão interna. Comparando-se com a soja a qual

é possível se extrair 20% de óleo para fabricação de biodiesel, para o amendoim, algumas variedades produzem até 50% de óleo para o mesmo fim. Em relação à qualidade do óleo, o amendoim tem grande potencial e poderá ser uma importante fonte de biodiesel (YONEYA, 2010).

O amendoim também se encontra em quarto lugar entre as plantas oleaginosas mundialmente mais importantes. No entanto, segundo Cremonez et al. (2015), a produção desse óleo corresponde a menos de 5% de todo óleo vegetal produzido. A composição em ácidos graxos das oleaginosas varia bastante, devido a isso, alguns óleos apresentam características melhores para a produção de biodiesel. Como por exemplo o óleo de canola, amendoim e palma apresentam melhor resistência à oxidação que outros óleos devido à maior quantidade de ácido oléico.

Outra grande vantagem do uso do amendoim para produção do biodiesel se dá ao fato de o mesmo ser cultivado como parte da rotação de plantio junto à cana de açúcar. Isso oferece uma oportunidade única para as usinas de cana-de-açúcar, não só por produzirem açúcar e álcool, mas, por poderem se tornar auto-suficientes em termos energéticos ao utilizar o amendoim cultivado para produzir seu próprio biodiesel e utilizá-lo nos tratores e outros motores do ciclo diesel da indústria.

No entanto, vale ressaltar que há alguns obstáculos para o amendoim se tornar uma grande fonte de biodiesel. Primeiramente devido ao fato de as áreas de cultivo serem pequenas e limitarem-se praticamente ao estado de São Paulo, cultivada em regime de rotação com a cana-de-açúcar. Segundo, porque a maior parte da produção é destinada ao setor alimentício, o que diminuindo o volume de matéria-prima destinado ao óleo. Terceiro, devido ao alto custo da produção do óleo não estimulando as empresas a produzirem biodiesel já que o óleo puro que tem alto valor agregado (NORO et al., 2012).

Há diversas rotas de produção de biodiesel, como a transesterificação de óleos e gorduras ou esterificação de ácidos graxos. No entanto, a rota mais utilizada é a transesterificação que ocorre entre um triglicerídeo (animal ou vegetal), álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador a determinadas condições de reação, produzindo biodiesel (metil ou etil ésteres) como produto e glicerina como subproduto (VIOMAR, 2013).

Na produção do biodiesel é importante estudar as variáveis de processo pois elas podem interferir na taxa de conversão a biodiesel. Dentre as variáveis mais importantes que afetam a reação de transesterificação tem-se a temperatura e o tempo de reação, relação molar, conteúdo de ácidos graxos livres e água, tipo de catalisador/concentração e efeitos da velocidade de agitação (LORA; VENTURINI, 2012).

Levando-se em consideração esses fatores, torna-se necessário o estudo da otimização de processos com o objetivo de encontrar as condições ótimas de operação de processos, principalmente os industriais. Essa otimização pode ser obtida através de planejamentos fatoriais (QUINTELA et al., 2012).

Após a produção, o biodiesel deve ser purificado a fim de atender às normas da ANP para então ser comercializado. No processo de purificação o biodiesel pode ser lavado com água a fim de se retirar o excesso de catalisador, álcool, sabão formado durante a reação, óleos, glicerina, fosfatídeos. São utilizados em média, nos métodos tradicionais de lavagem do biodiesel, um volume três vezes maior de água de lavagem para cada litro de biodiesel produzido (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012). Portanto, é necessário proceder com a otimização do uso de água de lavagem realizando estudos para analisar a influência de variáveis químicas e físicas no processo de purificação, diminuindo assim, a produção de resíduos.

A glicerina formada após o processo de purificação pode ser utilizada para a produção de acetais e cetais que têm diversas aplicações, como também pode ser utilizada nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Além da purificação com água, o biodiesel também pode ser purificado através da separação das fases em equilíbrio na mistura ternária biodiesel/glicerina/álcool. Esse conhecimento do equilíbrio de fases é essencial para o entendimento do seu processo de separação, aumento da taxa de reação e a seletividade do produto desejado (LOPES et al., 2010). A partir desse entendimento, é possível promover a separação de fases com a obtenção das curvas de equilíbrio determinando as áreas de miscibilidade e imiscibilidade do sistema biodiesel/glicerina/álcool. O estudo do comportamento do equilíbrio de fases ternário das misturas de biodiesel/glicerina/álcool pode facilitar o design de tecnologias de separação eficientes para os processos de transesterificação. Além disso, com esses diagramas de fase ternários, é possível determinar as tie lines e com elas as composições do biodiesel, álcool e glicerina em cada lado da curva binodal correspondente às tie lines (CSERNICA; HSU, 2011). Esse método apresenta a vantagem de diminuir o impacto ao meio ambiente através da menor produção de efluentes quando comparado com a purificação somente por lavagem.

Nesse trabalho, foi estudado o processo de produção do biodiesel de amendoim analisando-se cinco variáveis de processo a fim de determinar a influência dessas na

conversão a biodiesel e as melhores condições de reação. Também foi estudado o processo de purificação realizando-se um planejamento experimental 2^2 bem como o estudo termodinâmico com a determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido e das tie lines a fim de se identificar as composições no extrato e no refinado de cada composto em equilíbrio.

O estudo realizado nesse trabalho poderá conduzir ao desenvolvimento de novas unidades de produção mais eficientes e rentáveis, sendo assim um diferencial do presente estudo.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAIS

- Estudar o processo de produção do biodiesel de amendoim através da reação de transesterificação via catálise básica;
- Promover o desenvolvimento tecnológico para o processo de produção/purificação do biodiesel de amendoim através da melhoria do processo de produção do mesmo e do estudo do comportamento de fases;

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento líquido-líquido do sistema pré-reacional: óleo-água de modo a conduzir a reação buscando a obtenção de uma mistura final (óleo/álcool/biodiesel/glicerina) cujo processo de separação seja facilitado;
- Determinar o rendimento da reação (conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos) por meio da cromatografia gasosa.
- Promover o estudo de sistemas de separação líquido-líquido envolvendo o processo de purificação do biodiesel de amendoim, através da obtenção de curvas de equilíbrio relacionadas à determinação das fases de miscibilidade e imiscibilidade;
- Avaliar o sistema pós-reacional buscando as melhores condições para uma separação de fase eficiente;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O petróleo é um combustível fóssil não-renovável e devido à diminuição das reservas mundiais e ao aumento da preocupação com o meio ambiente, existe uma grande demanda por fontes alternativas de combustíveis com composição química semelhante ao diesel e à gasolina (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Conforme Rathmann et al., (2005), “A necessidade de abundância energética revela-se marcante ao se analisarem as séries históricas de consumo de petróleo no século XX. Essas revelam uma tendência de crescimento contínuo do consumo”.

Não foram somente os danos ao meio ambiente causados pela queima de combustíveis fósseis que incentivaram a pesquisa por substitutos do diesel e o desenvolvimento de métodos sustentáveis de produção de energia, mas também o aumento do consumo do petróleo por economias emergentes, questões políticas associadas à dependência da importação do petróleo e a promoção de maior segurança energética (ALMEIDA, 2008). A essa nova classe de combustíveis se deu o nome de biocombustíveis dentre eles temos o biodiesel e o etanol que são fontes sustentáveis disponíveis de combustíveis líquidos e a biomassa vegetal é uma excelente fonte sustentável de carbono orgânico.

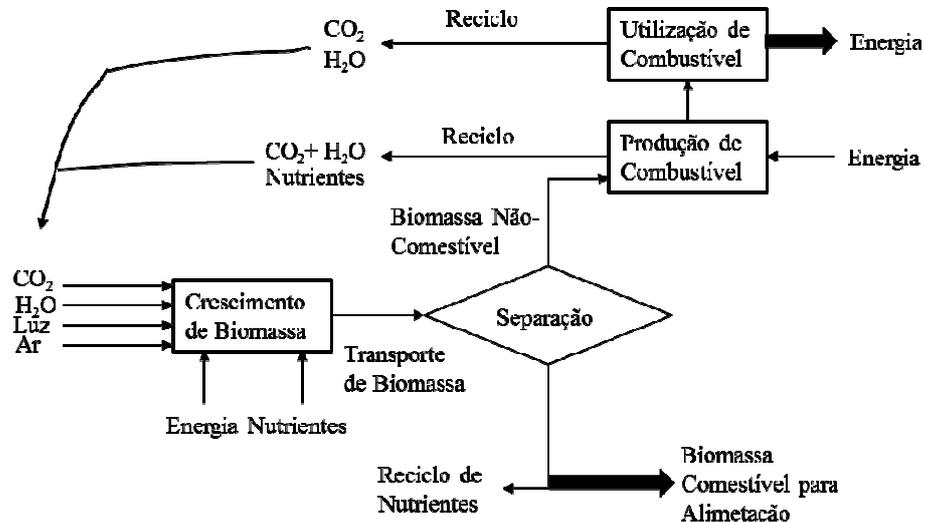
As crises de petróleo também incentivaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis. Esse desabastecimento de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial fez com que pesquisadores de diversos países procurassem por alternativas, surgindo, na Bélgica, a idéia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel. Outros países também desenvolveram pesquisas com essa proposta, como a França e os Estados Unidos. Outro processo estudado foi o craqueamento dos óleos e das gorduras para a produção de um biocombustível chamado de bio-óleo (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Biocombustível, de acordo com a Lei nº 11.097/2005, é definido como “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Enquanto que o biodiesel, pela mesma lei, seria “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

O biodiesel, quando comparado ao diesel fóssil, tem maior eficiência de combustão e maior cetanagem, possui menor teor de aromáticos e de enxofre não emitindo muitos gases tóxicos e reduz a maioria dos produtos de combustão com excessão dos NO_x , como monóxidos, hidrocarbonetos não queimados e matéria particulada (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Além disso, o monóxido de carbono proveniente da combustão é reciclado pelas plantas através da fotossíntese. A Figura 1 apresenta um esquema de crescimento de biomassa e o esquema de produção no qual o monóxido de carbono, água, luz, ar e nutrientes são as correntes de entrada para a produção de biodiesel e a energia para o transporte de veículos e produção de comida são as correntes de saída (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Dentre outras vantagens do biodiesel incluem: 10-11% de oxigênio, caracterizando o mesmo como um combustível de alta combustão, não é inflamável, biodegradável (mais de 90% do biodiesel pode ser biodegradado em 21 dias), sustentável, sendo ideal para uso em cidades com grandes níveis de poluição atmosférica (ATABANI et al., 2012).

Figura 1 – Produção sustentável de combustível de transporte a partir da biomassa em um sistema integrado de produção-conversão de biomassa.



Fonte: HUBER; IBORRA; CORMA (2006, tradução livre da autora).

O Quadro 1 ilustra os principais exemplos de biocombustíveis produzidos atualmente.

Quadro 1 – Principais exemplos de biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria-prima	Processo de obtenção	Composição química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose, etc)	Fermentação anaeróbica	Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
Biogás	Todo o tipo de Biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H_2
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS (2008).

As misturas entre o biodiesel e o diesel mineral costumam receber um atributo na sua designação: Bxx. Onde a sigla xx é o percentual em volume de biodiesel na mistura com diesel, logo, B20 significa 20%v/v em volume de biodiesel misturado ao diesel de petróleo. O biodiesel puro recebe, pois, a denominação de B100 (MONTEIRO et al., 2008).

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras de animais e óleos e gorduras residuais e pode ser utilizado como um substituto limpo para os combustíveis fósseis sem nenhuma modificação aos motores a diesel, caldeiras outros equipamentos de combustão (KAYA et al., 2009).

Todos os óleos vegetais não voláteis podem ser transformados em biodiesel. Desta forma, constituem matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de

mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (PARENTE, 2003).

Os óleos e as gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, são insolúveis em água (hidrofóbicos) sendo encontradas em tecidos animais ou vegetais. São constituídas por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados, tais como mono-; di- ou tri-acilglicerídeos e fosfatídios (SUAREZ et al., 2009).

Os tri-acilglicerídeos são compostos insolúveis em água e possuem uma consistência de líquido para sólido à temperatura ambiente, são largamente majoritários na constituição do óleo e da gordura, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. A relação entre a quantidade dessas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidas.

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constitui a sua cadeia e também pela presença de insaturações. Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo os mais importantes listados no Quadro 2.

Quadro 2 – Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula Mínima	P.F. (°C)
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44,8
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	62,9
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,50
Esteárico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	70,1
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	16,0
Linoléico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-5,00
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-17,0

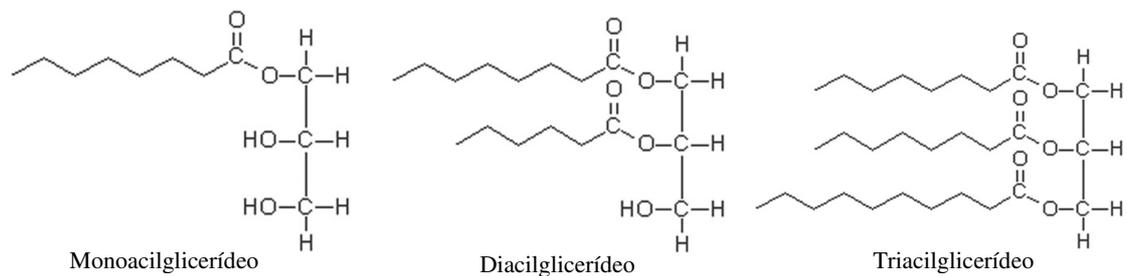
Fonte: OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS (2008).

Triglicerídeos são moléculas com grande massa molecular que contribui para uma viscosidade elevada dos óleos vegetais comparada aos metil ésteres. Os triglicerídeos contêm três ácidos graxos e um glicerol. Os ácidos graxos geralmente encontrados nos óleos vegetais

são: palmítico (C 16:0), esteárico (C18:0), oléico (C 18:1), linoléico (C 18:2) e linolênico (C 18:3) (ANAND; RANJAN; MEHTA, 2009).

Os glicerídeos são ésteres formados pela condensação de ácidos graxos e do tri-álcool conhecido popularmente por glicerina. Esses compostos são chamados de mono-, di- ou tri-acilglicerídios, quando uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam à glicerina, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 2 (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

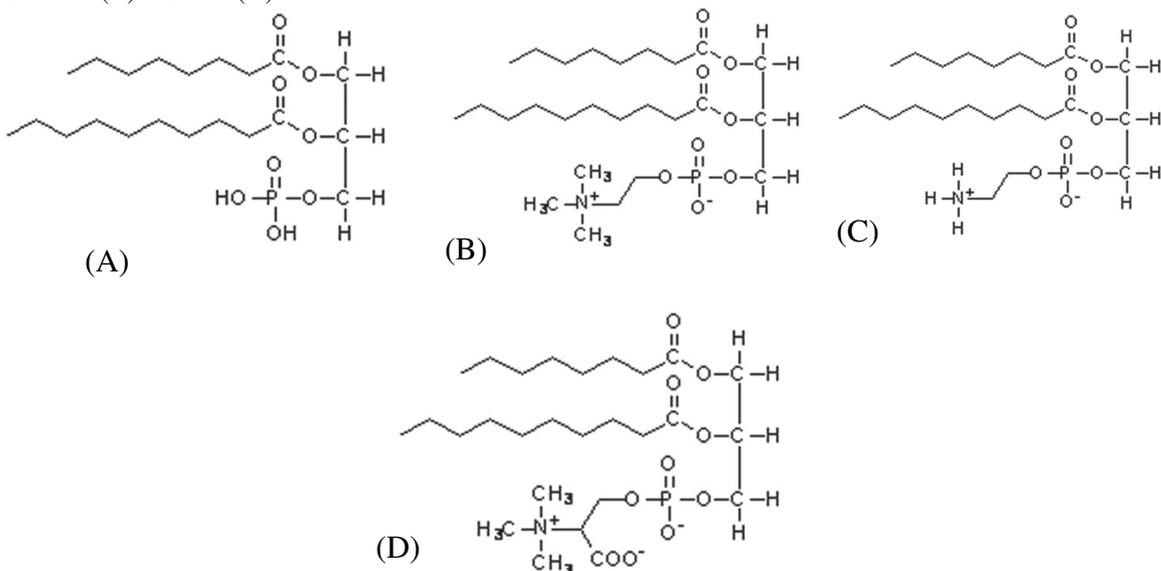
Figura 2 – Mono-, Di- e Tri-acilglicerídeos, respectivamente, formados a partir dos ácidos graxos Capríco (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0).



Fonte: OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS (2008).

O fosfatídeo derivado do ácido fosfatídico (Figura 3) é um composto obtido pela condensação de um poli-álcool, comumente a glicerina, com dois ácidos graxos, que podem ser iguais ou diferentes, e com o ácido fosfórico (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Figura 3 – Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A) e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D).



Fonte: OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS (2008).

As propriedades físicas e químicas desses compostos estão diretamente relacionadas com o grau de insaturação e o tamanho da cadeia. Como por exemplo, o ponto de fusão (Quadro 2), que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações. Assim, os tri-acilglicerídeos saturados são sólidos à temperatura ambiente, como aqueles que compõem o sebo animal; já os insaturados ou polinsaturados são líquidos à temperatura ambiente, como os que compõem o óleo de soja. A diferença entre gorduras e óleos é apenas a sua aparência sólida ou líquida, respectivamente, na temperatura de 20 °C.

Quanto mais insaturações mais distantes os ácidos graxos se encontram e as cadeias estarão menos atraídas. Assim, menor quantidade de calor já é suficiente para promover a fusão do óleo. As gorduras por serem menos insaturadas apresentam estrutura mais retilínea, favorecendo a atração entre as cadeias, aumentando o ponto de fusão. O tamanho do ácido graxo também influencia o ponto de fusão, ácidos graxos de cadeia longa precisam de maior temperatura para fundir (GARCIA, 2012).

A Tabela 1 apresenta a composição (em percentagem) de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal.

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal (%).

Fonte do óleo ou gordura	Palmítico C16	Estearico C18	Oléico C18:1(n9)	Linoléico C18:2(n9, 12)	Linolênico C18:3(n9, 12, 15)
Algodão	17-31	1-4	13-44	33-59	0,1-2,1
Amendoim	6-16	1,3-6,5	35-72	13-45	<1
Dendê	32-59	1,5-8	27-52	5-14	<1,5
Girassol	3-10	1-10	14-65	20-75	<0,7
Oliva	7,5-20	0,5-3,5	56-83	3,5-20	<1,5
Milho	8-19	0,5-4	19-50	34-62	4-11
Soja	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11

Fonte: OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS (2008).

Os óleos essenciais não são apropriados como matérias-primas para a produção de biodiesel, devido à sua volatilidade, pois apresentam em sua composição misturas de terpenos, terpanos, fenóis e outras substâncias aromáticas. No entanto, vale a pena ressaltar que uma grande parte dos óleos essenciais pode ser utilizada, in natura, em motores diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel mineral e/ou com o biodiesel. Além de também serem utilizados como matéria prima para o biodiesel, tal como o óleo de andiroba.

Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju e outros óleos que se encontram originariamente impregnados nos materiais ligno-celulósicos como as madeiras, as folhas e as cascas de vegetais, com a finalidade de lubrificar suas fibras (CANDEIA, 2008). Atualmente, foi obtido biodiesel a partir do óleo essencial extraído da borra de café.

Conforme dito anteriormente, o Brasil possui diversas condições de solo e clima, para promover a produção de oleaginosas em todo o seu território. Como por exemplo, na região da Amazônia e em toda a região da bacia do Rio Amazonas e Pará, devido ao clima equatorial, solo fértil, mas, de pequena profundidade e elevada taxa pluviométrica tem apresentado excelentes resultados com o cultivo de oleaginosas de palmeiras como, o dendê, com uma produtividade de 5.000kg de óleo por hectare por ano (LIMA, P., 2005).

3.1.1 O amendoim

De acordo com Costa et al. (2009), o amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é uma das cinco principais culturas de oleaginosas do mundo constituindo grande fonte de proteína vegetal. Sua plantação ocupa uma área de 25,5 milhões de hectares, com uma produção mundial de 35 milhões de toneladas por ano. São Paulo (estado) é o principal produtor brasileiro, seguido pelos estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Minas Gerais e Mato Grosso.

Conforme Oliveira; Suarez; Santos (2008, p.3):

“[...] no final do século XIX, Rudolf Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial nesses motores.[...]”.

Nesse estudo foi utilizado o óleo de amendoim como matéria-prima para a produção do biodiesel. O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é uma planta originária da América do Sul, na região compreendida entre as latitudes de 10° e 30° sul, com provável centro de origem na região de Gran Chaco, incluindo os vales do Rio Paraná e Paraguai. Suas sementes possuem altos índices de proteínas e óleo com aproveitamento em torno de 40 e 50% na extração de óleo e farelo. É consumido “in natura”, torrado, em doces, confeites e na culinária de modo geral. O amendoim faz parte do gênero *Arachis*, juntamente com mais de 80 espécies

silvestres que ocorrem no Brasil, Paraguai, Bolívia, Argentina e Uruguai. Vale ressaltar que o maior número de espécies ocorre no Brasil, totalizando 63, sendo 46 exclusivas do Brasil (NETO A., 2013).

De acordo com Silveira et al. (2011), essa oleaginosa possui grande importância econômica pois suas sementes possuem sabor agradável e são ricas em óleo (cerca de 50%) e proteína (22 a 30%). Além disso, ainda contêm carboidratos, sais minerais e vitaminas (complexo B e E), sendo um alimento altamente energético (585 calorias/100g de sementes). Ao final da safra de (2009/2010) o Brasil colheu aproximadamente 223 mil toneladas de amendoim. Na Bahia, (em 7º lugar na produção e 2ª maior área plantada do país), a estimativa de safra para o mesmo período em uma área de 7,8 mil hectares, uma produção de 6,2 mil toneladas, com um rendimento médio de 800 kg ha⁻¹.

Devido à quantidade de óleo presente no amendoim, este tem se tornado bastante visado para a produção de biodiesel. Inclusive já existe uma perspectiva de produção de óleo de amendoim a preços competitivos para seu emprego para a produção de biocombustíveis, devido à possibilidade de seu cultivo na rotação de cultura nos canaviais, o que viabilizaria a utilização desse óleo para produção de biodiesel no nordeste brasileiro (MENEGHETTI, S.; MENEGHETTI, M.; MEDEIROS, 2008). A indústria canavieira, por exemplo, poderia aproveitar essa cultura de amendoim para se tornar auto-suficiente em relação ao consumo de combustível. Assim, o óleo de amendoim seria extraído e o biodiesel de amendoim produzido na própria fábrica seria utilizado como combustível nos tratores, caminhões e outros motores do ciclo diesel.

Sua semente seca contém em torno de 50% de óleo, que apresenta em sua composição cerca de 50-60% de ácido oléico, 18-30% de ácido linolêico e 6-12% do ácido palmítico. Do ponto de vista econômico, ele possui alto custo devido à exportação para fins alimentares. Porém, quando o amendoim cultivado na rotação de cultura na indústria canavieira for utilizado para a produção interna de biodiesel aí ele se torna viável para a produção local de biodiesel de forma competitiva (MENEGHETTI, S.; MENEGHETTI, M.; MEDEIROS, 2008).

Dentre as vantagens do cultivo de espécies de ciclo curto nas áreas de renovação de cana-de-açúcar podemos destacar a economia na reforma do canavial; conservação do solo, devido à cobertura do solo numa época de alta precipitação pluvial; controle de plantas daninhas durante os tratamentos culturais da cultura anual; combate indireto a pragas, como diatraea e elasmô, que se hospedam nas plantas daninhas; aumento de produtividade da cana-de-açúcar e produção de alimentos. O amendoim, assim como a soja, possui um sistema radicular bem

desenvolvido e adapta-se bem a solos arenosos, além disso, é resistente a nematóides causadores de galhas e não causa aumento da população de *Pratylenchus* no solo, constituindo-se na espécie mais indicada para áreas que se apresentam infectadas. Tanto o amendoim como a soja exercem eficiente controle sobre a tiririca (ALLEOI; BEAUCLAIR, 1995).

Alguns estudos foram desenvolvidos a fim de se investigar a viabilidade econômica da utilização do amendoim como fonte de biodiesel.

Tosun, Yilmaz; Ozcanli (2014), fez uma análise de custo para diferentes proporções de biodiesel de amendoim e sua mistura com diversos álcoois. No estudo desenvolvido, o óleo foi extraído do resíduo dos grãos de amendoim que foram obtidos em Osmaniye, região sul da Turquia. Os custos com hidróxido de sódio usado na transesterificação e a energia consumida para a produção do biodiesel são negligenciados por serem quantidades não significativas. Na Turquia, o custo de diesel é de \$2,14/L e o custo do biodiesel feito a partir de amendoim residual é de \$2,04/L.

No estudo desenvolvido por Kaya et al. (2009), o óleo de amendoim bruto foi transesterificado com metanol na presença de hidróxido de sódio como catalisador básico. A maior conversão a éster foi bem considerável, 89%. Portanto, a produção de biodiesel a partir do óleo de amendoim pode ser economicamente viável além de ser possível uma alta conversão a ésteres.

Pighinelli (2010), obteve para o biodiesel de amendoim, utilizando-se do óleo bruto, uma conversão de 96,82% a uma razão molar etanol:óleo de 9:1, 3% de catalisador metilato de sódio, temperatura de 45°C e tempo de reação de 30 minutos.

3.2 ROTAS DE OBTENÇÃO

Há diversas rotas de produção de biodiesel e as reações podem ser realizadas em meio homogêneo ou heterogêneo. Dentre as reações que ocorrem em meio homogêneo temos a transesterificação, esterificação, processos híbridos. Há também a produção do biodiesel por meio heterogêneo, biocatálise e a pirólise.

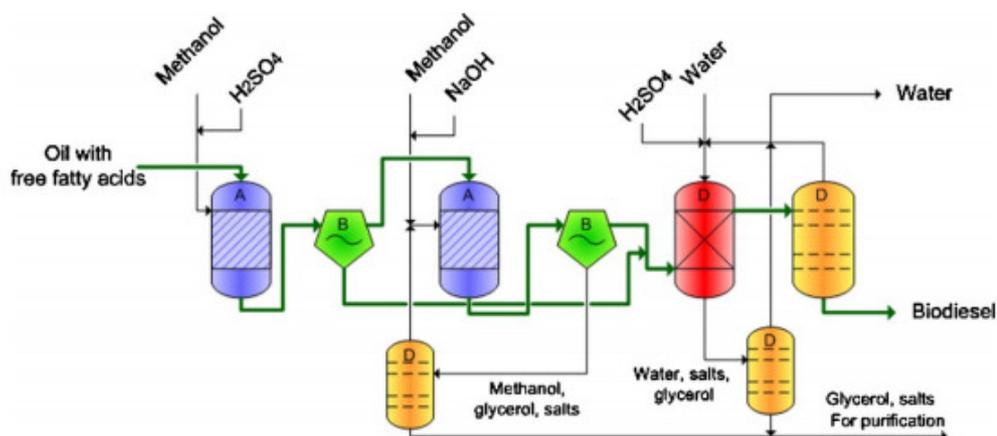
Biodiesel e bio-óleo são biocombustíveis. A diferença entre eles é que o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com monoalcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, enquanto que o bio-óleo é uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Pode-se entender melhor a diferença entre biodiesel e bio-óleo pelos seus processos de obtenção (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

O meio de obtenção do biodiesel mais utilizado é através da reação de transesterificação de triglicerídios, usando geralmente catalisadores alcalinos, ou através da esterificação de ácidos graxos livres. Esses ácidos graxos livres são submetidos à reação direta com um álcool de quatro carbonos ou menos, na presença de catalisadores ácidos (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

O processo conhecido como pirólise produz combustíveis líquidos com alto rendimento conhecido como bio-óleo que além de ser um combustível líquido renovável, sendo esta sua principal vantagem sobre derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de inúmeras substâncias químicas (GUEDES et al., 2010).

A forma mais utilizada industrialmente para a produção de biodiesel é a transesterificação alcalina. No Brasil o enfoque maior é dado à produção de biodiesel pela rota etílica devido à grande produção de etanol em todo território nacional, dessa forma, o biodiesel será menos poluente do que seria caso fosse produzido com metanol. Uma das formas de condução da reação é ilustrada na Figura 4, a matéria-prima com grande quantidade de água ou de ácidos livres pode passar por um pré-tratamento (caso não deseje utilizar o óleo bruto) com um catalisador ácido com o objetivo de esterificar os ácidos livres. Esse pré-tratamento é necessário para reduzir a formação de sabão durante a reação e para diminuir o excessivo manuseamento do biodiesel para separação deste do glicerol em mistura e remoção do catalisador e da água alcalina (FJERBAEK; CHRISTENSEN; NORDDAHL, 2008). No entanto, se o óleo não possui grande quantidade de água ou de ácidos livres, pode-se realizar a transesterificação alcalina sem a etapa de pré-tratamento como realizado no presente estudo com óleo de amendoim.

Figura 4 – Processo tradicional de produção do biodiesel com uma etapa de pre-tratamento ácido seguido pela catálise básica com metanol, (A) reator, (B) separação (centrifugação ou decantação), (D) purificação do produto e recuperação do álcool.

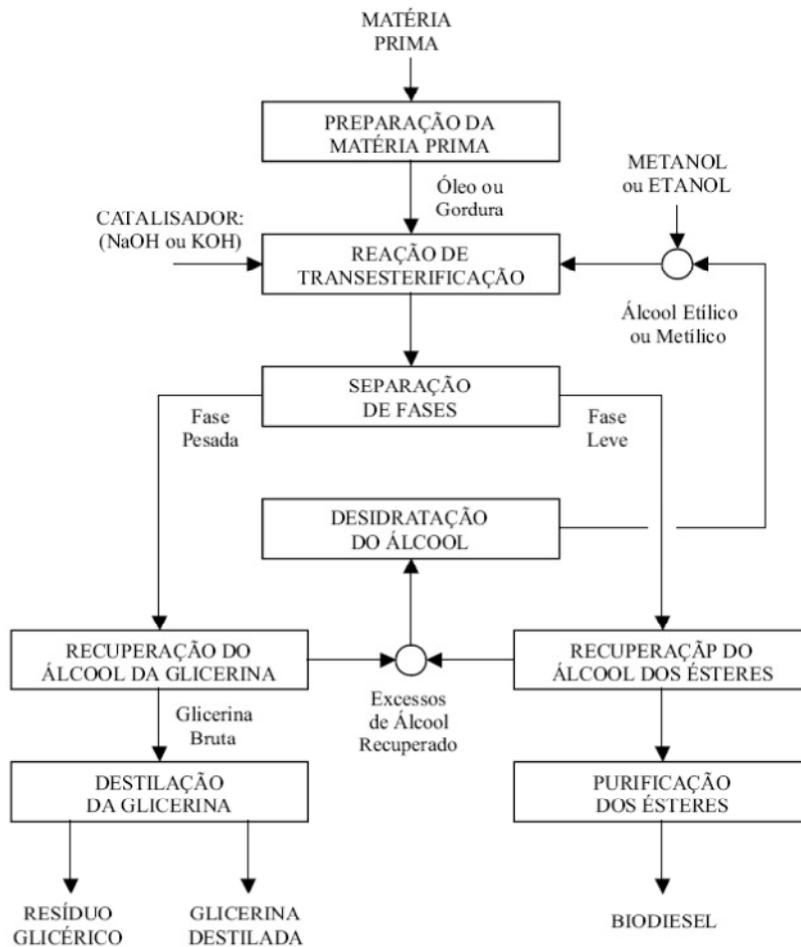


Fonte: FJERBAEK; CHRISTENSEN; NORDDAHL, (2008).

3.2.1 Transesterificação

É o processo mais comum de produção do biodiesel. O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve as etapas operacionais descritas no fluxograma apresentado na Figura 5.

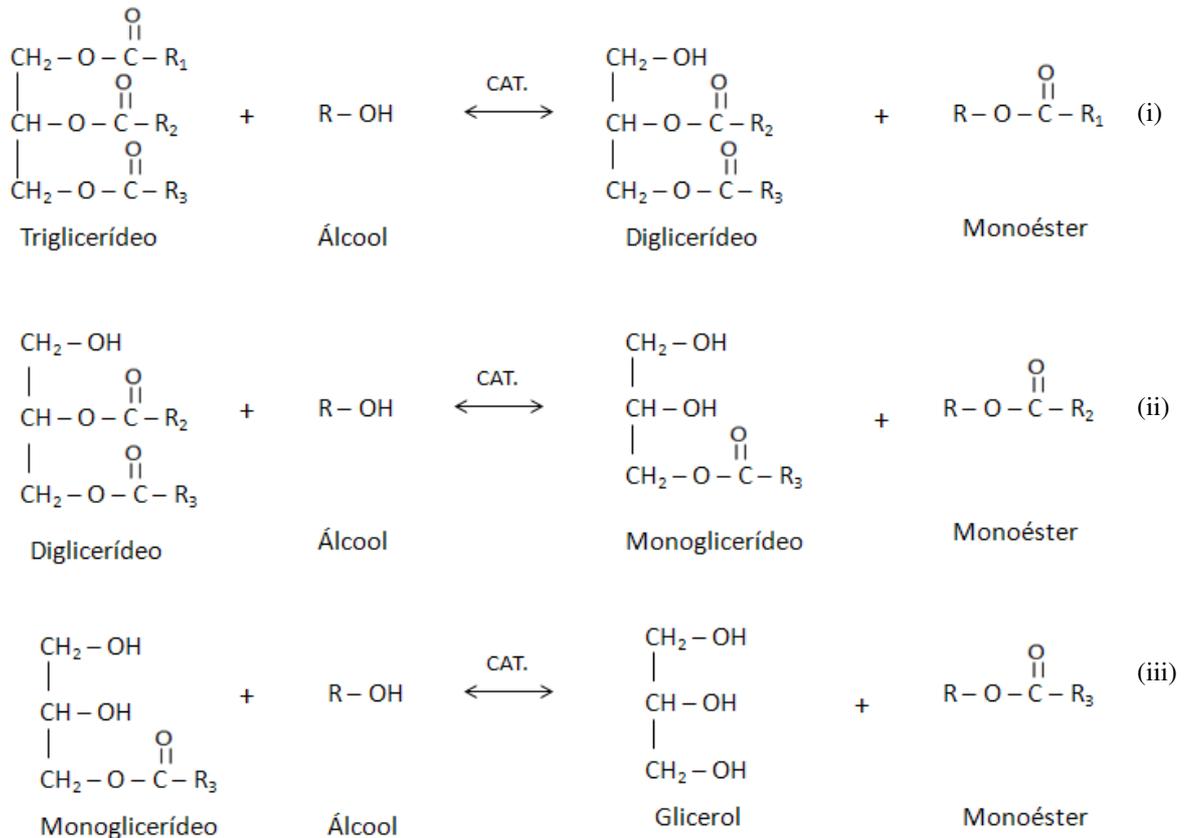
Figura 5 – Fluxograma geral do processo de produção do biodiesel.



Fonte: PARENTE (2003).

A obtenção de biodiesel por transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di- e mono-acilglicerídeos como intermediários (Figura 6). A transesterificação é uma reação reversível, por isso, embora a estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de tri-acilglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii torna necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-alcoóis (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005) (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

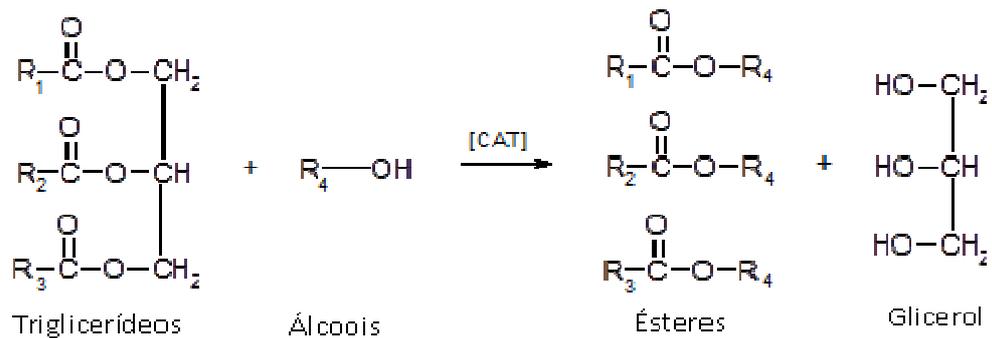
Figura 6 – Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos.



Fonte: PEITER (2013).

A representação da reação acima é apresentada em uma única etapa na Figura 7.

Figura 7 – Esquema geral da reação de transesterificação.



Fonte: AUTORA.

Os ésteres metílicos ou etílicos produzidos possuem características físico-químicas semelhantes às do diesel convencional, embora sejam compostos de classes distintas, com a vantagem de serem menos poluentes, biodegradáveis, renováveis e não corrosivos.

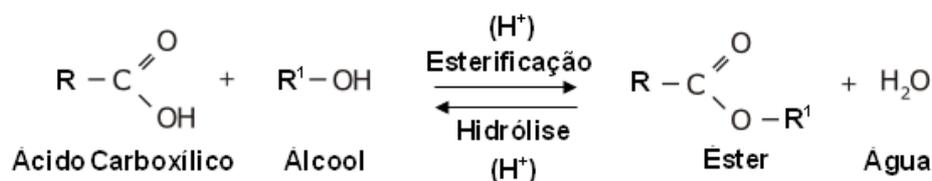
No Brasil utiliza mais o etanol devido a presença de indústrias canavieiras do que o metanol. Kaya et al. (2009), utilizou hidróxido de sódio como catalisador e metanol para a produção de biodiesel. O biodiesel foi obtido em escala laboratorial a partir da transesterificação do óleo de amendoim bruto com metanol em processo de batelada. A maior conversão obtida foi de 89%, conforme dito anteriormente, a uma temperatura de 60°C com razão molar óleo/metanol de 1:6 para 0,5% de hidróxido de sódio.

3.2.2 Esterificação

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um mono-álcool para formar ésteres. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

A reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água, é o método mais comum e mais utilizado em processos industriais para obtenção de ésteres. Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis e a reação inversa é conhecida como hidrólise, conforme é mostrado na Equação 1.

Equação 1 – Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).



Fonte: AUTORA.

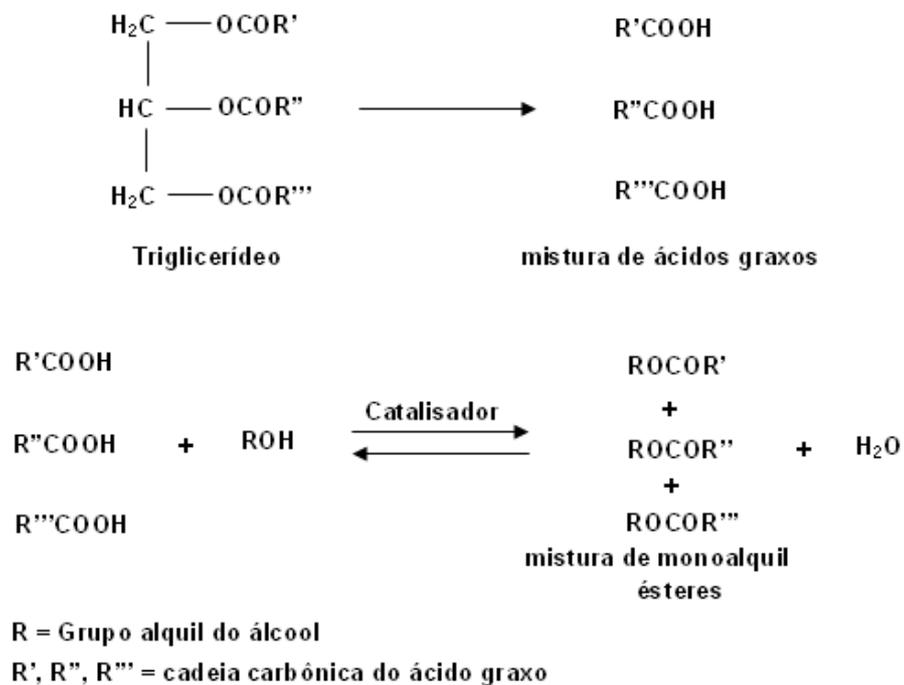
O aumento da temperatura do meio reacional (a depender da faixa de temperatura) e a presença de catalisador facilitam as reações de esterificação. A velocidade de formação do éster depende especialmente do ácido orgânico e álcool utilizado. Os principais fatores que influenciam a reação são: excesso de um dos reagentes e uso de catalisadores (H₂SO₄ e HCl). Estes aceleram os limites da conversão com aumento do rendimento. A corrosão de equipamentos são desvantagens na utilização de ácidos minerais como catalisadores (SANTOS I., 2008).

A esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação (SANTOS I., 2008).

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação (

Figura 8) é dado pela reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (MeOH ou EtOH) em presença de um catalisador (ácido), resultando em uma mistura de ésteres de ácidos graxos e água (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Figura 8 – Esterificação de ácidos graxos.



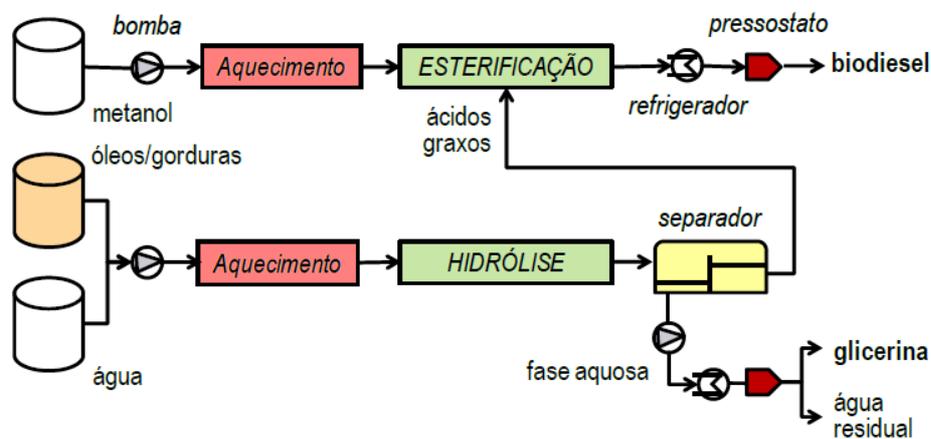
Fonte: SANTOS I. (2008).

3.2.3 Processos híbridos

Devido ao alto custo das matérias-primas, processos que possibilitem o uso de materiais graxos alternativos (óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras) são de grande interesse científico e industrial. O processo de produção do biodiesel por transesterificação em meio alcalino é o método de obtenção mais comum no entanto, este processo é bastante sensível à presença de ácidos graxos livres no meio de reação. A fim de se resolver esse empecilho, três processos podem ser realizados em meio homogêneo são eles a esterificação seguida da transesterificação, a esterificação simultaneamente à transesterificação e a hidrólise seguida de esterificação (ou hidroesterificação) (RAMOS et al. 2011).

Na hidroesterificação, os ácidos graxos livres e a água presentes no material graxo não importa pois a primeira etapa do processo é a hidrólise dos triacilgliceróis (Figura 9). Em seguida, o glicerol e a água são separados do meio e os ácidos graxos são submetidos a um processo de esterificação sendo convertidos a biodiesel tanto em meio homogêneo ou heterogêneo. As principais vantagens deste processo são a obtenção de uma fase rica em glicerina mais límpida, facilitando o uso da mesma em outros processos e a produção de um biodiesel livre de acilgliceróis (RAMOS et al. 2011).

Figura 9 – Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez.



Fonte: RAMOS et al. (2011)

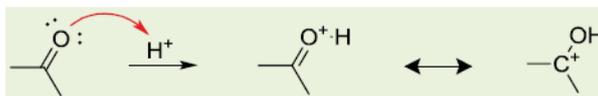
3.2.4 Meio heterogêneo

Catalisadores heterogêneos também podem ser utilizados na produção do biodiesel e possui diversas vantagens pois facilitam a purificação dos monoésteres, possibilitam a reutilização do catalisador sólido e minimizam a geração de resíduos. Além disso, a recuperação e purificação da glicerina produzida na alcoólise são consideravelmente simplificadas. Diversos compostos químicos têm sido propostos como catalisadores para a produção do biodiesel como por exemplo zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) dentre outros. A ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos de Brønsted-Lowry e/ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis (RAMOS et al., 2011).

Prótons, oriundos de sólidos que apresentam acidez de Brønsted-Lowry, são capazes de protonar a carbonila de ácidos graxos e/ou acilgliceróis, levando a formação de

carbocátions. Estes sofrem um ataque nucleofílico de alcoóis utilizados como agentes de esterificação e/ou transesterificação, levando a formação de monoésteres graxos (Figura 10) (RAMOS et al., 2011).

Figura 10 – Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry



Fonte: RAMOS et al. (2011)

3.2.5 Biocatálise

De acordo com Ramos et al. (2011), a via química é a mais utilizada para produzir biodiesel, no entanto, a rota enzimática tem despertado o interesse da comunidade científica apesar de ter algumas desvantagens econômicas. Caso haja a otimização, o processo enzimático poderá apresentar vantagens em relação ao processo químico.

Os biocatalisadores empregados em processos enzimáticos são as lipases, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. No entanto, dependendo das condições, estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação. Enquanto biocatalisadores, as lipases apresentam vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioseletividade e a enantioseletividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos, com baixo custo no tratamento de resíduos e necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (RAMOS et al., 2011).

Também é possível realizar a imobilização na qual as enzimas podem ser transformadas em catalisadores heterogêneos confinando-as em uma determinada matriz, através da qual a solução do substrato é percolada e há a liberação do produto, livre do catalisador e de contaminação residual (RAMOS et al., 2011).

3.2.6 Pirólise (Craqueamento Térmico)

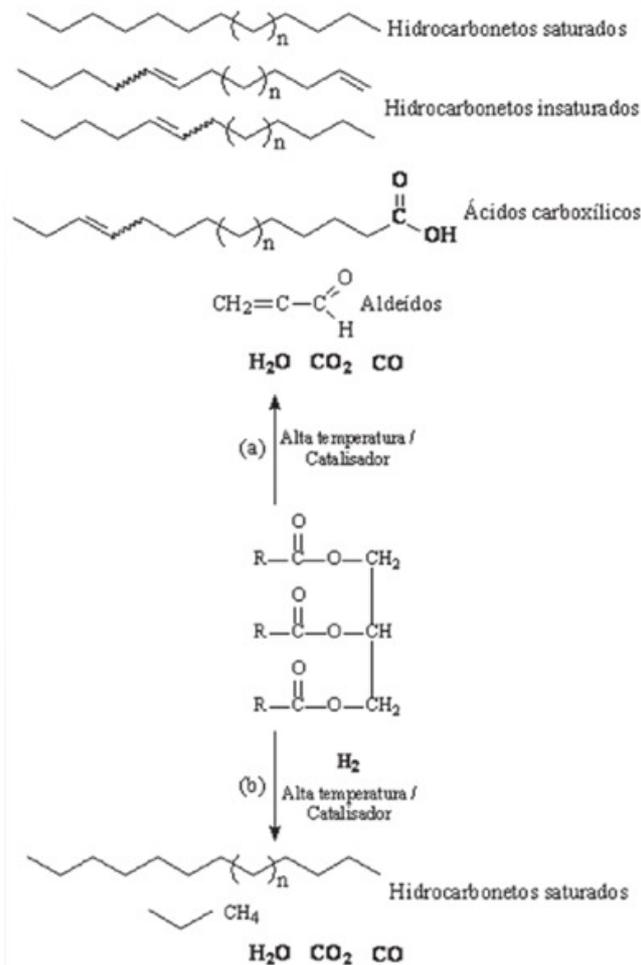
A obtenção do bio-óleo a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre pelo processo de craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados. Como possui propriedades físico-químicas

muito próximas às do combustível fóssil, é possível seu uso direto em motores do ciclo diesel. Esse processo ocorre pelo uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, na ausência de álcoois (metanol ou etanol) e oxigênio, a temperaturas superiores a 450 °C (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. Diferentemente de mistura direta, as gorduras podem ser objeto de pirólise para a produção de compostos de cadeias menores. A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo. Catalisadores típicos para serem empregados na pirólise são o óxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) (LIMA, P., 2004).

Quando o craqueamento ocorre na presença de moléculas de hidrogênio, ele é chamado de hidrocraqueamento e o produto final é conhecido como H-Bio. Esse processo tem como principal vantagem a eliminação completa de produtos oxigenados no final da reação, o que dificilmente acontece apenas por craqueamento. A eliminação total dos produtos oxigenados é vantajosa, principalmente, pela diminuição do caráter oxidante da mistura, que pode levar a problemas de corrosão no motor. Um esquema representando as reações de craqueamento e hidrocraqueamento pode ser observado na Figura 11 (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Figura 11 – Reação de craqueamento (a) e hidrocrackeamento (b).



Fonte: WOLFF; BAGGIO; ANTUNES (2008).

A matéria-prima é submetida a uma temperatura de 450°C decompondo termicamente os triglicerídeos com um rendimento de aproximadamente 60%, produzindo um combustível composto por ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e frações de alcanos e alcenos. Porém, as plantas para este processo têm custos elevados para uma produção em pequena escala e o rendimento é baixo quando comparado às outras rotas de obtenção (WOLFF; BAGGIO; ANTUNES, 2008).

A qualidade do biodiesel é um aspecto bastante importante, tanto para o meio ambiente, como para o motor e para comercialização. Para a comercialização do biodiesel é necessário que o mesmo siga alguns padrões determinados pela ANP em especial se o biodiesel é destinado para exportação. Essas propriedades são importantes para o bom funcionamento do motor (como é o caso da viscosidade e densidade), para o transporte seguro do combustível (ponto de fulgor), para diminuição do impacto ao meio ambiente (teor de

enxofre), dentre outros. O Anexo A ilustra as características, os limites e os métodos de análise aprovados pela ANP.

3.3 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A reação de transesterificação depende de algumas variáveis de processo, são elas: tipo de álcool, proporções necessárias de álcool, tipo de catalisador e sua quantidade, agitação da mistura, temperatura e tempo de reação.

3.3.1 Álcool

A reação de transesterificação ocorre na presença de um álcool de cadeia curta, (etanol e o metanol), proporcionando um menor impedimento estérico aumentando o rendimento e reduzindo o tempo reacional (SILVEIRA B., 2011).

Sob o ponto de vista técnico e econômico, há algumas diferenças na reação via metanol e a reação via etanol. O Quadro 3, apresentado a seguir, evidencia essas diferenças.

Quadro 3 – Diferenças do etanol e do metanol na produção do biodiesel.

Características	Etanol	Metanol
Auto-suficiência	Sim	Não
Despesas com importação	Não	Sim
Geração de empregos no país	Muitos	Poucos
Impacto na cadeia produtiva	Grande	Pequeno
Tecnologia de transesterificação dominada	Sim	Sim
Potencial de exportação da tecnologia	Sim	Não
Compatibilidade com materiais	Maior	Menor
Toxicidade	Moderada	Elevada
Impacto em caso de acidentes	Baixo	Alto
Renovável	Sim	Não
Viabilidade econômica comparativa	Equivalente	Equivalente

Fonte: GOMES (2009).

Devido a possuir um menor custo e reagir mais rapidamente com o óleo vegetal, o metanol é o álcool mais utilizado (GOMES, 2009). No Brasil, atualmente, uma vantagem da

rota ética é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar, numa decisão, para o uso do etanol. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, se este último for obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, podendo desaparecer a vantagem ecológica do etanol sobre o metanol (PARENTE, 2003). Porém, o maior empecilho da utilização do etanol é a higroscopicidade, ou seja, a capacidade de absorver água que atrapalha na reação de transesterificação. Levando-se à saponificação do óleo (VIOMAR, 2013).

Para a transesterificação atingir valores altos de conversão a biodiesel, o álcool deve estar isento de água. A ausência de água é importante para a reação de transesterificação porque de acordo com a equação (mostrada para metil ésteres), Equação 2, pode ocorrer a hidrólise do alquil éster formado, transformando-o novamente no seu respectivo ácido graxo. Similarmente, como os triacilgliceróis também são ésteres, a reação dos triacilgliceróis com a água pode formar ácidos graxos (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). Em outras palavras, na presença de água é verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou os mono-alcoóis).

Equação 2 – Equação da hidrólise do alquil éster formado.



Fonte: KNOTHE; GERPEN; KRAHL (2005).

O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza o inconveniente de a água retardar a reação, no entanto, não é a solução para o problema da separação da glicerina do meio reacional que pode ser obtida por simples decantação a depender das características do meio em equilíbrio termodinâmico (CASTELLANELLI; CUNHA, 2015).

A transesterificação de óleos vegetais tem seu rendimento afetado por algumas condições experimentais, são elas: a velocidade de agitação, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura de reação, razão molar álcool/óleo (PIGHNELLI, 2010).

3.3.2 Agitação

A agitação é um fator que desempenha um importante papel na obtenção do biodiesel. Quando a velocidade de agitação é baixa, a taxa de conversão de triglicerídeos em monoalquil ésteres também é baixa, todavia quando é muito alta favorece a formação de sabão. Para a transesterificação é possível utilizar agitação mecânica, magnética, por microondas, ultrassom, entre outras (VIOMAR, 2013).

O estudo realizado por Lima A. et al. (2012), avaliou o efeito da agitação e da presença ou não de chicanas para a produção do biodiesel de mamona por transesterificação básica. Observou-se que a uma agitação de 350 rpm e na ausência de chicanas a transesterificação possuiu uma conversão à biodiesel maior (97% de rendimento) do que a uma agitação de 500 rpm na presença de chicanas. Nesse caso, uma forte agitação durante a reação influencia negativamente a conversão.

3.3.3 Tipo de Catalisador

Existem três tipos de catalisadores que podem ser utilizados na reação de transesterificação, um catalisador alcalino forte ou um ácido forte (na transesterificação homogênea) ou uma enzima e catalisadores heterogêneos. Os catalisadores mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, em especial os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico (SERRA, 2010). Mais recentemente, vêm sendo estudados catalisadores sólidos ácidos, tais como óxidos e óxidos mistos de estanho, zinco e alumínio.

A catálise homogênea alcalina é o método de obtenção mais utilizado. A utilização de uma base forte com o catalisador tem algumas vantagens como: menor tempo de reação, menor quantidade de catalisador requerido para a reação de transesterificação (KAYA et al., 2009), altos valores de rendimento obtidos, pelo baixo custo dos catalisadores e pela facilidade na execução das etapas envolvidas no processo (GHESTI, 2006).

Há algumas desvantagens na transesterificação básica, dentre elas está a formação de sabões e a higroscopicidade dos hidróxidos alcalinos, que acaba levando água ao meio reacional causando também a saponificação do triglicerídeo. A saponificação ocorre devido aos ácidos graxos livres presentes nos óleos utilizados como fonte para a produção de biodiesel, esses ácidos são neutralizados pelo catalisador básico formando sabões, que atrapalham a separação de fases do biodiesel e da glicerina, consomem o catalisador

diminuindo assim a sua eficiência e podem contaminar o biocombustível (CORDEIRO et al., 2011).

O uso de catalisadores enzimáticos para a produção de biodiesel empregando lipases extracelulares tem sido utilizado como uma alternativa para superar os problemas que são contínua e comumente associados à catálise homogênea alcalina. O uso de enzimas livres resulta em dificuldades técnicas, sendo praticamente impossível a recuperação e reuso das mesmas, o que incrementa os custos econômicos do processo, além de haver a contaminação do produto devido à atividade enzimática residual. Essas dificuldades podem ser superadas pelo uso dessas enzimas na sua forma imobilizada, permitindo o reuso desse biocatalisador várias vezes, reduzindo custos e ainda melhorando a qualidade do produto obtido (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Mesmo que o rendimento de determinada reação seja 100%, após a separação da glicerina, a fase que contém os ésteres deverá ser purificada para a completa remoção do álcool que foi usado em excesso, e no caso de se ter utilizado um co-solvente, este também deverá ser removido além de ser necessário a remoção da glicerina residual dissolvida a fim de enquadrar o produto nas especificações de qualidade EN 14214,6 ASTM6751 D4 ou ANP 07/2008.8. Outro fator que limita a aplicação em larga escala dos processos enzimáticos é o fato dos tempos reacionais serem muito longos e os rendimentos serem ainda baixos ou distantes dos 99-100% desejados, o que resulta em mono, di e, às vezes, triglicerídeos no produto final. A presença dessas substâncias dificulta ainda mais o cumprimento das especificações físico-químicas de qualidade e a adição de um processo de purificação como, por exemplo, o uso da destilação sob vácuo, consumiria energia e aumentaria os custos do produto. O custo elevado desses biocatalisadores ainda faz com que este processo seja restritivo em termos econômicos para a aplicação comercial (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

3.3.4 Relação molar

Para determinar as condições ótimas da reação de transesterificação, são analisadas diferentes relações molares álcool:óleo para diferentes matérias-primas. Souza C. (2006), estudou o efeito da razão molar álcool:óleo (variando de 1:1 a 6:1) na conversão do éster com óleos vegetais. Óleo de soja, girassol e óleo de algodão apresentaram comportamentos similares e altas conversões (93-98%) utilizando-se uma razão molar de 6:1. Para a

transesterificação metálica de óleo de girassol, a razão molar metanol:óleo ótima foi de 9:1 a uma temperatura reacional de 60°C e 70°C.

Para a produção de biodiesel a partir de óleo de amendoim, uma proporção molar etanol:óleo de 6:1 foi considerada a mais adequada (SOUZA C., 2006). De acordo com Lora e Venturini (2012), relações molares elevadas resultam em grandes conversões de éster em um espaço de tempo menor. Na transesterificação do óleo de amendoim com etanol, uma relação molar de 6:1 liberou significativamente mais glicerina do que a relação molar de 3:1. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (BORGES, 2011)

Borges (2011) estudou a produção do biodiesel de soja e a condição que obteve maior produção de biodiesel foi: tempo de 60 minutos; velocidade de agitação de 100 rpm; razão molar etanol:óleo 12:1; concentração de 0,2% de catalisador etóxido de potássio e temperatura de 35 graus Celsius.

A reação de transesterificação, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar álcool:óleo de 6:1 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou potássio, já que o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido. Excesso de álcool primário se faz necessário devido ao caráter reversível da reação (NETO et al., 1999).

3.3.5 Temperatura de reação

A transesterificação pode ocorrer a difentes temperaturas proporcionando taxas de conversão diferentes variando a depender do tipo de óleo. Geralmente, temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool utilizado proporcionam maiores conversões (LORA; VENTURINI, 2012). A temperatura, se muito elevada, também influencia na evaporação do solvente, o que pode diminuir a taxa de conversão. Portanto, a temperatura pode influenciar positiva ou negativamente a conversão à biodiesel a depender do tipo de óleo utilizado e de outras variáveis de reação, como tipo de álcool, catalisador.

Para o biodiesel de *Brassica carinata* (couve verde), a temperatura apresentou um efeito positivo, indicando que o aquecimento é necessário para permitir a solubilidade do etanol no meio reacional, aumentando a velocidade de reação, temperatura de estudo foi entre 22,6 e 37,1°C. A baixas temperaturas, quando começa a agitação, ocorre a formação de emulsões (PIGHINELLI, 2010).

No estudo realizado por Sultana et al. 2014, com óleo de semente de mostarda branca a temperaturas de 50, 55, 60, 65 e 70°C e com as condições de reação 0,5% NaOH como catalisador razão molar metanol:óleo de 6:1 a uma velocidade de agitação de 600rpm, o rendimento em ésteres diminui quando há um aumento de temperatura acima de 65°C. O efeito da temperatura na transesterificação com NaOH e óleo de soja com uma razão molar óleo:metanol de 1:6 a 30, 40, 50, 60 e 70°C foi analisado. A 60 e 70°C uma máxima conversão foi observada (90%), por outro lado, quando a temperatura era inferior a 60°C a conversão foi menor que 80%.

3.3.6 Tempo

A conversão aumenta com o tempo de reação. Os catalisadores homogêneos básicos requerem um tempo de reação menor do que a catálise homogênea ácida e heterogênea (LORA; VENTURINI, 2012).

Segundo Meher; Sagar; Naik, 2006, os óleos de amendoim, semente algodão, girassol e óleo de soja foram transesterificados nas condições reacionais: razão molar metanol:óleo 6:1, 0,5% de catalisador metóxido de sódio e 60°C, após 1 minuto foi observada uma conversão de 80% para os óleos de soja e girassol. Após 1 hora de reação, a conversão dos óleos a biodiesel foram similares entre 93-98%.

As reações de transesterificação com metanol atingem o equilíbrio rapidamente, enquanto com o etanol é necessário um tempo mais prolongado para a conversão máxima dos triacilglicerídeos em ésteres (BRANDÃO et al., 2008).

3.4 PURIFICAÇÃO

A etapa de lavagem na catálise alcalina é indispensável, pois o catalisador fica misturado ao biodiesel e é um efluente que precisa ser tratado, pois quando descartado no meio ambiente causa contaminação.

Como citado anteriormente, dado o caráter reversível da reação de transesterificação, faz-se necessário utilizar um dos reagentes da reação em excesso (álcool) para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos. Entretanto, mesmo com o álcool em excesso vários intermediários são gerados paralelamente à formação dos ésteres de etila. Para a remoção dessas impurezas, de forma a aumentar a pureza do produto principal, é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação,

lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos: tri-, di- e monoglicerídeos, de forma a atender às especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução 42 (LOPES A., 2008).

Caso a reação de transesterificação seja incompleta ou caso a purificação seja insuficiente, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol, triglicerídeos, álcool e resíduos do catalisador. A presença de contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente (MENEGUETTI et al., 2012). Esta é uma fase crítica que deve ser rigorosamente controlada, para que sejam eliminadas todas as impurezas, principalmente resíduos de glicerina.

Portanto, a purificação visa não somente a retirada da glicerina formada após a separação de fases como também a retirada das impurezas e a diminuição do pH inicialmente aproximadamente 10-11 (no caso da utilização de um catalisador básico), para o pH especificado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) na faixa de 5-7.

Após a reação de transesterificação, a mistura de ésteres (biodiesel), álcool, catalisador, glicerina e resíduos (água, mono, di e triglicerídeos) pode sofrer um processo de decantação. A decantação constitui a separação natural de fases, sendo a fase leve constituída de ésteres (biodiesel) e a fase pesada a glicerina e impurezas. No entanto, a separação espontânea de fases depende muito das condições da reação e do equilíbrio termodinâmico da mistura.

Pighinelli (2010) estudou a purificação do biodiesel de amendoim, no entanto, como o biodiesel bruto apresentava uma grande quantidade de sabões, a etapa de purificação por lavagem ácida foi ineficiente, ocorrendo grande formação de emulsões e exigindo grande volume de água. Foram necessárias 7 lavagens e o volume gerado de resíduo em cada uma das lavagens pode ser visualizado na Tabela 2. Houve muita perda de biodiesel e, conseqüentemente, grande redução no volume do biodiesel purificado devido a formação de emulsões na presença da água de lavagem. O autor ainda descreve que o rendimento da etapa de lavagem foi de 43,5% em relação ao volume de biodiesel bruto inicial, produzindo 8,9L de água residual por litro de biodiesel produzido.

Tabela 2 – Volume de efluente gerado na purificação por lavagem ácida do biodiesel de amendoim.

Lavagem	Volume água residual (L)
1	1,750
2	1,050
3	1,000
4	1,500
5	1,200
6	1,200
7	1,200

Fonte: PIGHINELLI (2010).

3.5 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Quando substâncias líquidas são misturadas em uma certa faixa de composição, pode ocorrer a formação de duas fases líquidas ao invés de uma única fase. Isso se deve ao fato de a estabilidade do estado bifásico ser maior do que a do monofásico. Estando as fases do sistema bifásico em equilíbrio termodinâmico, pode-se dizer que o sistema está no equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SENA, 2014).

A extração líquido-líquido de sistemas ternários envolve o contato de dois líquidos em equilíbrio onde o líquido solvente é imiscível ou quase imiscível com um dos componentes da alimentação e miscível com um ou mais dos outros componentes (SOLETTI, 2007).

Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída por duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada do excesso de álcool, de água e impurezas. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnada do excesso de álcool, água e impurezas. É possível que se encontrem traços de glicerina na fase leve e de éster na fase pesada. O processo de separação do biodiesel dos restantes constituintes da mistura é composto por vários processos de decantação onde o éster é progressivamente separado da glicerina de forma a aumentar a sua pureza. Após esta separação obtém-se a glicerina bruta, a partir da fase pesada que pode ser submetida a um processo de evaporação, eliminando os seus constituintes voláteis. O álcool residual pode ser removido através de aquecimento próximo do seu ponto de ebulição (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

A obtenção dos dados experimentais de ELL pode ser feita pelo método de titulação ou pelo método de análise. No método de titulação ou índice de refração, a transição de fase é indicada pelo desaparecimento ou aparecimento da turvação, quando o sistema muda de duas fases para uma, ou vice-versa, a partir da titulação de outro composto (LOPES et al., 2010).

Nos diagramas ternários, a concentração e as quantidades das substâncias envolvidas em sistemas de equilíbrio envolvendo três componentes são geralmente representadas usando um triângulo equilátero (Triângulo de Gibbs), por ter a propriedade de “a soma dos comprimentos dos segmentos perpendiculares aos três lados, a partir de qualquer ponto interior, ser igual à altura do triângulo” (SENA, 2014). A variável para estes diagramas é a composição sendo a pressão e a temperatura constantes (estes diagramas são fatias de um espaço com quatro dimensões com T e P constantes).

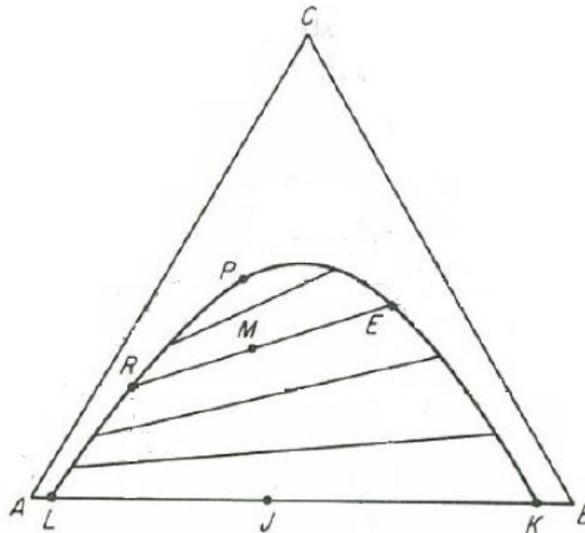
As composições de sistemas ternários são representadas colocando os componentes puros em cada um dos vértices. Nessa representação temos a base triangular de composição de um diagrama de fases para uma mistura ternária constituída pelos compostos puros X, Y e Z. As composições binárias XY, YZ e ZX encontram-se representadas sobre os três lados do triângulo (CARVALHO, 2007).

Para a leitura da composição de uma mistura ternária definida por um ponto num diagrama ternário, considera-se que o vértice X do triângulo representa 100% do composto X, o vértice Y representa 100% do composto Y e o vértice Z representa 100% do composto Z. A percentagem ponderal de cada um dos três componentes na mistura é determinada do seguinte modo: a partir do vértice que representa o componente puro, traça-se uma linha perpendicular ao lado oposto do triângulo. A distância, medida sobre a perpendicular, a partir do lado oposto até ao ponto representativo da mistura, a dividir pelo comprimento total da linha, representa a fração do componente. Como cada lado do triângulo representa um sistema binário e cada ponto representa um sistema ternário, então a curva formada refere-se ao ponto de saturação de um elemento nos outros dois. A curva de solubilidade delimita a região homogênea, onde os três componentes coexistem numa só fase, da mistura heterogênea, onde existem duas fases estáveis de composições distintas (CARVALHO, 2007).

A temperatura do sistema faz a região de duas fases se expandir ou contrair e dependendo do sistema, pode inclusive haver mudança do tipo de sistema para outro. Idealmente, a temperatura de extração deve ser tão alta ou tão baixa que o solvente seja totalmente imiscível com o refinado e totalmente miscível com o extrato. Isto pode ser antieconômico, por exemplo, essa temperatura pode ser tão baixa que exija a utilização de materiais especiais ou tão elevada que exija a operação em uma pressão muito alta para

manter os componentes líquidos (SOLETTI, 2007). Sistemas de mistura envolvendo três líquidos com um par parcialmente solúvel é o tipo de gráfico ternário mais comum, Figura 12 (SENA, 2014).

Figura 12 – Sistema de mistura envolvendo três líquidos.

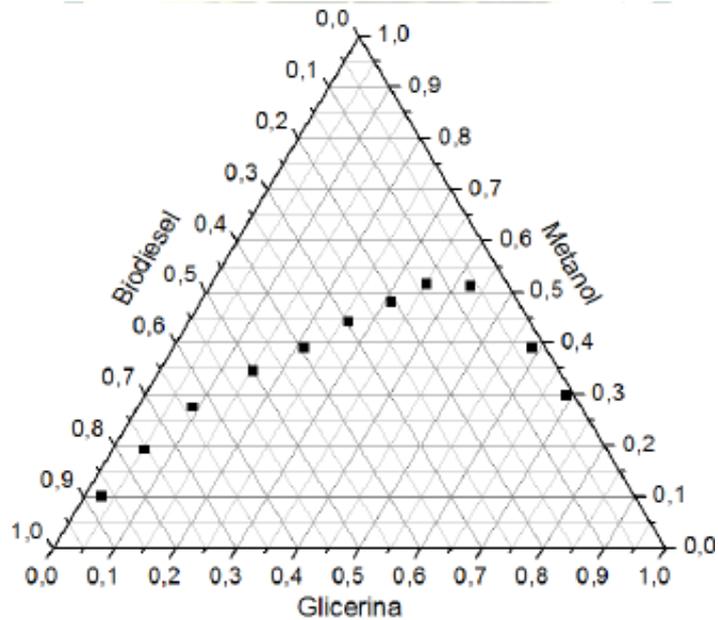


Fonte: SENA (2014).

Como sabemos, cada vértice desse triângulo representa um componente puro e qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo é uma mistura binária. O líquido C se dissolve completamente tanto em A como em B. A mistura binária AB é parcialmente solúvel, sendo a parte mais solúvel representada pela linha LK que são os pontos mais próximos dos vértices. A curva LRPEK é a curva binodal que separa a região monofásica (região acima da curva binodal) da região bifásica (região abaixo da curva binodal). A mistura ternária no ponto M irá separar-se em duas fases, sendo uma rica no componente A e outra rica no componente B. Os pontos R e E representam as composições das fases em equilíbrio, e a linha que une esses pontos denominada de linha de amarração ou *tie line*. O ponto P é a última das *tie lines* e onde o valor de C é máximo na curva de solubilidade (SENA, 2014).

Lopes et al. (2010), obtiveram o diagrama de fases para o biodiesel de mamona metílico (Figura 13), glicerina e álcool a uma temperatura de 30°C. A curva de equilíbrio líquido-líquido foi bem caracterizada.

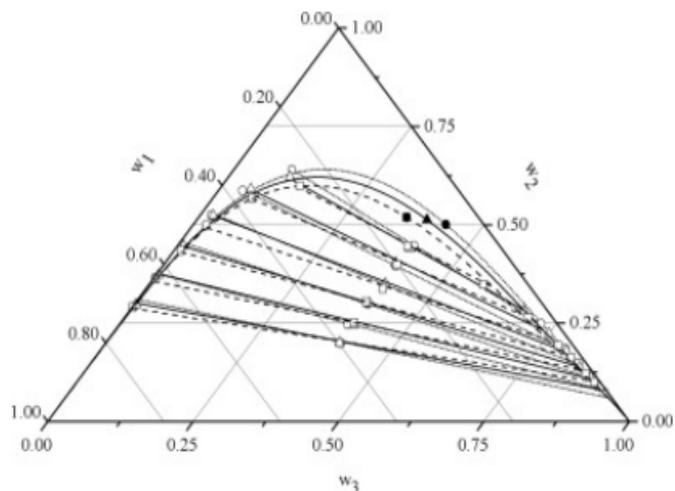
Figura 13 – Mistura ternária biodiesel de mamona metílico + glicerina + álcool metílico a 30°C.



Fonte: LOPES et al. (2010).

Basso, Meirelles e Batista (2012), obtiveram a curva de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de *Crambe abyssinica*, glicerina e álcool etanol a diferentes temperaturas (298.2K, 318.2K e a 338.2K). O sistema mostrou pouca dependência com a temperatura em relação à solubilidade entre os componentes. Os *plait points* indicam que os valores sofrem pequenas modificações com a temperatura e com as curvas binodais praticamente se sobrepuseram na região remota do *plait point* (Figura 14).

Figura 14 – Efeito da temperatura na solubilidade da mistura ternária glicerina (1) + etanol (2) + *Crambe abyssinica* (3).



Fonte: BASSO, MEIRELLES E BATISTA (2012).

Este trabalho estudou a dependência da temperatura para o sistema ternário biodiesel de amendoim + álcool etanol + glicerina bem como a determinação das tie lines (linhas de amarração) para analisar as composições de equilíbrio.

4. METODOLOGIA

O biodiesel de amendoim foi produzido na unidade piloto do Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP da Universidade Federal de Alagoas), através da transesterificação do óleo de amendoim por catálise homogênea alcalina, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador e etanol anidro. O óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) comercial foi transesterificado e como produto foi obtida uma mistura de ésteres, glicerina, álcool, catalisador e resíduos (água, mono, di e triglicerídeos).

Esse capítulo apresenta:

1. as variáveis e o processo de produção estudado;
2. o processo de purificação do biodiesel de amendoim e o planejamento experimental fatorial 2^2 utilizado para avaliar a influência da temperatura e pH da água de lavagem;
3. preparação da amostra para cromatografia gasosa e
4. o estudo do equilíbrio termodinâmico (determinação das curvas de equilíbrio e tie lines) do sistema a diferentes temperaturas.

4.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO

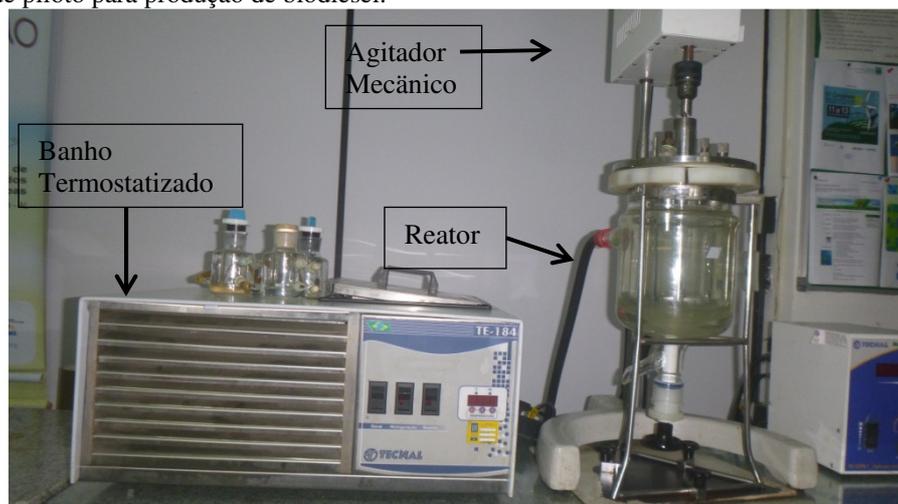
Para a determinação das condições experimentais que conduzissem a um maior rendimento reacional (maior rendimento em biodiesel), foi construída uma matriz experimental para a visualização da influência de variáveis de processo. As variáveis estudadas foram: temperatura do sistema reacional, razão molar óleo/etanol, concentração de catalisador NaOH, tempo de reação e velocidade de agitação no sistema reacional.

4.1.1 Descrição da unidade

A unidade consiste em um reator de vidro com capacidade de 3 L, constituído de uma camisa para circulação de água aquecida e com agitação mecânica, Figura 15. A temperatura foi mantida constante em um banho termostaticado e medida.

A Figura 16 apresenta uma vista do reator utilizado.

Figura 15 – Unidade piloto para produção de biodiesel.



Fonte: AUTORA.

Figura 16 – Reator com agitação mecânica.



Fonte: AUTORA.

4.1.2 Matriz experimental

Dentre as variáveis mais importantes para o processo de produção do biodiesel por transesterificação tem-se: a temperatura e tempo de reação, relação molar, tipo de catalisador e sua concentração e a velocidade de agitação (LORA; VENTURINI, 2012).

Nesse trabalho foram avaliadas 5 variáveis operacionais X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e X_5 onde, X_1 representa a temperatura de reação, X_2 o excesso de álcool, X_3 a quantidade de catalisador, X_4 o tempo de reação e X_5 a velocidade de agitação. Obteve-se uma matriz experimental para avaliar a influência dessas variáveis no rendimento da reação de transesterificação. As

Tabelas (Tabela 3 e Tabela 4) ilustram as variáveis avaliadas e os seus níveis, sendo -1 o limite inferior e +1 o limite superior de cada variável.

Tabela 3 – Variáveis selecionadas para a produção do biodiesel de amendoim.

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
-1 = 30 °C	-1 = 1:4	-1 = 0,5%	-1 = 0,5 h	-1 = 150 rpm
+1 = 70 °C	+1 = 1:10	+1 = 1,5%	+1 = 2 h	+1 = 350 rpm

Fonte: AUTORA.

Tabela 4 – Matriz de experimentos.

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1/30	-1/1:4	-1/0,5	-1/0,5	1/350
2	1/70	-1/1:4	-1/0,5	-1/0,5	-1/150
3	-1/30	1/1:10	-1/0,5	-1/0,5	-1/150
4	1/70	1/1:10	-1/0,5	-1/0,5	1/350
5	-1/30	-1/1:4	1/1,5	-1/0,5	-1/150
6	1/70	-1/1:4	1/1,5	-1/0,5	1/350
7	-1/30	1/1:10	1/1,5	-1/0,5	1/350
8	1/70	1/1:10	1/1,5	-1/0,5	-1/150
9	-1/30	-1/1:4	-1/0,5	1/2	-1/150
10	1/70	-1/1:4	-1/0,5	1/2	1/350
11	-1/30	1/1:10	-1/0,5	1/2	1/350
12	1/70	1/1:10	-1/0,5	1/2	-1/150
13	1/70	-1/1:4	1/1,5	1/2	-1/150
14	-1/30	1/1:10	1/1,5	1/2	-1/150
15	1/70	1/1:10	1/1,5	1/2	1/350

Fonte: AUTORA.

4.1.3 Metodologia da reação de transesterificação

Em todos os experimentos foi utilizado óleo de amendoim do tipo comercial que não passou por nenhum processo de degomagem ou de purificação. A extração do óleo foi realizada mecanicamente (prensagem), sem a utilização de solventes químicos. Inicialmente, foi calculada a quantidade estequiométrica do óleo e do álcool etanol e em seguida a quantidade em massa de catalisador NaOH a depender do experimento tendo em vista que

para cada reação foram utilizados 800 gramas do óleo de amendoim. Adicionou-se o óleo à mistura de álcool etílico anidro e catalisador (dissolvido previamente no álcool) dentro do reator. A quantidade de álcool adicionada variou de acordo com a tabela de experimentos. Os cálculos foram realizados da seguinte forma: para a reação 11: temperatura de 30°C, excesso de álcool de 1:10, quantidade de catalisador 0,5%, tempo de reação de 2 horas e velocidade de agitação de 350 rpm (...)

1. N° de mols de óleo = $800 \text{ g/mol} / 877,28 \text{ g}^1 = 0,91 \text{ mol}$
2. N° de mols de álcool = $(10 \text{ mols de álcool} \times 0,91 \text{ mol}) / 1 \text{ mol de óleo} = 9,1 \text{ mols de etanol}$ (P.M. etanol = 46,07)
3. A massa de álcool é $9,1 \text{ mols} \times 46,07 \text{ g/mol} = 419,24 \text{ g}$
4. Massa de catalisador = $0,5\% \times 800 \text{ g} = 4 \text{ g}$

Os cálculos para os demais experimentos foram realizados da mesma forma, de acordo com as quantidades determinadas na matriz de experimentos. A Figura 17 apresenta o biodiesel obtido no experimento 10, após alguns dias da realização da reação. Pode-se observar a formação de um precipitado composto por glicerina e fosfatídeos (impurezas do óleo bruto, não refinado) contrastando com a parte superior que está transparente constituindo os ésteres (biodiesel).

A etapa seguinte foi a purificação do biodiesel.

Figura 17 – Biodiesel não purificado experimento 10.



Fonte: AUTORA.

¹ Onde 877,28 g/mol é o peso molecular médio do óleo de amendoim.

4.2 PURIFICAÇÃO

Após a reação de transesterificação, a mistura de ésteres (biodiesel), álcool, catalisador, glicerina e resíduos (água, mono, di e triglicerídeos) pode sofrer um processo de decantação. Essa decantação nada mais é que a separação natural de fases, ésteres (fase leve) e glicerina (fase pesada). No entanto, a separação espontânea de fases nem sempre acontece e depende muito das condições da reação e do equilíbrio termodinâmico da mistura.

Na purificação, há a diminuição do pH inicialmente entre 10-11 (devido ao uso do catalisador NaOH) para o pH especificado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo), na faixa de 5-7 além da remoção da glicerina formada após a separação de fases e remoção das impurezas do óleo.

Ambas as fases formadas após a separação apresentam excesso do álcool utilizado, água, catalisador, óleo residual e impurezas inerentes à matéria-prima. Os ésteres (biodiesel) foram separados dos demais produtos a partir de lavagem com ácido sulfúrico diluído e com água destilada (pH 5) com a finalidade de purificá-los, obtendo-se, um produto dentro das especificações necessárias para a sua utilização como biodiesel.

Uma alíquota do produto de cada reação foi purificada de acordo com o seguinte procedimento:

- 1 O biodiesel de amendoim foi pesado e retirada uma alíquota de 70g de todas as reações;
- 2 Após a pesagem, o biodiesel foi levado para um funil de decantação e 17,5g de água foi adicionado. O pH da água variou segundo a matriz da Tabela 5 e a mistura foi então agitada. A água ácida, com pH 2, foi obtida adicionando ácido sulfúrico à água destilada a fim de se diminuir o pH da mesma de 5 para 2, já para o pH 5 foi utilizada a água destilada. Posteriormente, a mistura do biodiesel de amendoim com a água de lavagem foi deixada em repouso até a separação definida das fases, descartando a fase inferior que é constituída de glicerina e impurezas;

Tabela 5 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 empregado na purificação do biodiesel de amendoim (experimento 7).

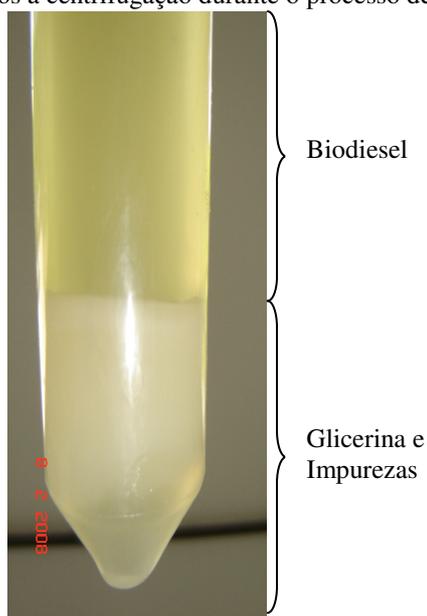
Experimento	pH	Temperatura (°C)
1	2/-1	30/-1
2	5/+1	30/-1
3	2/-1	70/+1
4	5/+1	70/+1

Fonte: AUTORA.

3 O pH do biodiesel foi medido e, estando este ainda acima de 7, prosseguiu-se com a redução progressiva da água de lavagem para a metade da massa anterior até que o pH do biodiesel chegasse ao intervalo entre 5-7.

A partir da 2^a lavagem, em virtude da separação de fases ser lenta e para garantir a separação, foi realizada uma centrifugação, durante 10 minutos e sob uma rotação de 2000 rpm. Ao se adicionar água ácida com (pH 2), ocorre uma separação de fases (Figura 18) na qual a parte mais leve é constituída de ésteres etílicos e a porção mais densa é constituída de glicerina, água e fosfatídeos, que são as impurezas presentes no óleo bruto. De modo geral, são necessárias de duas a três lavagens, sendo a primeira sempre com água ácida e as outras com água destilada (pH 5), a fim de se evitar a queda brusca de pH, algumas reações só atingiram o pH entre 5-7 com mais de três lavagens.

Figura 18 – Separação de fases após a centrifugação durante o processo de lavagem.



Fonte: AUTORA.

4.2.1 Experimental

Entre os objetivos do planejamento experimental há o melhor entendimento do processo em estudo e a otimização das condições de operação. Um dos problemas mais frequentes na realização de experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre as outras variáveis de interesse (NETO, SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Devido aos diversos fatores que influenciam na síntese do biodiesel, planejamentos fatoriais têm sido desenvolvidos com o intuito de verificar as melhores condições de síntese dos monoésteres alquílicos. As variáveis consideradas mais relevantes na maioria destes estudos são a razão molar álcool:óleo, a quantidade de catalisador, a temperatura e tempo de reação (RAMOS et al., 2011).

No presente estudo foi realizado o planejamento fatorial para avaliar o impacto das variáveis temperatura da água de lavagem e pH no processo de purificação do biodiesel. Certo número de fatores atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas. Os fatores são as variáveis que podem ser manipuladas, sendo neste caso: a temperatura do biodiesel e o pH da água de lavagem.

O sistema atuando como uma função que opera sobre as variáveis de entrada (fatores) e produz como saída as respostas observadas, que estamos interessados, e que serão ou não afetadas pelas variações dos fatores. O objetivo é descobrir essa função ou pelo menos obter uma boa aproximação para ela. A resposta de interesse é a quantidade de água necessária para purificar o biodiesel e os valores das variáveis manipuladas devem ser encontrados. Modificando uma variável e mantendo outras constantes encontra-se o valor ótimo desta variável. Segundo Neto; Scarminio; Bruns (2003), é conveniente fazer variar todos os fatores ao mesmo tempo, pois as variáveis podem se influenciar mutuamente e, o valor ótimo de uma variável pode depender do valor de outra. Essa interação entre as variáveis ocorre com muita frequência.

O principal objetivo do planejamento de experimentos é, através de princípios estatísticos, extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis. Determinando, assim, a interação entre variáveis de forma racional e econômica (LOPES A., 2008). As principais técnicas utilizadas para o planejamento experimental são mostradas na Quadro 4.

Quadro 4 – Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis	Planejamento fracionário
Avaliação da influência de variáveis	Planejamento fatorial completo
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	RSM, simplex
Construção de modelos mecânicos	Dedução a partir de princípios gerais

Fonte: LOPES A., (2008).

A técnica de planejamento utilizada para este trabalho foi o Planejamento Fatorial Completo para o estudo da purificação do biodiesel.

Todos os experimentos do planejamento experimental foram realizados com os seguintes reagentes: óleo de amendoim comercial bruto extraído no laboratório através de extração mecânica, etanol anidro obtido na usina Caetés – Alagoas e catalisador NaOH P.A. marca VETEC.

4.3 MELHORIA DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da temperatura e do pH da água de lavagem. O parâmetro de eficiência da lavagem foi a quantidade mínima de água de lavagem gasta para que o biodiesel atingisse pH entre 5-7 recomendado pela ANP. Assim, foi possível determinar as condições experimentais que minimizassem a quantidade de água de lavagem para a purificação do biodiesel. Foi realizado um planejamento experimental fatorial completo 2^2 com repetições com 2 níveis e 2 variáveis.

O intervalo das variáveis foi determinado com base na literatura, onde foi utilizada como limites as temperaturas de 30° e 70°C e, pH (lavagem ácida) de 2 a 5. Como comentado anteriormente, a Tabela 5 apresenta a matriz de experimentos para o planejamento fatorial do ensaio 7 da matriz de produção, onde o nível -1 representa o limite inferior, enquanto o nível +1 representa o limite superior de cada variável. O experimento 7 foi escolhido porque foi o que teve maior conversão a biodiesel com as seguintes condições: temperatura 30°C, razão molar óleo:álcool 1:10, concentração de catalisador 1,5%, tempo 30 minutos e velocidade de agitação 350 rpm.

4.4 CROMATOGRAFIA

A avaliação da conversão dos ácidos graxos a ésteres foi realizada por análise cromatográfica.

A partir da cromatografia é possível ilustrar a conversão da reação, ou seja, a pureza dos ésteres de ácidos graxos, subtraindo a quantidade de teor de glicerina, mono- di- e triglicerídeos e álcool, ainda existente no biodiesel, com a finalidade de se conhecer o real percentual de ácidos graxos transformados em ésteres de ácidos graxos.

Para se avaliar a conversão em massa, seria necessário realizar o balanço de massa, o que não foi realizado neste trabalho já que foge do escopo a que este se propõe que é a análise do processo de produção e o estudo do processo de purificação.

4.4.1 Preparação da amostra para cromatografia

Após o processo de purificação com água foi utilizado o sulfato de magnésio como agente dessecante.

O (tricaprilina) é usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste.

A conversão de cada reação foi determinada por cromatografia gasosa, cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID. Foi utilizada uma coluna capilar de 2,3 m sendo a temperatura do injetor 240°C e a temperatura do detector de 250°C. No forno, a temperatura foi programada de 150°C até 260°C com uma taxa de aquecimento de 10 graus Celcius por minuto e o gás de arraste utilizado foi Hidrogênio de alta pureza (99,95%).

A amostra do biodiesel de amendoim livre de impurezas e com o pH neutro foi preparada da seguinte forma: mediu-se 0,15 mL do biodiesel devidamente purificado e adicionou-se 1 mL de solução padrão trioctanoato de glicerila (tricaprilina mais hexano em dessecador). Com o auxílio de uma seringa de vidro de 10 µ foi retirada uma alíquota de 1µL dessa amostra foi injetada no cromatógrafo para obtenção do cromatograma a partir do qual foram realizados os cálculos para determinação da conversão em ésteres. As análises foram feitas em duplicata.

4.5 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A purificação do biodiesel, após a reação de transesterificação, pode ser realizada por extração líquido-líquido. Para isso, foram realizados experimentos para determinação das curvas de miscibilidade do sistema ternário biodiesel-etanol-glicerina para obtenção dos gráficos ternários.

No estudo realizado por Santos T. (2015), uma redução da temperatura do sistema no intervalo entre 25°C a 40°C acarretou em um aumento zona de imiscibilidade e aumento da região bifásica, com o aumento de seletividade do solvente. Portanto, é importante a obtenção dos dados de equilíbrio a diferentes temperaturas, para determinar a influência da mesma no equilíbrio termodinâmico do sistema. Azevedo, Lima e Torres (2014) avaliaram como a variação da temperatura entre 25°C e 45°C alterou a curva de equilíbrio do sistema ternário com biodiesel e metanol. Quando a temperatura era de 45°C, a região de duas fases era menor, e vice-versa, quando a temperatura era de 25°C, a região de duas fases era maior.

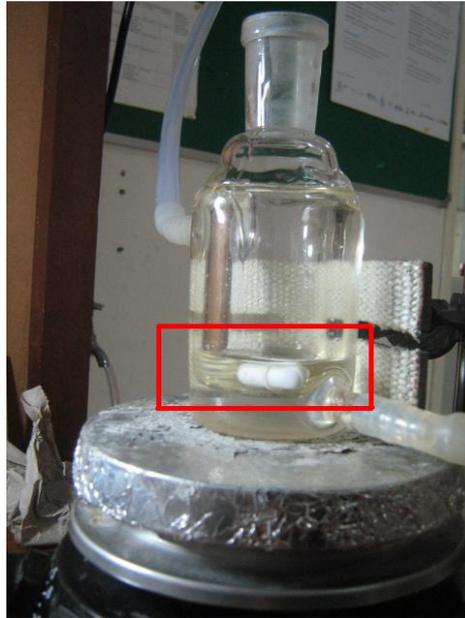
Para os experimentos, foram utilizados: um reator de vidro encamisado com circulação de água para controle da temperatura, um agitador magnético e uma seringa de vidro para titulação com glicerina e biodiesel.

Para as reações, foram pesadas quantidades conhecidas de biodiesel e etanol em um reator pequeno para posterior titulação com glicerina e biodiesel. Posteriormente, esta mistura foi titulada com glicerina e biodiesel com auxílio de uma seringa, sendo a quantidade gasta determinada através da diferença de massas entre o início e o final da titulação. O final da titulação é determinado quando há ocorrência de turbidez na mistura, indicando que ela atingiu a área de imiscibilidade. Após a determinação das massas, procedeu-se ao cálculo das frações de cada um dos componentes para posterior elaboração dos diagramas ternários.

Na primeira série de titulações, o biodiesel de amendoim foi misturado com o álcool etílico e a mistura agitada, prosseguindo-se a titulação com glicerina até que a mistura turvasse (a fim de se determinar os pontos da curva na região rica em biodiesel), indicando que nesse ponto haveria a separação das fases. Já na segunda série de titulações, a glicerina foi misturada com o álcool etílico prosseguindo a titulação com biodiesel até que a mistura turvasse (para a determinação dos diferentes pontos da curva para a região rica em glicerina). Com isso, é possível mudar o equilíbrio termodinâmico do sistema promovendo a separação das fases e, com isso, diminuir a quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel por lavagem.

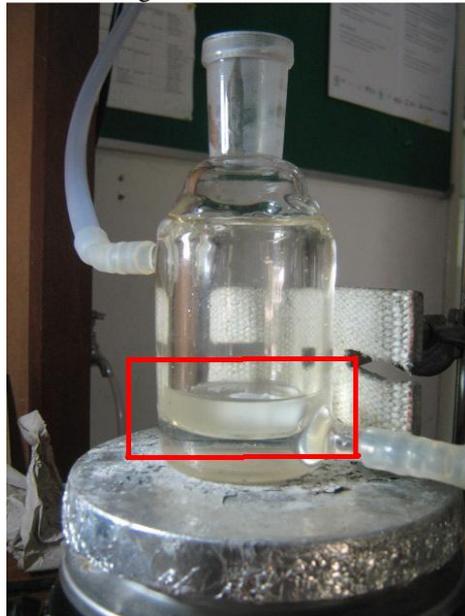
A Figura 19 apresenta a célula de reação para a determinação de um dos pontos da curva de miscibilidade. No reator são adicionados o biodiesel de amendoim e álcool etílico em quantidades conhecidas. Observar que a mistura constitui uma única fase. O sistema é mantido sob agitação e é titulado com uma seringa contendo glicerina até que a solução se torne turva (Figura 20) indicando que obteve-se o ponto de equilíbrio de mistura. Ao término do experimento a seringa foi pesada e a diferença do peso inicial para o final medida e calculada a percentagem mássica de cada componente.

Figura 19 – Mistura de biodiesel de amendoim e álcool.



Fonte: AUTORA.

Figura 20 – Biodiesel de amendoim + álcool + glicerina.



Fonte: AUTORA.

Em seguida foram determinadas as tie lines ou linhas de amarração. Esse estudo foi realizado de acordo com os seguintes passos:

1. Massas iguais de biodiesel e glicerina foram misturadas. A essa mistura adicionou-se álcool etílico anidro em quantidade suficiente para manter as proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% de álcool na composição da mistura ternária onde cada proporção determinará uma tie line.
2. A mistura foi agitada e deixada em repouso por cerca de 30 minutos para a total separação de fases, a fase superior rica em biodiesel e a fase inferior rica em glicerina.
3. Uma alíquota de cerca de 3 gramas de cada fase foi pesada em uma balança de secagem a uma temperatura de 60°C por 30 minutos para que todo o álcool evaporasse e a percentagem mássica que representa a perda de massa por evaporação foi anotada.
4. Conhecendo as proporções de biodiesel, glicerina e álcool para cada ponto e a perda mássica das duas fases devido à evaporação do álcool, traçam-se as tie lines para as proporções de álcool pré-determinadas (10, 20, 30, 40 e 50%) até as linhas tocarem a curva de equilíbrio no gráfico ternário. Assim, foram obtidas as tie lines para a mistura ternária biodiesel/glicerina/álcool etílico e representada no gráfico ternário junto com a curva de equilíbrio termodinâmico. A importância da determinação das tie lines se dá ao fato de ser possível o conhecimento das composições de cada composto em ambas as fases (extrato e refinado) do equilíbrio termodinâmico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO

Na Tabela 6 pode-se observar os resultados da conversão dos ésteres a biodiesel obtidos pela cromatografia onde o primeiro termo representa o valor real da variável e o segundo termo, o nível da variável (-1 ou +1).

Tabela 6 – Tabela de conversão dos experimentos.

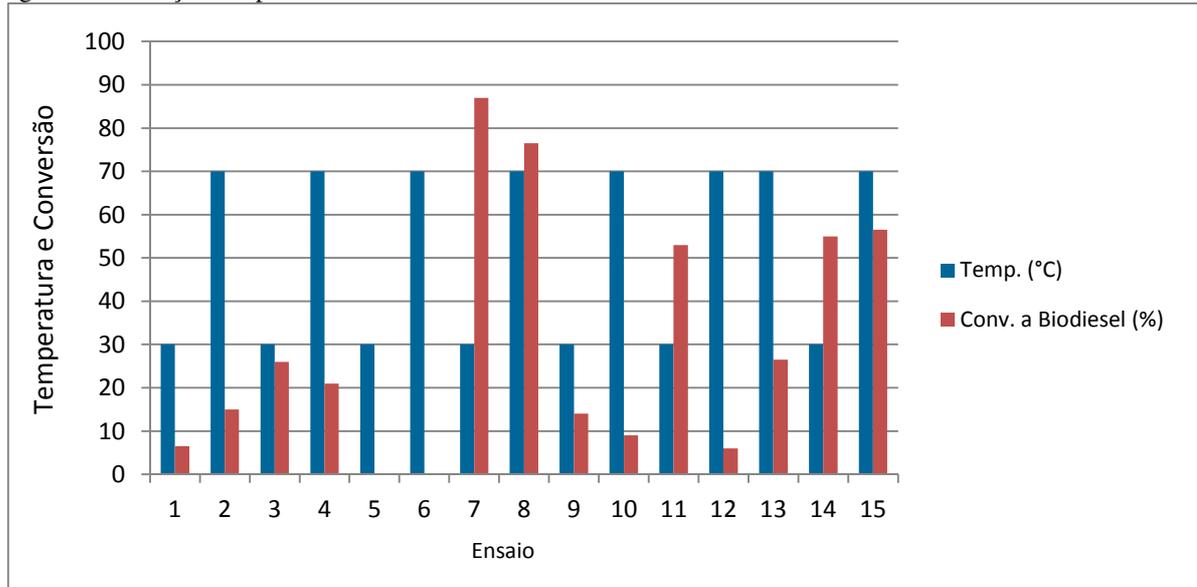
Experimento	Temperatura (°C)	Excesso de Álcool	Quantidade de Catalisador (%p/p)	Tempo (h)	Velocidade de Agitação (rpm)	Conversão a Biodiesel de Amendoim (%)
1	30/-1	1:4/-1	0,5/-1	0,5/-1	350/+1	6,5
2	70/+1	1:4/-1	0,5/-1	0,5/-1	150/-1	15,0
3	30/-1	1:10/+1	0,5/-1	0,5/-1	150/-1	26,0
4	70/+1	1:10/+1	0,5/-1	0,5/-1	350/+1	21,0
5	30/-1	1:4/-1	1,5/+1	0,5/-1	150/-1	0,0
6	70/+1	1:4/-1	1,5/+1	0,5/-1	350/+1	0,0
7	30/-1	1:10/+1	1,5/+1	0,5/-1	350/+1	87,0
8	70/+1	1:10/+1	1,5/+1	0,5/-1	150/-1	76,5
9	30/-1	1:4/-1	0,5/-1	2/+1	150/-1	14,0
10	70/+1	1:4/-1	0,5/-1	2/+1	350/+1	9,0
11	30/-1	1:10/+1	0,5/-1	2/+1	350/+1	53,0
12	70/+1	1:10/+1	0,5/-1	2/+1	150/-1	6,0
13	70/+1	1:4/-1	1,5/+1	2/+1	150/-1	26,5
14	30/-1	1:10/+1	1,5/+1	2/+1	150/-1	55,0
15	70/+1	1:10/+1	1,5/+1	2/+1	350/+1	56,5

Fonte: AUTORA.

Pôde-se observar a saponificação do óleo, (indesejável para o processo de produção do biodiesel), em algumas reações da matriz de planejamento (reações com conversão 0%) a depender das variáveis do processo. Isso já era esperado, uma vez que um dos objetivos deste trabalho era estudar como as variáveis de processo podem influenciar na produção do biodiesel de amendoim e a saponificação geralmente ocorre quando há pouca quantidade de álcool e muita quantidade de catalisador.

A temperatura não influencia a conversão à biodiesel como pode ser visto na Figura 21. Houveram reações onde a temperatura estava no seu limite superior +1 (70°C) e a conversão não foi significativa como também reações onde conversão foi significativa e ainda reações cuja temperatura estava no seu limite inferior (30°C) e a conversão foi representativa ou não.

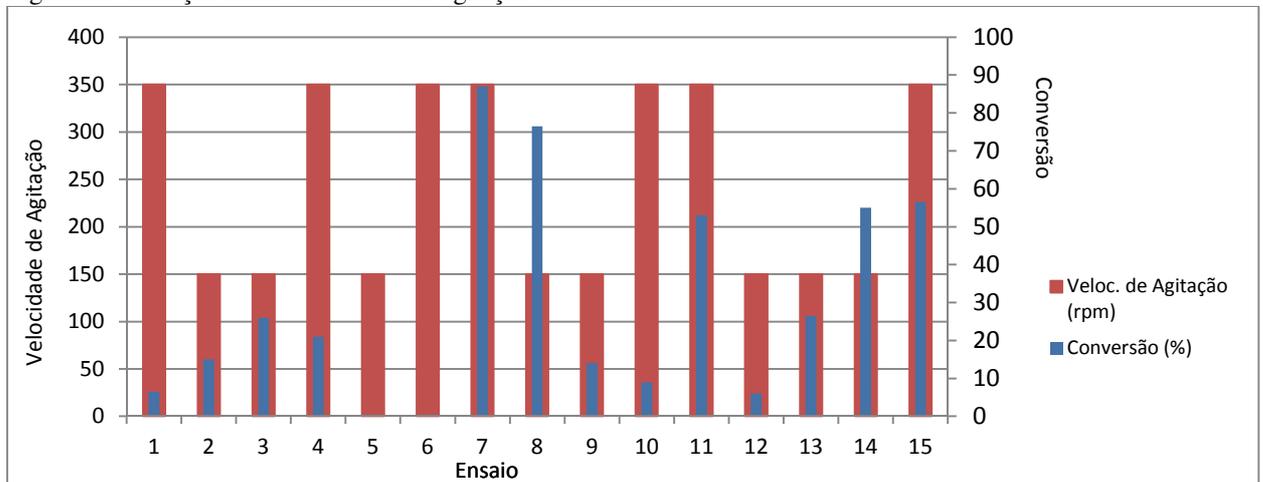
Figura 21 - Relação temperatura e conversão à biodiesel.



Fonte: AUTORA.

A conversão também não sofreu a influência da velocidade de agitação como pode ser observado pela Figura 22. Conversões altas e baixas foram obtidas a velocidades de agitação altas e baixas sem muita correspondência entre as variáveis.

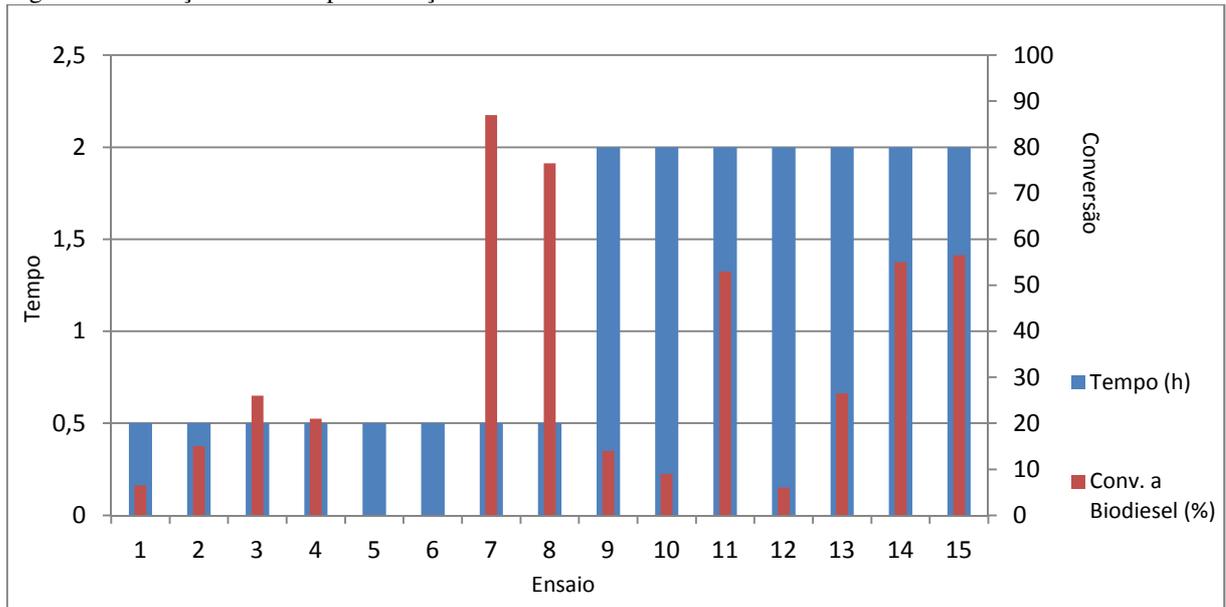
Figura 22 - Relação entre velocidade de agitação e conversão.



Fonte: AUTORA.

O mesmo comportamento pôde ser observado para a avaliação da conversão à biodiesel com a variação do tempo de reação. Tanto nas reações com tempo de reação de 30 minutos como nas reações com tempo de reação de 2 horas a conversão variou independentemente da variação do tempo de reação (Figura 23). Vale notar que as reações com maior conversão ocorreram em menor tempo de reação, apenas 30 minutos. Portanto, a conversão depende mais de outras variáveis de processo do que do tempo de reação.

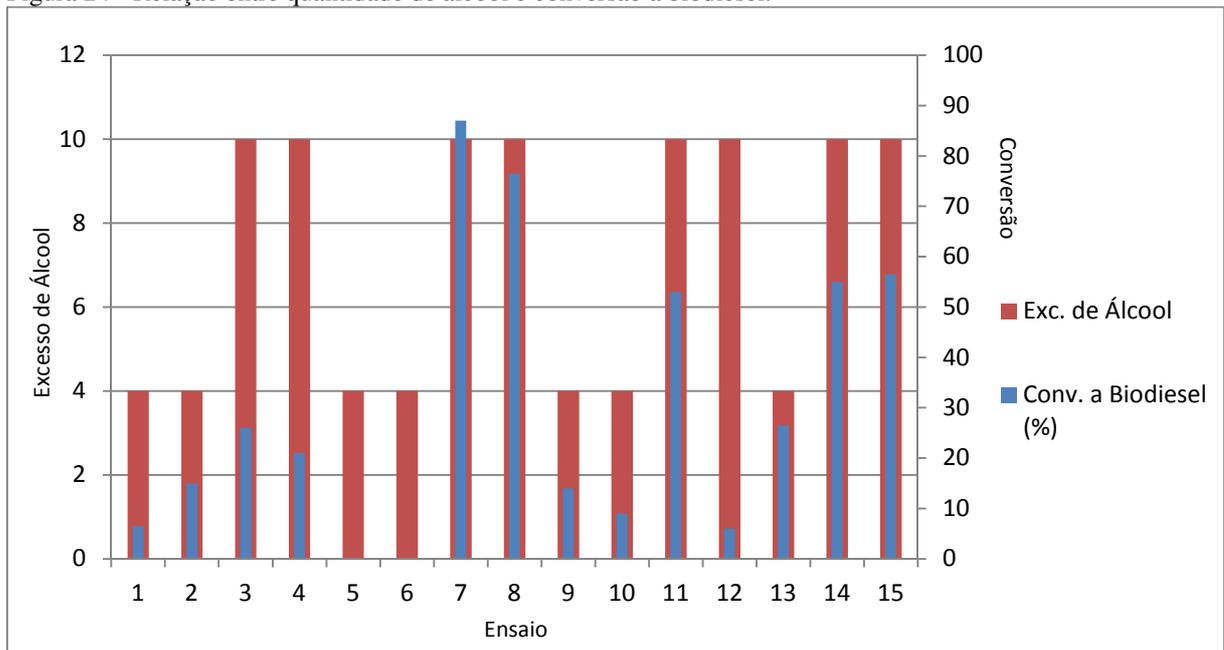
Figura 23 - Relação entre tempo de reação e conversão a biodiesel.



Fonte: AUTORA.

No caso da relação entre o excesso de álcool e a conversão à biodiesel, é possível observar (Figura 24) que há influência entre as variáveis. Nos ensaios onde a quantidade de álcool era maior, houve maior conversão à biodiesel. A conversão à biodiesel não ultrapassou a marca dos 30% quando o excesso de álcool estava no limite inferior de 1:4.

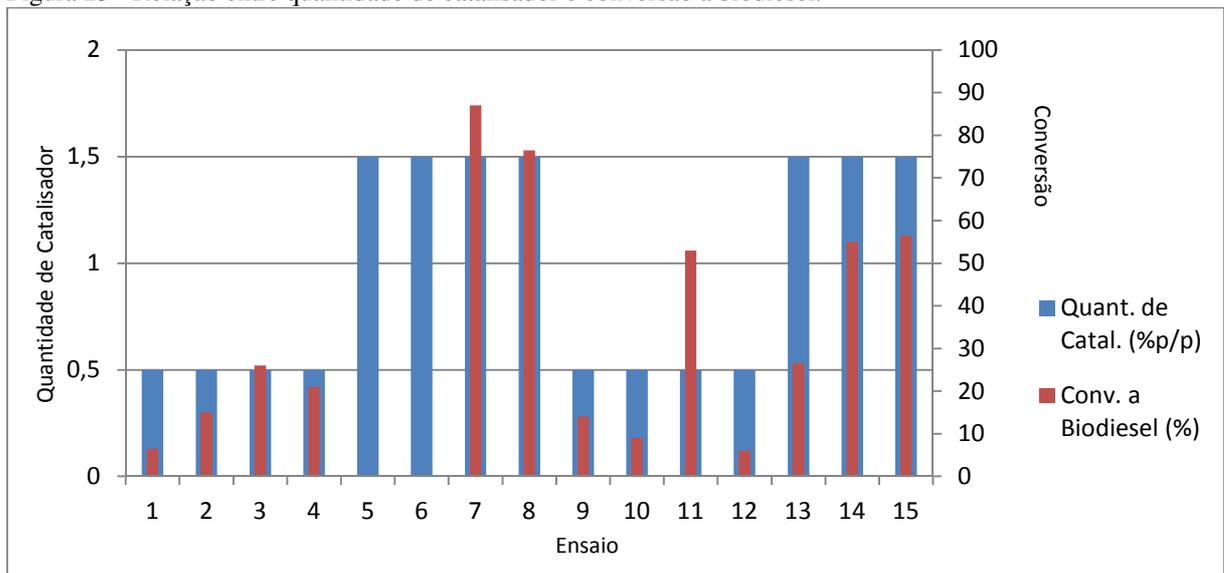
Figura 24 - Relação entre quantidade de álcool e conversão a biodiesel.



Fonte: AUTORA.

A quantidade de catalisador também influencia a conversão da reação. Da mesma forma como para o excesso de álcool, quando a quantidade de catalisador aumentava de 0,5% em massa para 1,5% em massa, a conversão foi maior (Figura 25). Das sete reações cuja quantidade de catalisador era máxima, quatro reações tiveram conversões acima de 50% e das oito reações cuja quantidade de catalisador era mínima apenas uma reação (ensaio 11) obteve conversão acima de 50%.

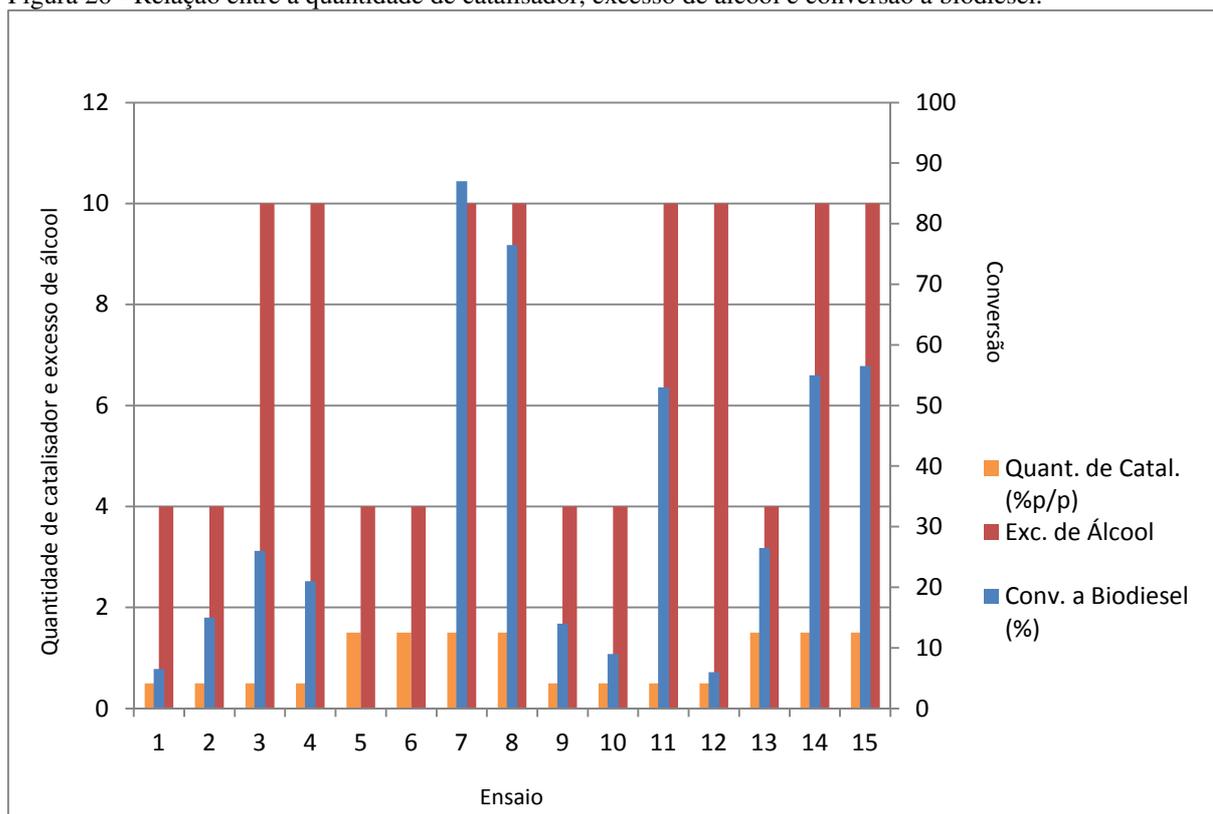
Figura 25 - Relação entre quantidade de catalisador e conversão à biodiesel.



Fonte: AUTORA.

Como pôde ser observado nos gráficos, nas reações cuja quantidade de álcool e catalisador eram mínimas, a conversão não foi significativa e nos ensaios onde essas variáveis estavam nos seus limites superiores, a conversão foi mais representativa. Analisando-se as variáveis quantidade de catalisador, excesso de álcool e conversão em um único gráfico observa-se melhor a interação destas variáveis (Figura 26).

Figura 26 - Relação entre a quantidade de catalisador, excesso de álcool e conversão à biodiesel.



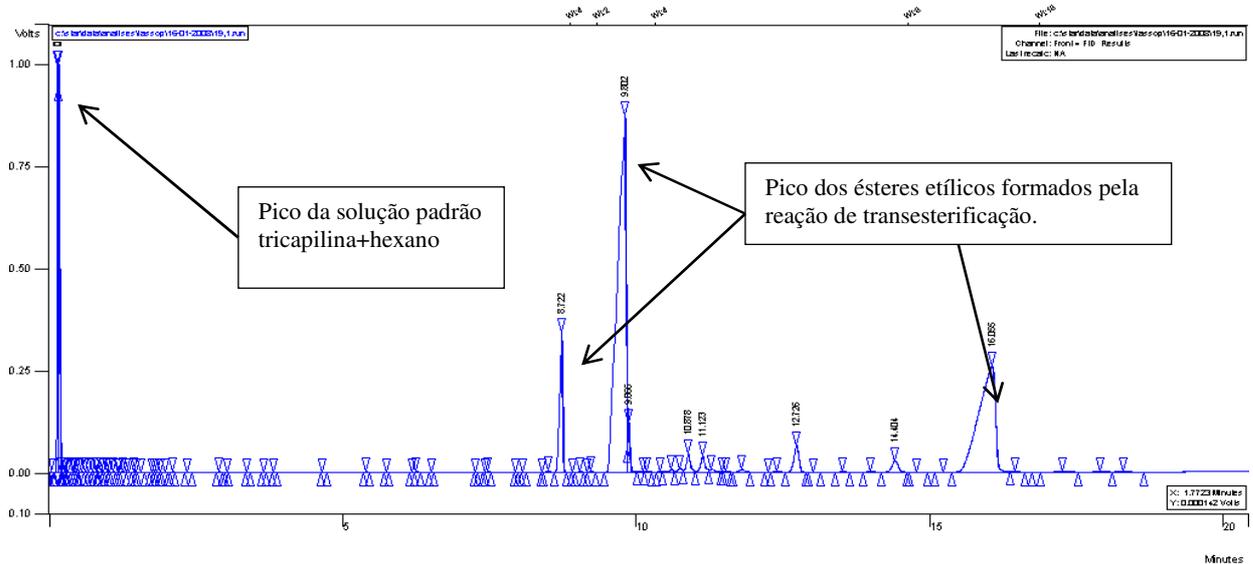
Fonte: AUTORA.

Na reação 7, que apresentou a maior conversão, foi utilizado o limite máximo de álcool e catalisador e velocidade de agitação 350 rpm. Ocorreu a separação de fases espontânea em algumas reações da matriz, dentre estas, as reações 7 e 8. Após o processo de purificação, não foi possível a obtenção de biodiesel dos experimentos 5 e 6 pois estes formaram grande quantidade de sabão.

A Figura 27 apresenta o cromatograma da reação de maior conversão (experimento 7). A partir das áreas dos picos dos ésteres etílicos do óleo de amendoim e do pico da solução padrão (tricaprilina mais hexano em dessecador), tendo como base a concentração molar de ésteres etílicos e a concentração molar estequiométrica dos reagentes, calculou-se a conversão da reação. No cromatograma do experimento 7, é possível verificar os picos dos ésteres

formados. Essa reação obteve conversão à biodiesel de 87,0%. Este valor foi significativo considerando que o óleo utilizado foi bruto e não refinado.

Figura 27 – Cromatograma do experimento 7 da matriz de planejamento para a produção do biodiesel de amendoim.



Fonte: AUTORA.

5.2 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos pelo estudo de melhoria do processo de purificação do biodiesel de amendoim. Como pode ser visto, baseado na quantidade de água gasta para promover a purificação do biodiesel, as variáveis pH e temperatura da água de lavagem pouco influenciam no processo de purificação do biodiesel de amendoim.

Tabela 7 – Resultado da matriz de purificação para o experimento 7 da matriz de produção do biodiesel de amendoim.

Experimento	pH	Temperatura (°C)	Quantidade de água (mL)		Média (mL)
1	2	30	23,8	23,42	23,61
2	5	30	24,12	23,74	23,93
3	2	70	23,45	23,78	23,62
4	5	70	24,4	23,77	24,09

Fonte: AUTORA.

Os efeitos das variáveis pH e temperatura e o efeito da interação entre essas variáveis, juntamente com o erro padrão são apresentados na Tabela 8. Nesta tabela, a coluna de efeito representa o aumento ou diminuição, dado pelo sinal \pm , respectivamente, da quantidade de água necessária para promover a neutralização do meio, referente ao valor máximo e mínimo do intervalo, correspondente à variável. Portanto, se o pH aumentar de 2 para 5 a quantidade de água utilizada na lavagem do biodiesel irá diminuir, em média, 0,10 mL; se a temperatura aumentar de 30°C para 70°C a quantidade de água utilizada na lavagem do biodiesel irá diminuir, em média, 0,42 mL; se o pH aumentar de 2 para 5 e a temperatura aumentar de 30°C para 70°C, a quantidade de água utilizada na lavagem do biodiesel irá diminuir, em média, 0,425 mL.

Tabela 8 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 e seus desvios padrão para o experimento 7.

Fatores	Efeitos em mL
pH	-0,105 \pm 0,414
Temperatura	-0,42 \pm 0,414
pH x Temperatura	-0,425 \pm 0,414

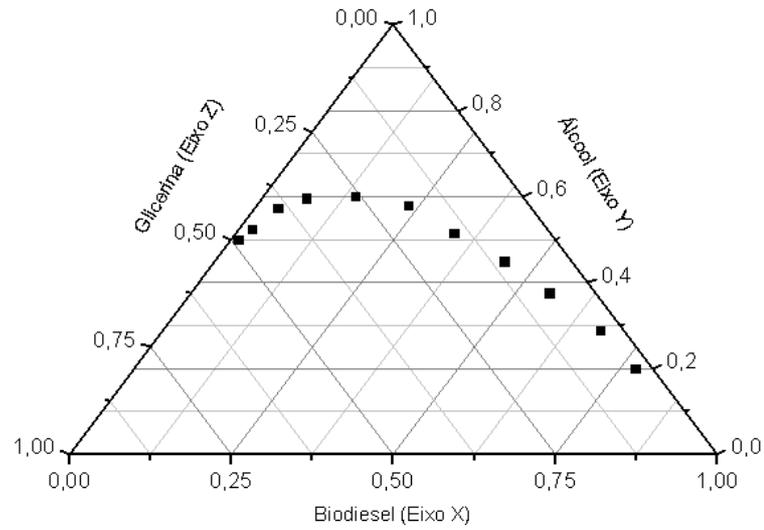
Fonte: AUTORA.

O efeito da variável pH pode ser desprezado, como confirmado pelo estudo do experimento 7, visto que o mesmo é menor que o erro calculado. O efeito da temperatura e da interação entre as variáveis selecionadas pH e temperatura deve ser considerado, sendo da ordem de grandeza próxima ao erro. Portanto, a variação das variáveis pH e temperatura não influenciam consideravelmente o processo de purificação do biodiesel, não havendo a necessidade de maiores gastos com aumento da temperatura da água de lavagem e na compra de ácido a fim de se diminuir o pH da água de lavagem podendo ser utilizada apenas água destilada.

5.3 CURVAS DE MISCIBILIDADE E TIE LINES

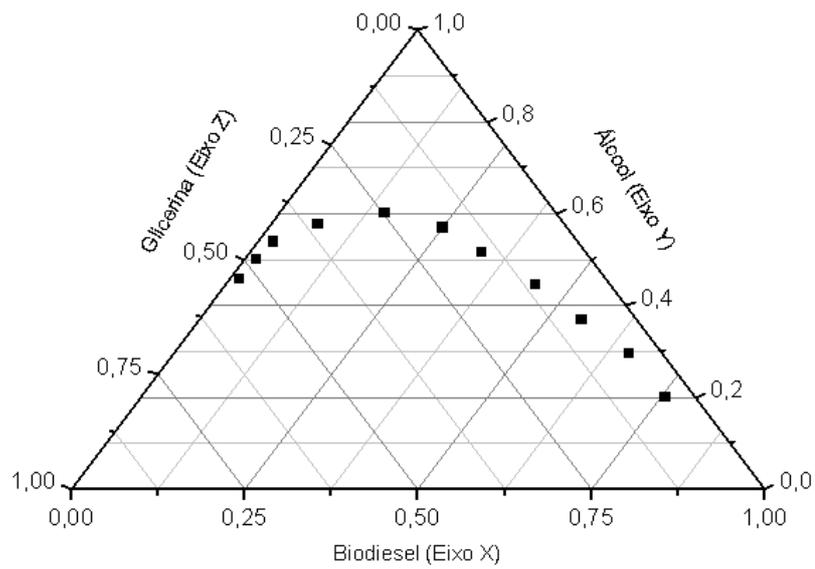
São apresentadas nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30 os gráficos ternários obtidos a partir dos experimentos realizados para a determinação das curvas de miscibilidade a diferentes temperaturas (30, 40 e 50°C).

Figura 28 – Gráfico ternário com a respectiva curva de miscibilidade. Experimento a 30°C.



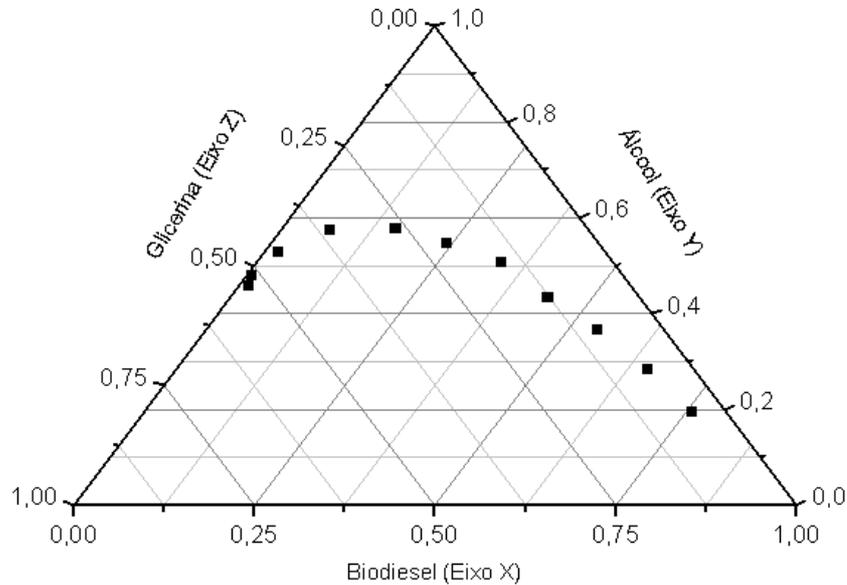
Fonte: AUTORA.

Figura 29 – Gráfico ternário com a respectiva curva de miscibilidade. Experimento a 40°C.



Fonte: AUTORA.

Figura 30 – Gráfico ternário com a respectiva curva de miscibilidade. Experimento a 50°C.



Fonte: AUTORA.

Portanto, pelas curvas dos gráficos ternários apresentados no texto, é possível concluir que a temperatura, na faixa estudada, não interfere significativamente no comportamento do equilíbrio termodinâmico do sistema. Não influenciando na miscibilidade da mistura biodiesel de amendoim, etanol e glicerina.

Houve apenas um pequeno deslocamento do lado direito da curva no intervalo estudado de 30°C para 40°C e de 40°C para 50°C. Nesse caso, a miscibilidade do biodiesel na glicerina aumenta (diminuição da região de duas fases) à medida que a temperatura aumentou de 30°C para 50°C. Azevedo, Lima e Torres (2014), estudando o comportamento de fases do biodiesel de soja por rota metálica observou que quando há variação da temperatura de 25°C a 45°C obteve o mesmo resultado que o apresentado nesse estudo. O aumento da temperatura fez a região de duas fases diminuir e quando a temperatura era mais baixa, a região de duas fases era maior.

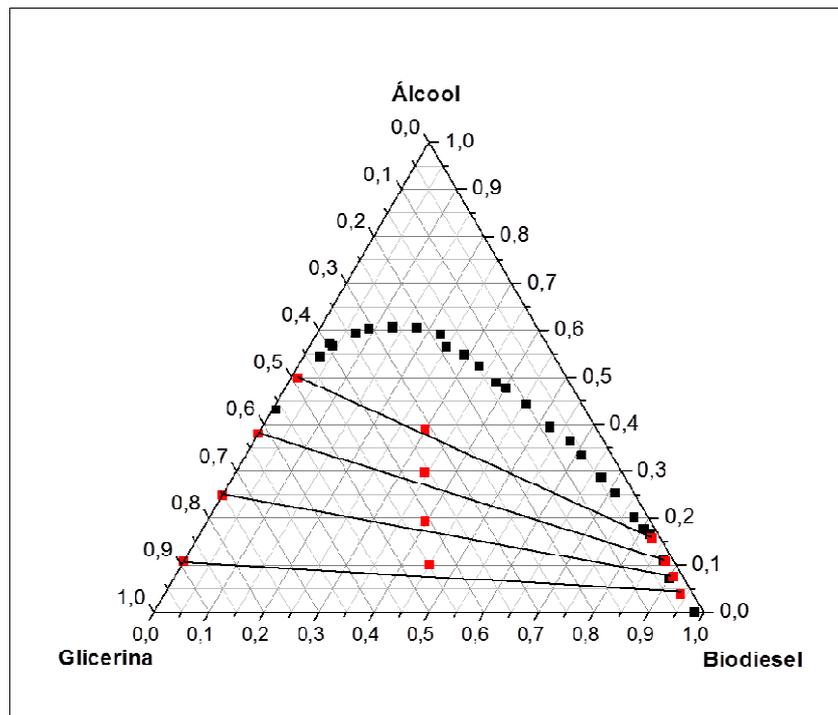
A seguir foram obtidas as *tie-lines* dos gráficos ternários a 30°C e a 50°C para avaliar se a temperatura da mistura influencia no comportamento destas. Com as *tie-lines* é possível determinar as composições no extrato e no refinado.

Houve a evaporação do etanol presente no extrato e no refinado tão logo massas conhecidas de biodiesel, etanol e glicerina foram misturadas no processo de determinação das *tie-lines*. Devido à volatilidade do álcool, convém realizar a secagem assim que as fases sejam separadas, caso contrário, há uma diferença considerável no percentual de perda mássica

quando há demora na realização da secagem. As curvas de equilíbrio juntamente com as *tie-lines* são ilustradas na Figura 31 e na Figura 32.

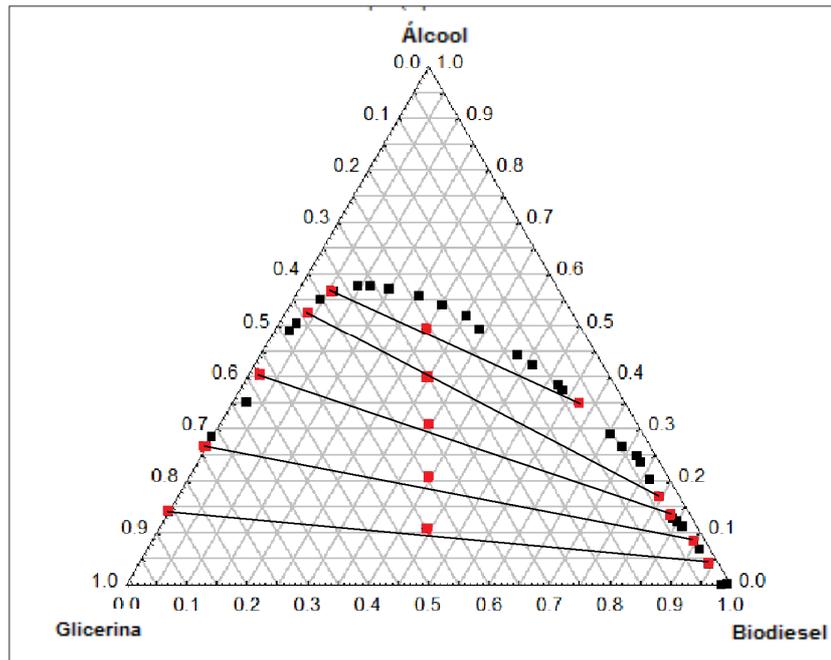
Como se pode observar, as curvas de equilíbrio e suas respectivas tie lines foram bem delimitadas, houve erro experimental (as *tie-lines* não passam exatamente sobre todos os pontos centrais em todos os pontos determinados) provavelmente devido à evaporação do álcool antes de se iniciar a secagem da mistura. O experimento foi refeito duas vezes e o erro permaneceu, no entanto, ele foi menor quando a secagem é realizada tão logo as duas fases são separadas. O comportamento termodinâmico do sistema não varia consideravelmente de 30 °C a 50°C e também não há uma grande variação no comportamento das tie lines da mistura.

Figura 31 – Curva binodal do biodiesel de amendoim a 30°C com as suas tie lines.



Fonte: AUTORA.

Figura 32 - Curva binodal do biodiesel de amendoim a 50°C com as suas tie lines.



Fonte: AUTORA.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu a obtenção de dados comprobatórios referentes aos fenômenos químicos e termodinâmicos de equilíbrio de fases. Pelos resultados, pôde-se observar que o comportamento do biodiesel de amendoim em relação ao efeito da temperatura de reação, pH e à temperatura de purificação, bem como da influência da temperatura nas curvas de miscibilidade difere do comportamento do biodiesel obtido de outras oleaginosas.

De modo geral, as conversões dos ácidos graxos do óleo de amendoim a biodiesel de amendoim foram melhores nas reações onde a quantidade de catalisador e álcool era máxima. Enquanto que nas reações em que a quantidade de álcool e catalisador foram mínimas, as conversões foram baixas, não sendo viável a utilização dessas condições em escala industrial. Pode-se verificar ainda que as outras variáveis (tempo, temperatura e velocidade de agitação), não tiveram grande participação nas conversões, como exemplo, o experimento de maior conversão (experimento 7), cuja condições de temperatura e tempo foram, respectivamente: temperatura ambiente e 30 minutos.

Com relação à purificação, o efeito da variável pH pode ser desprezado, já que é menor que o erro calculado, enquanto que o efeito da temperatura e da interação entre o pH e temperatura deve ser considerado, embora seja pequeno e próximo ao erro calculado.

Os gráficos ternários apresentaram-se viáveis para promover o processo de purificação, pois não sofreram muita influência da temperatura no comportamento do equilíbrio termodinâmico do sistema e, com base nesse estudo, pode-se realizar a separação das fases apenas pela modificação do equilíbrio termodinâmico.

Esse resultado representa grande vantagem para o processo de purificação, já que não seriam necessários gastos maiores com água nem com ácido para baixar o pH, tão pouco com energia para aumentar a temperatura da água de lavagem, havendo um processo a menos em sua produção. As tie lines obtidas foram bem delimitadas para o intervalo de temperatura de 30°C e 50°C e com isso é possível conhecer as percentagens de cada substância no extrato e no refinado das fases em equilíbrio.

Portanto, é possível a produção em escala industrial do biodiesel de amendoim sem gastos com o processo de degomagem, já que o óleo utilizado foi bruto e não refinado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos posteriores podem ser realizados para determinar a viabilidade econômica do processo, que não foi estudado neste trabalho, realizando o balanço econômico desde a cultura do amendoim até o preço de venda no mercado. Também pode ser estudado o balanço de massa para avaliar a conversão em massa a biodiesel e avaliar as variedades de amendoim que dão maior produtividade em relação ao volume de óleo produzido por hectare e percentagem de óleo nas sementes.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), RESOLUÇÃO ANP N14, DE 11.5.2012 – DOU 18.5.2012, Brasília, 2012.

ALLEOI, L. R. F.; BEAUCLAIR, E. G. F. Cana de açúcar cultivada após milho e amendoim, com diferentes doses de adubo. **Sci. Agric.** v 53. n. 3, p. 409-415. 1995.

ALMEIDA, M. B. B., **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

ANAND, K.; RANJAN, Avishek; MEHTA, Pramod S. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. **Energy Fuel.** v. 24. p. 664-672, 2009.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16, p. 2070-2093, 2012.

AZEVEDO, P. M. de; LIMA, E. R. A.; TÔRRES, A. R., Caracterização da estabilidade em sistemas ternários com ênfase no comportamento de biodiesel. In. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ 2014, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2. **Anais...** p. 14554-14561. São Paulo. 2014.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modelling. **Elsevier** V.333, p. 55-62, 2012.

BORGES, K. A. **Efeito das Variáveis Operacionais na Transesterificação Metílica e Etilica do Óleo de Soja.** 2011. 91 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M., Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. **Biodiesel**, Brasília, p. 141-146, 2008.

BRASIL. Lei, n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Brasília Legislação.** (art. 4º, XXIV e XXV, desta lei). Disponível em: <www.palnalto.gov.br>. Acesso em: 06 jan. 2009.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L.O.; SILVA, J. P. Tratamento da Água de Purificação do Biodiesel Utilizando Eletrofloculação. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 728-732, jan. 2012.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Fev. 2008.

CARVALHO, S. A. E. S. **Equilíbrio Líquido-Líquido na Produção de Biodiesel**. 2007. 121 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal, 2007.

CASTELLANELLI, C. A.; CUNHA, L. M. Utilização de biodiesel em veículos diesel: Análise de viabilidade de um projeto de pequena escala. **Espacios**, v. 36, n. 18, p. 4, 2015.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA, A. K. F.; FREIRE, F. C. O.; VIEIRA, I. G. P.; ANDRADE, J. A.; MENDES, F. N. P. Fungos associados à castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Humb. & Bompl) e ao amendoim (*Arachis hypogaea* L.) comercializados em Fortaleza (Ceará). **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 40, n. 3, p. 455-460, jul-set, 2009.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. Produção de biodiesel. **Dossiê técnico - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas**. Paraná: Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006. Disponível em: <<http://sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MzA0>>. Acesso em: 14 jun. 2015.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Elsevier** V.42, p. 415-428, 2015.

CSERNICA, S. N.; HSU, J. T. Reverse-Phase Ternary Phase Diagram, Tie Lines, and Plait Point for Commercial Biodiesel-Glycerol-Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.50, n 2, p. 1012-1016, dez. 2011.

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

FJERBAEK, L.; CHRISTENSEN, K. V.; NORDDAHL, B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. **Biotechnology and Bioengineering**, v.102, issue 5, Dinamarca, 16 dec. 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bit.22256/pdf>>. Acesso em : 28 Abril 2013.

GARCIA, C. E. Lipídios em Alimentos. 2012. Curso técnico em gastronomia. Paraná. Universidade Tecnológica do Paraná. Disponível em: <<http://www.td.utfpr.edu.br/carlos/Apostila%20Lip%EDdios.pdf>>. Acesso em: 22 Abril 2014.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**. v. 33. n. 4, p. 781-786, 2010.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A., "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering". **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

KAYA, C.; HAMAMCI, C.; BAYSAL, A.; AKBA, O.; ERDOGAN, S.; SAYDUT, A. Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Elsevier** V.34, p. 1257-1260, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS PRESS, 2005. 303p.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Elsevier** V.87, p. 1083-1095, 2010.

LIMA, A. K. S.; CARVALHO, S. H. V.; MACHADO, A. B.; HENRIQUE, D. C. Estudo do efeito da agitação e mistura no processo reativo de produção de biodiesel de mamona, via transesterificação. In: 5º Encontro Nacional de Tecnologia Química, 2012, Maceió. **Anais eletrônicos...** Maceió, 2012. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/entequi/2012/trabalhos/50/50-414-13919.html>>. Acesso em: 04 jun. 2015.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social**. Consultoria legislativa, Brasília – DF, 2004. Disponível em www2.camara.gov.br. Acesso em 30 de Março de 2013.

LIMA, P. C. R. Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil. Consultor Legislativo da Área XII Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Câmara dos Deputados. Brasília. Fev 2005. Disponível em: <http://www.site7dias.com.br/aslegis4/images/pdfs/recursos-minerais-hidricos-e-energeticos/2005_177.pdf>. Acesso em: 26 Abril 2013.

LOPES, A. C. O., **Estudo das Variáveis de Processo na Produção e na Purificação do Biodiesel de Soja Via Rota Eólica**. 2008. 57 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2008.

LOPES, F. A.; CHAVES, C.V.L.; BARBEDO S.R.; SOLETTI, J.I. CARVALHO, S.H.V. Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido para o Biodiesel Metílico. In: I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 2010, João Pessoa. Anais... João Pessoa, 2010. Disponível em: < <http://www.cbmamona.com.br/pdfs/BID-17.pdf>>. Acesso em: 25 maio 2015.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O.J. **Biocombustíveis**, Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 1200 p., 28 cm. Bibliografia: p. 2-xxx. ISBN 978-85-7193-228-9.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Elsevier** V.10, p. 248–268, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; MEDEIROS, A. C. **Obtenção de Biodiesel Metílico e Eólico a Partir do Óleo de Amendoim (*Arachis hypogaea* L.), por Transesterificação, em Presença de Catalisador Ácido e Básico**. Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2008.

MOMM, G. L.; PLATT, A. A. Estudo de viabilidade do sistema ferroviário no estado de Santa Catarina. Net, Santa Catarina, nov. 2007. **Revista Logística sobre Trilhos**. Disponível em: <www.icpg.com.br/hp/revista/download.exec.php>. Acesso em: 04 jan. 2009.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta** 77, p. 593-605, 2008.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

NETO, A. L. **Componentes de produção de amendoim, cultivar br-1, em diferentes configurações de plantio**. Areias, PB, 2013. 48f. Monografia de graduação. Universidade Federal da Paraíba, UFPB.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **“Como Fazer Experimentos”**, 2º edição, Campinas, SP, Editora Unicamp, 2003.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G.; RAMOS, L. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, Curitiba, 15 nov. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v23n4/2654.pdf>. Acesso em : 25 Abril 2013.

NORO, G.B.; NORONHA, K.B.; FROZZA M.; LENGLER, L. Análise de Práticas Sustentáveis na Produção de Biodiesel: um Estudo de Caso. In: IX SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 2012, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: IX SEGeT, 2012. Disponível em: <<http://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos12/981660.pdf>>. Acesso em: 25 maio 2015.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3-8, maio 2008.

PARENTE, E. J.S. **BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. 1.ed. 66p. Fortaleza, 2003.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Elsevier** V.88, p. 1302–1306, 2009.

PEITER, A. S. **Avaliação do efeito de diferentes impelidores, da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção de biodiesel de soja via transesterificação etílica**. 2013.59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais**. 2010. 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Fev. 2010.

QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Estudo das Variáveis Operacionais no Processo de Produção do Biodiesel de Soja em Escala Piloto. In: 5º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Salvador, 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, vol. 3, n. 5, p. 385-405, out. 2011.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLA, J. A.; PADULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? In: II Seminário de Gestão, 2005.

SANTOS, I. C. F. **Estudo da reação de esterificação auto catalítica em presença do catalisador à base de zircônio**. Maceió, AL, 2008. 36f. Monografia de graduação. Universidade Federal de Alagoas, UFAL.

SANTOS, T. V. M., **Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água**. 2015. 220 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2015.

SENA, S. R. C. **Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão (*Cucumis melo L.*) + metanol + glicerina**. 2014. 98 p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2014.

SERRA, T. M., **Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação**. 2010. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2010.

SILVEIRA, B. I. Produção de biodiesel: análise e projeto de reatores químicos. São Paulo: Biblioteca24h, 2011, 413 p.

SILVEIRA, P. S.; PEIXOTO, C. P.; SANTOS, W. J.; SATOS, I. J.; PASSOS, A. R.; BLOISI, A. M. Teor de proteína e óleo de amendoim em diferentes épocas de semeadura e densidades de plantas. **Revista da FZVA**, vol. 18, n. 1, p. 34-45, 2011.

SOLETTI, J. I. **Aula de extração líquido-líquido**. 2007. Slides.

SOLOMONS G. e FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7ª edição, LTC. Rio de Janeiro, 2002.

SOUZA, C. A. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000200040&lng=en&nrm=abn. Acesso em: 07 jun. 2015.

SOUZA, R. Análise da Conjuntura Agropecuária SAFRA 2008/09. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento Departamento de Economia Rural, Paraná, 2009. Disponível em: http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/biodiesel_0809.pdf. Acesso em: 10 dez. 2013.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Elsevier** V.90, p. 3131-3155, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L.F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SULTANA, S.; KHALID, A.; AHMAD M.; ZUHAIIRI, A. A.; TEONG, L.K.; ZAFAR, M.; HASSAN, F. The Production, Optimization, and Characterization of Biodiesel from a Novel Source: *Sinapis alba* L. **International Journal of Green Energy**, V.11:3, p. 280-291, 2014. DOI: 10.1080/15435075.2013.772520

TOSUN, E.; YILMAZ, A.C., OZCANLI, K.A. Determination of effects of various alcohol addictions into peanut methyl ester on performance and emission characteristics of a compression ignition engine. **Elsevier** V.126, p. 38–43, 2014.

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. 2013. 91 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Paraná, 2013.

WOLFF, A. S.; BAGGIO, B. S.; ANTUNES, F. S. **Produção Enzimática de Biodiesel**. Florianópolis, SC, 2008. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - UFSC.

YONEYA, F. **Amendoim: excelente potencial para biodiesel**. O Estado de São Paulo, São Paulo, SP, ano 3, n. 3, mar. 2010.

ANEXO A - Especificação do Biodiesel.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII ⁽¹⁾	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a	7148	1298	EN ISO 3675
		900	14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	⁽²⁾	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. ⁽³⁾	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	%massa	96,5	15764	-	EN ISO 14103
Resíduo de carbono, máx. ⁽⁴⁾	%massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	%massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 1407
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano ⁽⁵⁾	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890 ⁽⁶⁾	

¹ Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

² Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

³ Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

⁴ O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

⁵ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

⁶ O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(⁷)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (⁸)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341(⁸) 15771	6584(⁸)	EN 14105 (⁸) EN 14106 (⁸)
Glicerol total, máx. (⁹)	% massa	0,25	15334 15908	6584(⁸)	EN 14105 (⁸)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,08	15342 (⁸) 15344 15908	6584(⁸)	EN 14105 (⁸)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (⁸) 15344 15908	6584(⁸)	EN 14105 (⁸)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (⁸) 15344 15908	6584(⁸)	EN 14105 (⁸)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (⁸)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (⁸)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (¹⁰)	h	6	-	-	EN 14112 EN15751 (⁸)

Fonte: ANP, (2012).

⁷ Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

⁸ Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

⁹ Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

¹⁰ O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.