

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BLENDA  
DOS ÓLEOS DE MAMONA E ARROZ  
EM ESCALA PILOTO**

**Patrick Martins de Oliveira**

Orientador:

Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BLENDS  
DOS ÓLEOS DE MAMONA E ARROZ  
EM ESCALA PILOTO**

**por**

**Patrick Martins de Oliveira**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa em Química Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química Tecnológica e Ambiental.**

Orientador: Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes

Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil.

2011

**Universidade Federal do Rio Grande – FURG**  
**Escola de Química e Alimentos**  
**Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental**

A comissão Examinadora abaixo assinada,  
aprova a dissertação de mestrado

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BLENDS  
DOS ÓLEOS DE MAMONA E ARROZ  
EM ESCALA PILOTO**

elaborada por  
**Patrick Martins de Oliveira**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em  
Química tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes (Orientador) Furg

---

Prof. Dr. Éder João Lenardão (Membro) UFPel

---

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca (Membro) Furg

Rio Grande, 29 de maio de 2012

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por moldar meu caminho.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande e ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental pela oportunidade cedida, assim como as agências financiadoras CAPES, CNPq e MCT/FINEP e a prefeitura do Rio Grande pelo apoio financeiro.

Ao professor Joaquin Morón-Villarreyes pela orientação nessa etapa do meu aperfeiçoamento acadêmico.

Ao professor Marcelo D'Oca e demais membros do Kolbe pelo apoio técnico.

Aos professores do PPGQA por compartilharem seus conhecimentos.

Ao colega Angelo Carlos e a colega Cássia Fagundes pelo companheirismo e disposição.

A meu pai, minha mãe, minha namorada e meus irmãos por escolha por estarem presentes no decorrer dos melhores momentos da minha vida.

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental  
Universidade Federal do Rio Grande – FURG  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BLENDS DOS ÓLEOS DE MAMONA E  
ARROZ EM ESCALA PILOTO  
AUTOR: PATRICK MARTINS DE OLIVEIRA  
ORIENTADOR: PROF. DR. JOAQUÍN ARIEL MORÓN-VILLARREYS  
Rio Grande, 01 de maio de 2012

A utilização do óleo de mamona como matéria-prima para produção de biodiesel mostra-se inviável na combustão interna do motor devido sua natureza química incomum que lhe confere especificações acima do permitido nas especificações técnicas da legislação nacional brasileira. Desta forma, a blenda com óleo de arroz refinado (OM:OA) qualifica o biodiesel atendendo a legislação nacional, além de corrigir a elevada acidez do óleo bruto de mamona prejudicial ao processo de transesterificação homogênea básica. No presente estudo realizou-se a produção de biodiesel etílico em escala piloto a partir de blends de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz em dois processos: o primeiro processo adotando a mistura direta dos dois óleos e o segundo processo pela esterificação antecipada do óleo bruto de mamona. Ambos os processos foram aplicados visando tanto definir os critérios de processo (acidez inicial) quanto o cumprimento das especificações técnicas (viscosidade e densidade). A produção em escala piloto (200 litros/batelada) foi realizada na *Usina Demonstrativa para Produção de Biodiesel – BIOSUL* (Edital FINEP, 2005) da Universidade Federal do Rio Grande - FURG utilizando em ambos os processos transesterificação, com hidróxido de sódio, e esterificação com ácido sulfúrico. Os processos apresentaram resultados satisfatórios, sendo o processo de mistura direta (Processo A) o que obteve melhores rendimentos (94,04%, blenda 20:80) enquanto que o processo de pré-esterificação (Processo B) foi aquele que proporcionou a maior fração de óleo de mamona na blenda (80,36%, 33:67). Os resultados para o Processo A de glicerol livre, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e de glicerol total foram, respectivamente, de 1,322 %, 6,092 %, 1,000 %, 0,884 e 3,152%. Neste estudo foi comprovada a viabilidade do processamento, em batelada, de blends dos óleos de mamona e arroz. O óleo de mamona bruto pode ser utilizado em até 30% produzindo biodiesel dentro da legislação, verificando-se assim a viabilidade do uso da mamona na produção de biocombustíveis.

Palavras-chaves: Biodiesel, Óleo de mamona, Óleo de arroz, Blenda, Escala piloto

## ABSTRACT

Master's Thesis

Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

PRODUCTION OF BIODIESEL BLENDS OF CASTOR OIL AND RICE BRAN OIL  
IN A PILOT SCALE

AUTHOR: PATRICK MARTINS DE OLIVEIRA

ADVISOR: JOAQUÍN ARIEL MORÓN-VILLARREYS, M. S., Ph. D.

May01, 2012, Rio Grande, RS, BRAZIL

The use of castor oil as a feedstock for biodiesel production proves to be unviable in the combustion engine due to its unusual chemical nature which gives the above specifications allowed in the Brazilian national legislation. Thus, the blend with refined rice bran oil (CO:RBO) describes biodiesel meeting the national legislation, apart from correcting the high acidity of crude castor oil detrimental to the basic homogeneous transesterification process. In the present study was performed biodiesel production in pilot-scale of blend of crude castor oil and refined rice bran oil in two cases: the first process by adopting the direct mixing of the two oils and the second process by pre-esterification of the oil crude castor. The two processes were applied in order to define the criteria for both process (initial acidity) and compliance with the technical specifications (viscosity and density). The pilot-scale production (200L/batch) was performed in *Usina Demonstrativa para Produção de Biodiesel – BIOSUL* (Edital FINEP, 2005) in Universidade Federal do Rio Grande - FURG in both processes using transesterification with sodium hydroxide, and esterification with sulfuric acid. The processes showed satisfactory results and the direct mixing process (Process A) which best yields obtained (94.04%, 20:80 blend) while the pre-esterification (Process B) was one that yielded the highest fraction of castor oil in the blend (80.36%, 33:67). The results for the process A for free glycerol, monoacylglycerols, diacylglycerols, total triglycerides and glycerol were, respectively, 1.322%, 6.092%, 1.000%, 0.884 and 3.152%. This study demonstrates the feasibility of processing, by batch, blends of castor oil and rice bran oil. Castor oil can be used for biodiesel production by 30% within the law, thus verifying the feasibility of using castor oil for biofuels production.

Keywords: Biodiesel, Castor oil, Rice bran oil, Blends, Pilot-scale

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição da matriz energética mundial .....	4
Figura 2: Capacidade nominal e produção de biodiesel por região do Brasil (milhões de metros cúbicos).....	5
Figura 3: (a) reação de transesterificação e (b) etapas da reação de transesterificação .....	12
Figura 4: Mecanismo da transesterificação com catálise básica .....	13
Figura 5: Reação de neutralização dos ácidos graxos .....	13
Figura 6: Reação de saponificação dos triacilgliceróis.....	14
Figura 7: Reação de hidrólise dos ésteres .....	14
Figura 8: Mecanismo da transesterificação com catálise ácida .....	16
Figura 9: Fluxograma de produção de biodiesel.....	18
Figura 10: Fluxograma-resumo do processo de extração .....	44
Figura 11: Fluxograma de síntese de biodiesel em escala laboratorial (Pro. A)	47
Figura 12: Fluxograma de síntese de biodiesel em escala laboratorial (Pro. B)	51
Figura 13: Fluxograma de produção de biodiesel em escala piloto (Pro. A).....	54
Figura 14: Fluxograma de produção de biodiesel em escala piloto (Pro. B).....	58
Figura 15: Produção de biodiesel pelo processo A em escala piloto.....	80
Figura 16: Produção de biodiesel pelo processo B em escala piloto.....	84
Figura 17: Cromatograma do óleo de mamona .....	95
Figura 18: Cromatograma do óleo de arroz .....	96
Figura 19: Operação de secagem .....	97
Figura 20: Operação de extração .....	98
Figura 21: Operação de filtração .....	99
Figura 22: Reator batelada .....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do óleo de mamona .....	6
Tabela 2: Perfil graxo do óleo de mamona .....	7
Tabela 3: Especificações técnicas para o óleo de arroz .....	8
Tabela 4: Perfil graxo do óleo de arroz .....	8
Tabela 5: Problemas no motor relacionados a contaminantes no biodiesel .....	30
Tabela 6: Métodos de purificação do biodiesel .....	31
Tabela 7: Viscosidade, densidade e índice de iodo para diferentes blendas .....	33
Tabela 8: Viscosidade e densidade de blendas mamona:soja.....	34
Tabela 9: Rendimento do processo com blendas mamona:soja .....	34
Tabela 10: Perfil graxo do óleo de mamona .....	64
Tabela 11: Perfil graxo do óleo de arroz .....	65
Tabela 12: Viscosidade e densidade de biodieseis puros de mamona e arroz....	67
Tabela 13: Índice de acidez para os óleos de mamona e arroz.....	69
Tabela 14: Valor máximo de óleo de mamona na blenda .....	70
Tabela 15: Influência da concentração do catalisador no rendimento da transesterificação .....	71
Tabela 16: Influência da razão molar no rendimento da transesterificação .....	72
Tabela 17: Influência do tempo reacional no rendimento da transesterificação.	73
Tabela 18: Influência do tempo reacional no rendimento de sal formado.....	74
Tabela 19: Variação do IA com o tempo reacional e a razão molar EtOH:AG (Pro. A).....	74
Tabela 20: Variação do IA com o tempo reacional e a razão molar EtOH:AG (Pro. B) .....	75
Tabela 21: Variação do IA nos processos de purificação.....	76
Tabela 22: Porcentagem de recuperação em cada processo de purificação .....	77
Tabela 23: Balanço mássico do Processo A .....	81
Tabela 24: Balanço mássico do Processo B .....	85
Tabela 25: Análise do biodiesel produzido em planta piloto pelo Processo A... 85	

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

**AG:** Ácido graxo

**i, j:** componentes genéricos

**IA:** Índice de acidez

**OA:** Óleo de arroz

**OBM:** Óleo bruto de mamona

**OEM:** Óleo esterificado de mamona

**OM:** Óleo de mamona

**ORA:** Óleo refinado de arroz

**P:** propriedade genérica

**MM<sub>TAG</sub>:** Massa molar do triacilglicerol genérico

**MM<sub>i</sub>:** Massa molar do triacilglicerol i

**RANP 07/2008:** Resolução n° 07 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível de 19 de março de 2008

**n:l:** número de carbonos na molécula de ácido graxo: número de duplas na molécula de ácido graxo

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Revisão bibliográfica .....	3
2.1. Biodiesel .....	3
2.2. Óleo de mamona (OM) .....	6
2.3. Óleo de farelo de arroz (OA) .....	7
2.4. Extração do óleo de mamona.....	9
2.5. Transesterificação .....	9
2.5.1. Tipos de catálise aplicados na transesterificação.....	11
2.6. Esterificação .....	16
2.7. Processos de produção de biodiesel.....	17
2.8. Análise e normas do biodiesel .....	21
2.9. Purificação do biodiesel.....	29
2.10. Propriedades do biodiesel produzido a partir de blendas .....	32
2.11. Regras de misturas .....	35
2.12. Planta piloto .....	35
3. Objetivos e justificativas.....	40
3.1. Objetivo geral .....	40
3.2. Justificativa .....	40
4. Material e métodos .....	41
4.1. Material.....	41
4.2. Caracterização dos óleos de mamona e arroz .....	41
4.2.1. Determinação do índice de acidez (IA) dos óleos .....	41
4.2.2. Determinação do índice de saponificação (IS) dos óleos .....	42
4.2.3. Perfil graxo dos óleos de mamona e arroz.....	42
4.3. Massa molar média do triacilglicerol dos óleos de mamona e arroz .....	43

4.4. Extração de óleo de mamona em escala piloto .....	43
4.6. Projetos das blendas de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA) e óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz (OEM:ORA) 60	
4.6.1. Blendagem visando correção das especificações técnicas.....	60
4.6.2. Blendagem visando atender critério processual .....	61
5. Resultados e discussão.....	63
5.1. Caracterização dos óleos de mamona e arroz .....	63
5.1.1. Caracterização do óleo de mamona .....	63
5.1.2. Caracterização do óleo de arroz.....	64
5.2. Determinação da massa molar média do triacilglicerol dos óleos.....	65
5.3. Cálculo dos projetos das blendas de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA) e óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz (OEM:ORA).....	66
5.3.1. Determinação da blenda visando especificações técnicas .....	66
5.3.2. Determinação da blenda visando critério processual.....	68
5.3.3. Determinação da blenda .....	70
5.4. Síntese de biodiesel em escala de bancada - Processo A.....	71
5.4.1. Reação de transesterificação da blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA).....	71
5.4.2. Reação de quebra dos sabões formados durante a transesterificação	73
5.4.3. Esterificação dos ácidos graxos resultantes da quebra de sabões.....	74
5.5. Síntese de biodiesel em escala de bancada- Processo B.....	75
5.5.1. Reação de esterificação do óleo bruto de mamona.....	75
5.6. Purificação de biodiesel em escala laboratorial.....	76
5.7. Extração de óleo de mamona em escala piloto .....	77
5.8. Síntese de biodiesel em escala piloto - Processo A .....	78
5.9. Síntese de biodiesel em escala piloto - Processo B .....	81
5.10. Análises do biodiesel produzido .....	85

6. Conclusão .....	86
Referências bibliográficas .....	87
Anexos .....	95

## **1. Introdução**

O aumento nas concentrações de poluentes na atmosfera possui como principal responsável o consumo de combustíveis fósseis. As consequências geradas por esse uso são diversas mudanças climáticas que influenciam a biota em toda terra (VITOUSEK, 1994). Com os efeitos do uso de combustíveis tornando-se cada vez mais nítidos, governos e instituições atuam na redução e extinção do uso de combustíveis fósseis, sendo o fim da importação de petróleo nos Estados Unidos, por exemplo, passível de acontecer em 2040 e a exclusão do petróleo da matriz energética norte americana em 2050 (LOVINS et al., 2005). Outro fator extremamente relevante que vai ao encontro dos projetos governamentais de redução no uso de combustíveis fósseis é a volatilidade dos preços do petróleo, motivo fortemente ligado ao declive da civilização do petróleo.

Na diminuição do uso de petróleo na matriz energética mundial, os biocombustíveis se mostram uma boa alternativa nas soluções que os mercados apresentam atualmente, tais como motores flex. O uso e aplicabilidade de biocombustíveis os tornam uma solução com grande alcance, de resposta imediata em oposição a possíveis inovações tecnológicas que apenas estão no princípio de seu desenvolvimento (ABRAMOVAY, 2009).

O diesel é um combustível de função essencial na economia industrial. Ele é utilizado principalmente no transporte de cargas, mas possui igual relevância na geração de eletricidade, além do emprego na agricultura e na mineração (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000). Um combustível renovável, substituinte ao diesel, deve ser tecnicamente plausível, economicamente competitivo, proporcionar um ganho líquido de energia, possibilidade de produção em larga escala, agregar benefícios ambientais e possuir ampla disponibilidade de matéria prima sem competir com a produção de alimentos (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000 e HILL et al., 2006). Nesse contexto, o biodiesel é uma alternativa a substituição do diesel (MEHER et al., 2006 e FERNANDO et al., 2006). As vantagens que o biodiesel possui sobre o diesel são diversas incluindo a produção a partir de fontes renováveis, menores riscos no manuseio, armazenamento e transporte, possibilidade de uso puro ou em misturas com diesel, entre outras (DEMIRBAS, 2007).

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) lançado em dezembro de 2004 (BRASIL, 2004) projetou a utilização de biodiesel,

sendo seu uso obrigatório em todo o país, misturado ao diesel no teor de 2% entre 2008 e 2012 (este valor foi modificado para 3% em julho de 2008) e 5% a partir de 2013 (BRASIL, 2005). No Brasil a produção de biodiesel, além do caráter ambiental, acrescentou um viés social ao biocombustível. Baseado nesse viés, o programa nacional elegeu a mamona como oleaginosa símbolo, devido a possibilidade de produção em pequenas comunidades agrárias que contribuiria para a distribuição de renda nacional (ABRAMOVAY, 2009).

Contudo, a Resolução nº 07 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) de 19 de março de 2008 (BRASIL, 2008) determinou que o biodiesel produzido unicamente por óleo de mamona não é adequado às especificações técnicas de densidade e viscosidade. Entretanto, essa inadequação não é exclusiva ao óleo de mamona na produção de biodiesel, tendo como exemplo de inadequações, o biodiesel de dendê e o biodiesel de sebo, que quando utilizados de maneira pura possuem ponto de congelamento abaixo da especificação. A alternativa é a utilização da mistura de óleos (blendas) para adaptação às especificações da legislação (MENEGHETTI et al., 2006).

Devido a essa discordância na legislação o uso de blendas torna-se conveniente pela possibilidade do atendimento de diversas especificações. Além disso, a produção em escala piloto se torna atrativa principalmente no estudo de escalamento de processos comerciais.

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Biodiesel**

O biodiesel é um combustível alternativo obtido a partir de biomassa, de caráter renovável, biodegradável, ambientalmente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos resultantes da reação de um triacilglicerol, derivado de óleos ou gorduras, com um álcool de cadeia curta, como o metanol ou o etanol. O resultado é um biocombustível similar ao diesel convencional (MA & HANNA, 1999 e MEHER, 2006). Quimicamente o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos através de uma reação de transesterificação (STAMENKÓVIC et al., 2007).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, sendo possível a utilização da maioria dos óleos (tais como soja, algodão, palma, amendoim, canola, açafrão, coco), de diversas gorduras (usualmente sebo) e ainda de óleos de descarte. A escolha da matéria-prima está ligada principalmente a fatores geográficos, sendo que a partir do tipo e qualidade da matéria-prima mudanças no processo de produção são necessárias (KNOTHE, 2006).

O uso direto de óleos vegetais no motor diesel convencional acarreta diversos problemas, entre os quais: formação de coque sobre os injetores impedindo a atomização correta, depósitos de carbono, espessamento ou gelificação do lubrificante por contaminação com o óleo vegetal, problemas de lubrificação, alta viscosidade (11 a 17 vezes superior à do diesel), baixa volatilidade e características incorretas de vaporização. Esses problemas são ligados ao tamanho da molécula de triacilglicerol, assim como ao elevado peso molecular da mesma (MEHER *et al.*, 2006 e SRIVASTAVA, 2000).

Para solucionar esses problemas os óleos requerem uma modificação química que pode ser realizada por diferentes processos como a pirólise, a micro-emulsão e principalmente a transesterificação. A transesterificação é o método mais utilizado para produção de biodiesel.

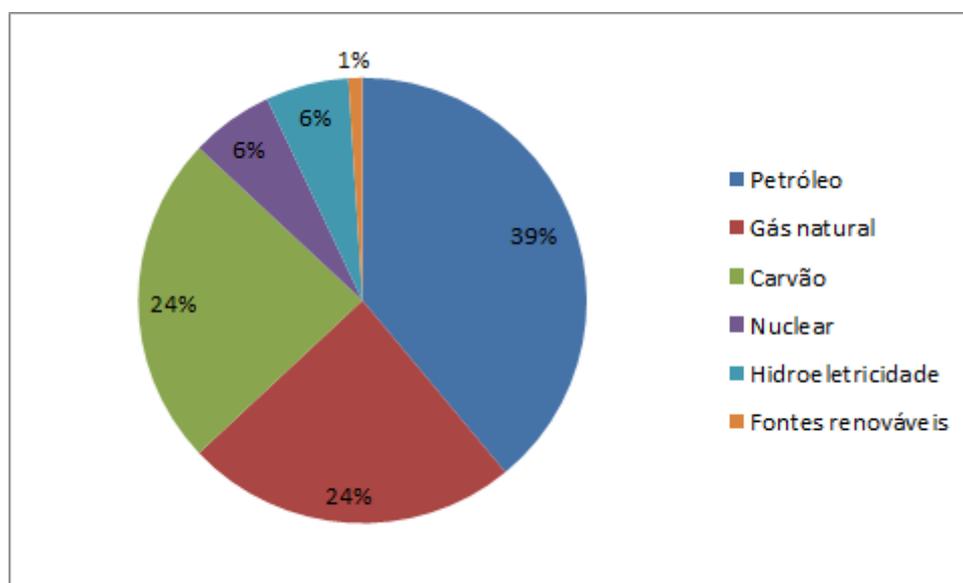
A pirólise refere-se à mudança química causada pela aplicação de energia térmica na presença de ar ou nitrogênio. A decomposição térmica de triacilgliceróis produz componentes de diversas classes como alcanos, alcenos, alcenos aromáticos e

ácidos carboxílicos. A pirólise gera produtos com baixa viscosidade em comparação à viscosidade do óleo vegetal, contudo óleos vegetais pirolizados geram quantidades elevadas de enxofre, águas e sedimento. Em adição, o processo de pirólise remove o oxigênio durante o processo térmico, o que elimina benefícios ambientais da utilização de combustíveis oxigenados (FUKUDA, 2006).

A micro-emulsão utiliza solventes como metanol, etanol e 1-butanol para solucionar o problema da alta viscosidade apresentada por óleos. Contudo, a geração de dispersão irregular, depósitos de carbono, combustão incompleta e aumento na viscosidade do óleo de lubrificação são problemas relatados na micro-emulsão (FUKUDA, 2006).

A reação entre um óleo ou gordura com um álcool gerando ésteres lineares e glicerol é denominada de transesterificação, sendo a catálise usualmente aplicada para aumentar o rendimento da reação. Ainda, um excesso de álcool é utilizado para deslocar o equilíbrio da reação em favor dos produtos (MA & HANNA, 1999).

A composição da matriz energética mundial é demonstrada na Figura 1.



**Figura 1:** Composição da matriz energética mundial

De acordo com o gráfico é possível notar que os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) representam 87% do consumo, enquanto o uso de combustíveis advindos de fontes renováveis representa apenas 1%.

A capacidade nominal e de produção regional pode ser demonstrada na Figura 2 (ANP, 2011).



**Figura 2:** Capacidade nominal e produção de biodiesel por região do Brasil (milhões de metros cúbicos)

## 2.2. Óleo de mamona (OM)

O óleo de mamona é obtido a partir da extração da semente da *Ricinus communis*, sendo o óleo altamente viscoso e de coloração amarelo-clara (KIRK & OTHMER, 1979). A Índia é o maior exportador de óleo de mamona, seguida da China e do Brasil. Apesar da extensa variedade, em média as sementes possuem de 45 a 55% de óleo em peso, sendo a semente extremamente tóxica devido a presença da ricina, ricinina e outros alergênicos. Contudo o óleo puro é administrado como medicamento (OGUNNIYI, 2006).

As propriedades típicas do óleo são apresentadas na Tabela 1:

**Tabela 1:** Propriedades do óleo de mamona

<i>Propriedade</i>	<i>Óleo extraído a frio</i>	<i>Óleo extraído por solvente</i>
Densidade relativa	0,961 – 0,963	0,957 – 0,963
Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> /g)	5,97	19,9
Índice de iodo (cg/g)	82 – 88	80 – 88
Índice de saponificação (mg <sub>KOH</sub> /g)	179 – 185	177 – 182

Fonte: KIRK & OTHMER, 1979

O alto teor de ácido ricinoléico presente no óleo de mamona o torna um óleo extremamente versátil, sendo que esta elevada proporção de grupos hidroxila confere ao óleo de mamona uma elevada viscosidade (SCHOLZ & SILVA, 2008).

O perfil graxo do óleo de mamona é mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2:** Perfil graxo do óleo de mamona

<i>Ácido Graxo (n:l)</i>	<i>Nome</i>	<i>a</i> (% <i>massa</i> )	<i>b</i> (% <i>massa</i> )
16:0	Ácido palmítico	1 – 1,5	1 – 1,5
18:0	Ácido esteárico	0,5 – 1,5	-
18:1	Ácido oléico	2,5 – 4	2 – 4
18:2	Ácido linoléico	2,8 – 6	3 – 6
18:3	Ácido linolênico	0,2 – 0,8	0,2 – 0,6
18:1 (OH)	Ácido ricinoleico	86 – 92	82 – 90

<sup>a</sup>: DIN – 55939, 2006, <sup>b</sup>: BOCKISCH, 1998

A utilização do óleo de mamona é diversa e compreende produção de tintas, revestimentos, lubrificantes, entre outros. No Brasil o óleo de mamona tem sido considerado uma importante matéria-prima para a produção de biodiesel, principalmente no semi-árido em pequenas comunidades agrícolas (LIMA, 2004).

### 2.3. Óleo de farelo de arroz (OA)

O óleo de farelo de arroz ou óleo de arroz é obtido a partir do farelo, um subproduto da indústria arroseira. Os maiores produtores mundiais de arroz são a Índia, a China e o Japão (ORTHOEFER, 2005). O farelo de arroz contém de 15 a 23% de óleo (ZULLAIKAH et al., 2005), sendo após o processo de extração o óleo bruto de arroz refinado com a utilização das etapas de desparafinação, degomagem, neutralização dos ácidos graxos, branqueamento e desodorização (ORTHOEFER, 2005). No Brasil a legislação nacional, através da Resolução nº 482 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária de 23 de setembro de 1999, (BRASIL, 1999) definiu as especificações para o óleo de arroz de acordo com a Tabela 3:

**Tabela 3:** Especificações técnicas para o óleo de arroz

<i>Propriedade</i>	<i>Valor da especificação técnica</i>
Densidade relativa	0,919 - 0,924 (20°C/20°C) 0,916 - 0,921 (25°C/25°C)
Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> /g)	0,6
Índice de iodo (cg/g)	99 – 108
Índice de saponificação (mg <sub>KOH</sub> /g)	181 – 189

Fonte: Resolução n° 482 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária de 23 de setembro de 1999.

O perfil graxo do óleo de arroz é mostrado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Perfil graxo do óleo de arroz

<i>Ácido Graxo (n:l)</i>	<i>Nome</i>	<i>Valor típico (%massa)</i>	<i>Faixa (%massa)</i>
14:0	Ácido mirístico	0,4	0,2 – 0,7
16:0	Ácido palmítico	19,8	12,0 – 28,0
16:1	Ácido palmitoléico	0,2	0,1 – 0,5
18:0	Ácido esteárico	1,9	2,0 – 4,0
18:1	Ácido oléico	42,3	35,0 – 50,0
18:2	Ácido linoléico	31,9	29,0 – 45,0
18:3	Ácido linolênico	1,2	0,5 – 1,8
20:0	Ácido araquidônico	0,9	0,5 – 1,2
20:1	Ácido elaídico	0,5	0,3 – 1,0
22:0	Ácido behênico	0,3	0,1 – 1,0
Outros	-	0,6	0,0 – 1,0

Fonte: GUNSTONE, 2002.

## **2.4. Extração do óleo de mamona**

O óleo de mamona pode ser obtido através de uma extensa variedade de processos, tais como prensas hidráulicas, prensas de rosca contínua e extração por solvente sendo o processo mais comum a prensagem a quente utilizando uma prensa hidráulica seguida de extração com solvente (SALUNKE, 1941 e MARTER, 1981). A prensagem mecânica remove aproximadamente 45% do óleo presente na semente, sendo o restante presente na torta passível de se retirar pelo uso do solvente. Entre os solventes utilizados, os mais comuns são o hexano, heptano e o éter de petróleo. O óleo é refinado visando a diminuição de impurezas de forma a torná-lo mais resistente à degradação durante o armazenamento. O refino inclui remoção de matéria sólida e coloidal por decantação e filtração, neutralização dos ácidos graxos livres por tratamento básico, branqueamento e desodorização, sendo o método de refino usado em óleos alimentares aplicável a esta etapa (OGUNNIYI, 2006).

A utilização de prensa de rosca contínua é empregada de duas formas, como uma operação de alta pressão para baixo conteúdo de óleo residual ou como uma etapa de pré-extração que precede a extração por solventes. Independente do processo adotado, os estágios para obtenção do óleo são a preparação da semente, aquecimento da semente, extração e separação dos sólidos do óleo extraído (podendo ocorrer o retorno desses sólidos à etapa de cozimento ou extração por prensa) (WARD, 1976).

## **2.5. Transesterificação**

A transesterificação é a reação que ocorre entre éster e um álcool gerando a formação de outro éster. É através da transesterificação que o triacilglicerol (molécula majoritária em um óleo) reage com um álcool produzindo ésteres e glicerol. A reação é catalisada para gerar um aumento na taxa da reação e, devido à reversibilidade que a mesma apresenta, um excesso de álcool é empregado objetivando o deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos. Os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol, porém outros álcoois, como propanol e butanol também são empregados. Os diferentes tipos de catálises podem ser classificados em: homogênea (ácida e alcalina), enzimática ou heterogênea, sendo os principais catalisadores ácidos o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, o ácido clorídrico e o ácido sulfônico (MA & HANNA, 1999). Na catálise

alcalina os catalisadores mais eficazes são o hidróxido de sódio, o metóxido de sódio, o hidróxido de potássio e o metóxido de potássio (MA et al., 1998). A catálise alcalina é mais rápida que a catálise ácida, por isso é mais aplicada comercialmente. (MA & HANNA, 1999). Apesar do processo catalítico utilizando catálise básica possuir alta taxa de conversão e ser realizado em um tempo reduzido, a reação possui diversos inconvenientes tais como necessidade de grande quantidade de energia, dificuldade na recuperação do glicerol, necessidade do catalisador ser removido do produto e interferência de ácidos graxos livres e água na catálise alcalina (FUKUDA, 2001).

A transesterificação é afetada por diversos fatores, como a presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de catálise, razão molar de álcool para triacilglicerol, tempo e temperatura reacional.

Wright e colaboradores (1944) observaram que os materiais utilizados (óleo, álcool e demais reagentes) na catálise homogênea alcalina de triacilgliceróis devem possuir determinadas especificações, como baixa acidez no óleo empregado e uso de materiais anidros, demonstrando que o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo e umidade são parâmetros chaves para determinar a viabilidade da reação de transesterificação de um óleo vegetal.

Ma e colaboradores (1998) verificaram que com a adição de 0,6% de ácidos graxos livres (em meio isento de umidade) o rendimento aparente era próximo a 5%, e com a adição de 0,9% de umidade (utilizando sebo refinado) era inferior a 20%. Contudo com a adição de 0,6% de ácidos graxos livres e 0,9% de umidade o rendimento foi inferior a 5%. Sem a adição de ácidos graxos ou água o rendimento foi próximo a 40%.

Outra variável que afeta o rendimento do éster é a razão molar de álcool para triacilglicerol. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol. No entanto, a transesterificação exige um grande excesso de álcool para deslocar a reação no sentido dos produtos. Para o máximo de conversão geralmente uma relação de 6 mols de álcool para 1 mol de triacilglicerol é utilizada (MEHER *et al.*, 2006). A razão molar não tem efeito sobre os índices de acidez, peróxido, saponificação e iodo. No entanto uma elevada razão interfere na separação da glicerina devido ao aumento da solubilidade do éster no álcool. Quando a glicerina permanece em solução, o equilíbrio tende aos reagentes diminuindo o rendimento dos ésteres (FUKUDA,

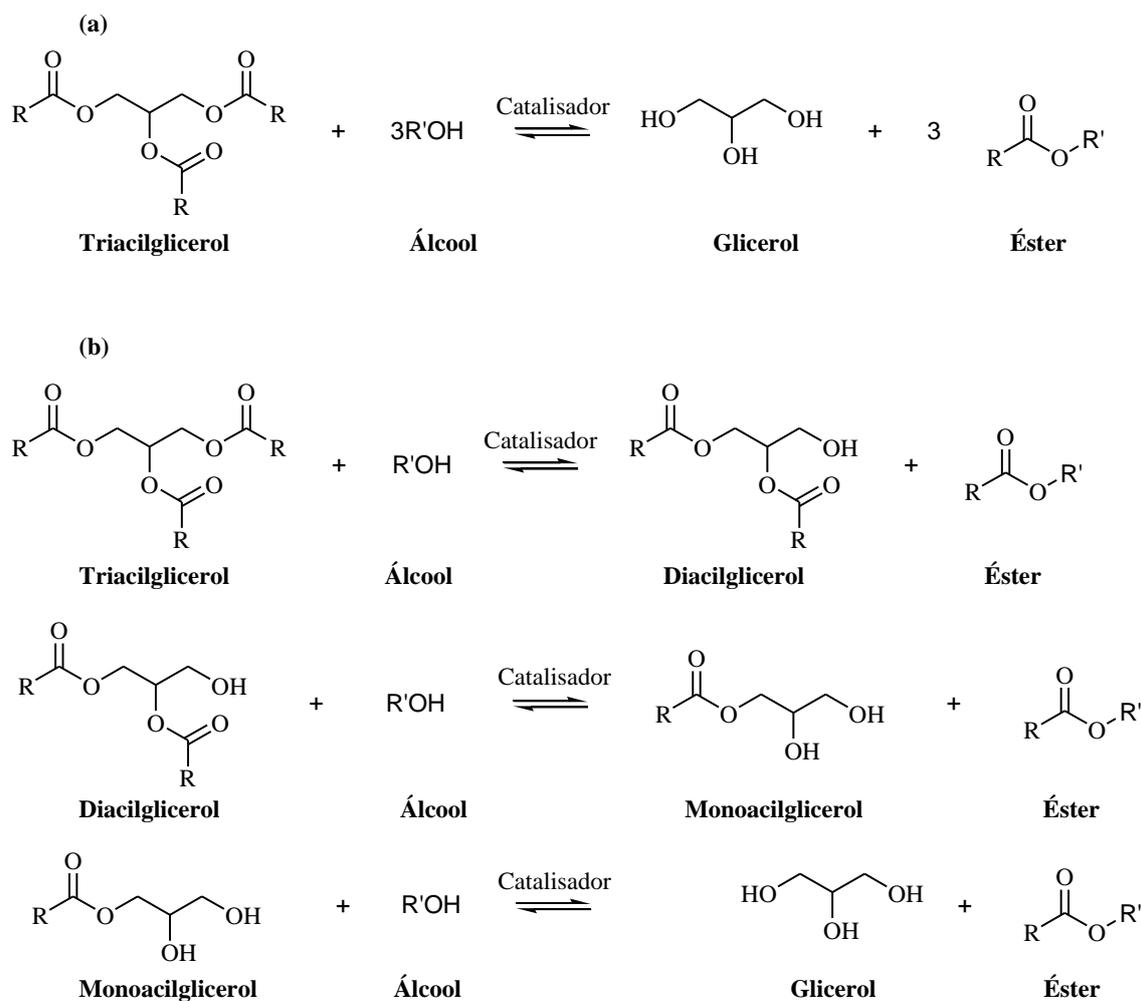
2001). A formação dos ésteres etílicos é dificultada em relação à formação de ésteres metílicos, devido a formação de emulsões (as emulsões são causadas em parte pela formação dos monoacilgliceróis e diacilgliceróis intermediários, que têm tanto grupos hidroxilas polares quando cadeias de hidrocarboneto apolares) mais estáveis na etanólise que dificultam a separação e purificação dos ésteres. A maior parcela apolar do etanol, em relação ao metanol, é assumida como sendo o fator crítico na estabilização das emulsões.

Geralmente os estudos demonstram que a taxa de conversão aumenta com o tempo da reação. Freedman e colaboradores (1984) estudaram a transesterificação para os óleos de amendoim, algodão, soja e girassol. Após 1 hora o rendimento obtido foi semelhante para os quatro óleos. A transesterificação pode ser realizada em diferentes temperaturas de acordo com o óleo utilizado. Esse estudo obteve o rendimento de 94, 87 e 64% para as temperaturas de 60, 45 e 32°C após 0,1 h de reação. Após 1 hora a formação dos ésteres foi idêntica e apenas um pouco inferior na temperatura de 32°C.

#### 2.5.1. Tipos de catálise aplicados na transesterificação

##### *Reação com catálise homogênea básica*

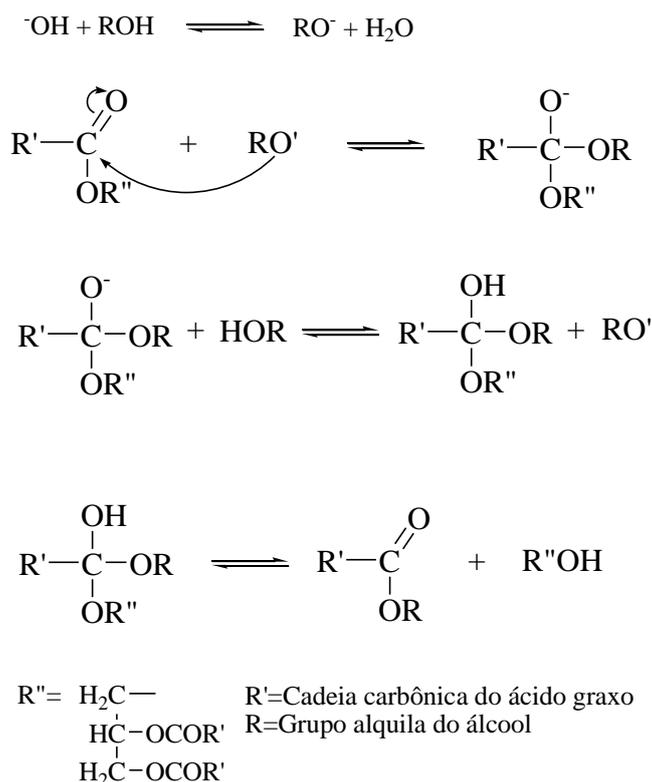
A reação de transesterificação é uma reação que envolve três etapas consecutivas e reversíveis, sendo a sequência a reação do triacilglicerol com um álcool, gerando um diacilglicerol e éster; a reação do diacilglicerol com outra molécula de álcool, gerando um monoacilglicerol e éster; finalizando com a reação da molécula de monoacilglicerol com a terceira molécula de álcool, produzindo a última molécula de éster e o glicerol. A reação de transesterificação é demonstrada na Figura 3:



R= grupo alquila do ácido graxo  
R' = -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

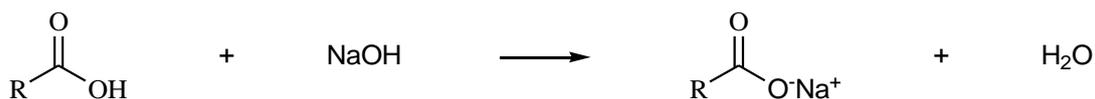
**Figura 3:** (a) reação de transesterificação e (b) etapas da reação de transesterificação

A primeira etapa envolve a geração do íon alcóxido seguida do ataque ao carbono da carbonila do triacilglicerol, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com outra molécula de álcool regenera o íon alcóxido novamente. Na última etapa, o rearranjo do intermediário origina um éster e um diacilglicerol. Posteriormente o diacilglicerol sofre o ataque do íon alcóxido originando mais um mol de éster e um monoacilglicerol que novamente sofre o ataque do íon alcóxido originando a última molécula de éster e o glicerol (MEHER et al, 2006 e LOTERO et al., 2005). O mecanismo para a transesterificação homogênea básica é demonstrado na Figura 4:



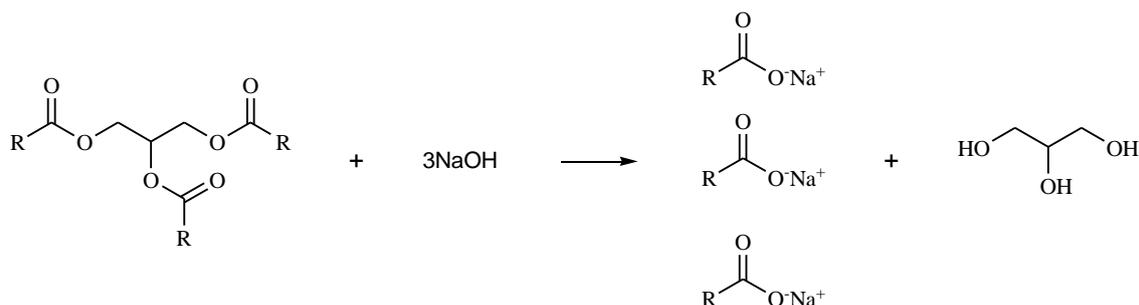
**Figura 4:** Mecanismo da transesterificação com catálise básica

A presença de ácidos graxos livres no óleo (alto índice de acidez) favorece a reação paralela de neutralização. A reação de neutralização dos ácidos graxos ocorre entre uma base, utilizada como catalisador na transesterificação, e o ácido graxo livre presente no óleo formando sabão e água. A formação de sabões é prejudicial a transesterificação, pois além do consumo do catalisador da transesterificação, ele dificulta a separação entre as fases biodiesel e glicerol, diminuindo o rendimento final do processo (LOTERO et al., 2005). A reação de neutralização dos ácidos graxos é mostrada na Figura 5:



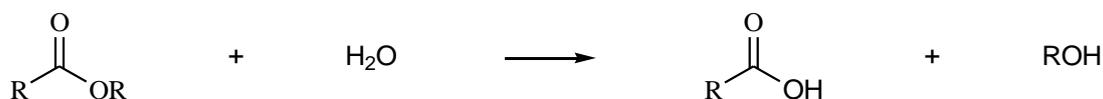
**Figura 5:** Reação de neutralização dos ácidos graxos

Outra reação que ocorre durante o processo de transesterificação é a reação concorrente de saponificação, que ocorre entre o triacilglicerol dos óleos com o catalisador básico da transesterificação. Assim como a reação paralela de neutralização dos ácidos graxos, ela forma sabões, que irão dificultar a separação das fases biodiesel e glicerol após a transesterificação, além de diminuir a quantidade de catalisador disponível para a transesterificação (LOTERO et al., 2005). A Figura 6 mostra o esquema da saponificação:



**Figura 6:** Reação de saponificação dos triacilgliceróis

Outra reação que ocorre, diminuindo o rendimento da transesterificação, é a hidrólise dos ésteres a ácido graxo. A reação de hidrólise ocorre entre os ésteres, formados na transesterificação e a água (que está presente no meio reacional por contaminação de matérias-primas ou produzida pela reação de neutralização dos ácidos graxos) sendo catalisada por bases. A reação de hidrólise é mostrada na Figura 7:



**Figura 7:** Reação de hidrólise dos ésteres

#### *Reações com catálise homogênea ácida*

A transesterificação com catálise homogênea ácida não possui a mesma aplicação comercial da transesterificação homogênea básica, devido à reação ácida se processar de forma mais lenta que a básica. Porém, a reação ácida apresenta uma vantagem relevante sobre a reação básica: não é afetada pela presença de ácidos graxos

na matéria-prima sendo responsável simultaneamente tanto pela catálise da esterificação quanto pela catálise da transesterificação (LOTERO et al., 2005).

Como mencionado, a transesterificação de triacilgliceróis, tanto catalisada por ácidos quanto por bases, consiste de três consecutivas e reversíveis reações. Na sequência da reação o triacilglicerol é convertido a diacilglicerol, monoacilglicerol e finalmente glicerol, acompanhado pela liberação de um éster em cada etapa (como mostrado na Figura 3). De maneira resumida o mecanismo da catálise ácida pode ser descrito como: a protonação do grupo carbonila do éster leva à formação do oxônio que está em ressonância com o carbocátion, que após o ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o glicerol para formar um novo éster e para regenerar o catalisador (MEHER et al, 2006 e LOTERO et al., 2005).

De acordo com o mecanismo da reação a transesterificação é mais rápida quanto catalisada por base, isso porque o ânion alcóxido é um nucleófilo muito mais poderoso que o álcool, o que facilita o ataque ao grupo éster do triacilglicerol, resultando na formação mais eficiente de éster (MEHER et al, 2006). O mecanismo é demonstrado na Figura 08:



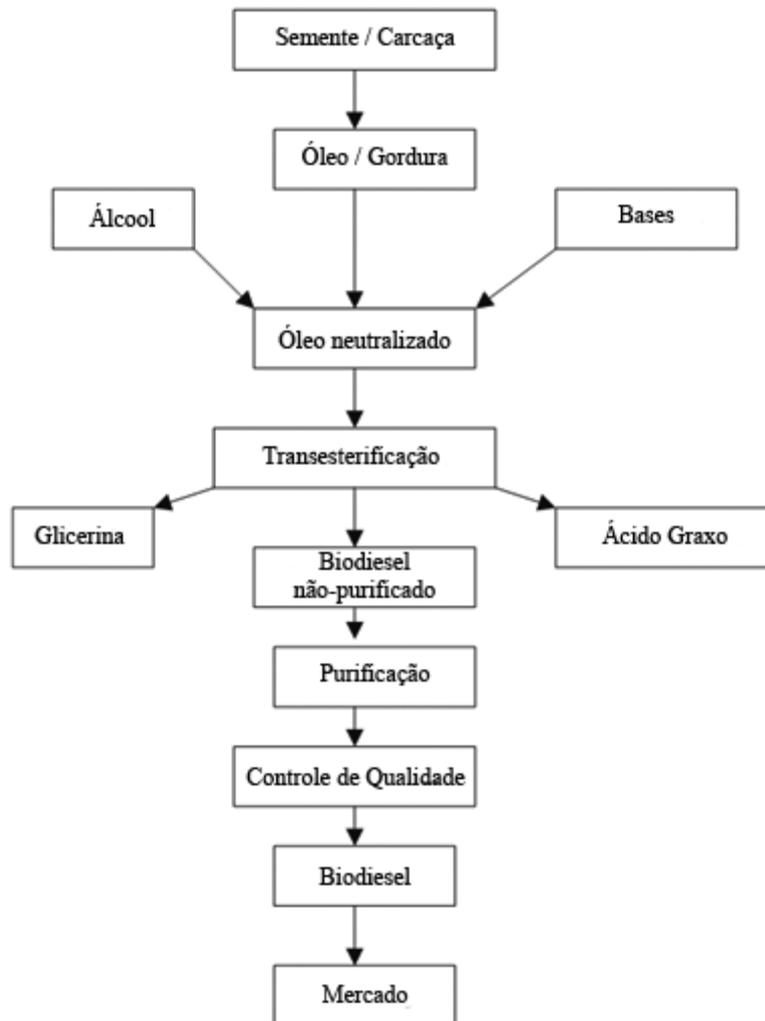
O incremento na razão molar de álcool para ácido graxo influencia a conversão de ácidos graxos a ésteres. Isso pode ser demonstrado na diminuição do índice de acidez relatado com o aumento na razão molar de álcool para ácido graxo por Zhang e Jian (2008). Contudo, Chongkhong e colaboradores (2007) relataram um valor máximo para a razão molar de álcool para ácido graxo, sendo que aumentos superiores a essa razão não geravam aumentos significantes no rendimento.

Os 30 minutos iniciais de uma esterificação são os responsáveis pela maior redução no índice de acidez (SENDZIKIENE et al., 2004). Zhang e Jiang relataram que, partindo de um óleo com índice de acidez inicial de 45,1 mg<sub>KOH</sub>/g, o índice de acidez foi reduzido para 1,01 mg<sub>KOH</sub>/g, sendo nos 20 minutos iniciais reduzido para 2,08 mg<sub>KOH</sub>/g, confirmando a maior redução nos minutos iniciais da reação.

Sendzikiene e colaboradores (2004) descreveram que com o aumento na temperatura, ocorre um aumento no rendimento da esterificação.

## **2.7. Processos de produção de biodiesel**

De forma resumida, o processo de obtenção de biodiesel pode ser descrito de acordo com a Figura 9:



**Figura 9:** Fluxograma de produção de biodiesel

Entre os diversos processos relatados, existe um número restrito de processos que adotam óleo de mamona como matéria-prima e um número igualmente restrito de processos com óleos com alto índice de acidez. Dentre estes os trabalhos de D'Oca e colaboradores (2011) e Canakci e Van Gerpen (2001) merecem uma estudo mais aprofundado.

A produção de biodiesel a partir de óleo de mamona foi estudada por D'Oca e colaboradores (2011) com a adição de uma etapa extra, visando a quebra de sabões formados durante a transesterificação.

No processo de obtenção do biodiesel o óleo de mamona foi transesterificado usando uma razão molar de 6:1 (etanol:triacilglicerol), com 1% de hidróxido de sódio durante 1 hora. Após a etapa de transesterificação foi adicionado ao meio reacional ácido sulfúrico (quantidade estequiométrica em relação a massa de hidróxido de sódio) e a reação mantida por 30 minutos. Em seguida, o conteúdo reacional foi filtrado. Após essa quebra de sabões, no entanto, o índice de acidez do meio reacional sofreu um aumento devido à presença de ácidos graxos originários do processo de quebra de sabões. A reação de esterificação foi conduzida utilizando a razão de 60:1 a 80:1 e a concentração de catalisador de 5 a 10% em relação à massa de óleo.

Na utilização da transesterificação com catálise homogênea básica, elevados índices de acidez na matéria-prima, além de ocasionarem diminuição no rendimento da reação, aumentam a dificuldade na etapa de separação das camadas biodiesel e glicerina. Essa dificuldade ocorre devido ao acréscimo na produção de sabões, que promovem a formação de emulsões estáveis entre a camada de biodiesel e a camada de glicerina, dificultando assim a operação de separação, aumentando os custos ligados a essa etapa (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001 e LOTERO *et al.*, 2005). Com um índice de acidez superior a 2 mg<sub>KOH</sub>/g a formação de sabões (pela reação de neutralização de ácidos graxos com o catalisador básico) inibe a separação completa das fases éster e glicerol e isso reduz a taxa de conversão (FREEDMAN *et al.*, 1984).

Uma alternativa à catálise homogênea básica é a catálise homogênea ácida, devido a essa se apresentar tolerante a elevados índices de acidez (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001). Contudo, a catálise homogênea ácida possui conversão lenta para triacilglicéris (CANAKCI & VAN GERPEN, 1999). Um fato favorável na catálise homogênea ácida é sua efetividade na conversão de ácidos graxos a ésteres (JEROMIN, 1987). Por esse motivo o pré-tratamento catalisado por ácido seguido de uma etapa catalisada por base se mostra um procedimento eficiente na conversão de óleos e gorduras com elevado índice de acidez a biodiesel (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001).

Canakci e Van Gerpen (2011) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja com incremento artificial no índice de acidez (41,33 e 91,73 mg<sub>KOH</sub>/g) com a aplicação de duas etapas, uma pré-esterificação seguida de transesterificação alcalina.

Além disso, verificaram a eficácia do processo de duas etapas com o uso de duas matérias-primas com elevado índice de acidez, a graxa amarela e a graxa marrom.

Na pré-esterificação, utilizando óleo de soja com acidez artificial (realizada pela adição de ácido oleico ao óleo), o índice de acidez foi reduzido de 41,33 para 1,77 mg<sub>KOH</sub>/g com 5% de ácido sulfúrico e para 0,54 mg<sub>KOH</sub>/g com 25% de ácido sulfúrico. Por sua vez, o índice de acidez inicial de 91,73 mg<sub>KOH</sub>/g foi reduzido para 18,82 mg<sub>KOH</sub>/g, com o uso de 5% de ácido sulfúrico. Porém, mesmo com a utilização de 25% de ácido sulfúrico o índice de acidez não foi reduzido para valores inferiores a 2 mg<sub>KOH</sub>/g. Na comparação do metanol com o etanol, o metanol mostrou uma redução de 41,33 para 0,54 mg<sub>KOH</sub>/g (com 1 hora de reação e 25% de ácido sulfúrico) e o etanol mostrou uma redução para 3 mg<sub>KOH</sub>/g (nas mesmas condições).

Com o uso de graxa amarela (25,15 mg<sub>KOH</sub>/g) a redução do índice de acidez foi menor do que a redução obtida com óleo de soja com acidez artificial. Essa comparação utilizou para ambas as matérias-primas os parâmetros de 55 a 60°C, com razão molar de 7,4:1 (metanol:ácido graxo) e 5% de ácido sulfúrico. O valor do índice de acidez da mistura artificial era de 41,33 e foi reduzido para 8,31 mg<sub>KOH</sub>/g enquanto que o índice de acidez da graxa amarela foi reduzido para 14,63 mg<sub>KOH</sub>/g. Essa redução menor foi atribuída a presença de materiais insaponificáveis que prejudicaram a etapa de pré-tratamento. Devido a isso, a primeira etapa foi repetida com um aumento na razão molar para 20:1 (metanol:ácido graxo) e no tempo para 1 hora. Ao final dessa repetição o índice de acidez foi reduzido para 5,22 mg<sub>KOH</sub>/g. Após, o material da primeira reação foi enviado para uma segunda reação onde o índice de acidez final foi de 0,74 mg<sub>KOH</sub>/g com a razão de 40:1 (metanol:ácido graxo) e 5% de ácido sulfúrico.

Com a graxa marrom (66,08 mg<sub>KOH</sub>/g) as duas etapas iniciais, com 40:1 e 5% de ácido sulfúrico não atingiram valores inferiores a 5%, sendo necessária uma terceira etapa com 40:1 de razão molar de metanol para ácido graxo. Contudo, devido à necessidade da adição de mais uma etapa, esse procedimento foi abandonado, sendo substituído por duas etapas com incremento na concentração de ácido sulfúrico para 10%, sendo as etapas formadas por duas reações com 20:1 e 40:1 de razão molar de metanol para ácido graxo durante 1 hora (para cada etapa). A redução, em dois experimentos, utilizando essas condições foi para valores de índice de acidez finais, respectivamente, de 2,08 e 1,98 mg<sub>KOH</sub>/g, se mostrando assim um pré-tratamento em

duas etapas eficiente na redução do índice de acidez. A transesterificação alcalina da graxa amarela foi investigada utilizando hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, metóxido de potássio e sódio metálico. Os experimentos usaram uma razão molar de 6:1 (metanol:triacilglicerol) e 0,35% de catalisador. Uma investigação similar foi conduzida para a graxa marrom com hidróxido de potássio (0,5 e 0,25%) e metóxido de sódio (0,21 e 0,41%) por 8 horas à temperatura ambiente com a razão molar de 6:1. Os melhores rendimentos obtidos foram, para a graxa amarela de 82,2% com 0,35% de metóxido de sódio para a graxa marrom de 75,1% com 0,21% de metóxido de sódio.

Ramadhas e colaboradores (2005) produziram biodiesel em planta piloto pela esterificação ácida/transesterificação básica de óleo de semente de seringueira com alto índice de acidez (34 mg<sub>KOH</sub>/g). A esterificação com catálise ácida, com objetivo de reduzir para valores inferiores a 2 mg<sub>KOH</sub>/g, foi utilizada para possibilitar a transesterificação básica. Na verificação da influência da razão molar álcool:triacilglicerol o maior rendimento foi obtido na razão de 6:1, sendo que o aumento na quantidade de álcool não levou a incrementos na conversão. Com relação a influência do catalisador o valor de 0,5% foi o que demonstrou o maior rendimento, e a temperatura de 45°C foi a que se mostrou com maior rendimento. Na transesterificação com catálise básica os valores que demonstraram os maiores rendimentos foram a razão molar de 9:1, 0,5% de hidróxido de sódio e temperatura de 45°C.

## **2.8. Análise e normas do biodiesel**

Após a introdução do biodiesel na matriz energética, normas e padrões de qualidade foram instituídos, visando melhorar a qualidade e aumentar a viabilidade comercial dos biocombustíveis (KNOTHE et al., 2006 e MAHAJAN, 2007), sendo o principal critério para qualidade do biodiesel a adesão às especificações técnicas. Destas especificações técnicas, a norma americana ASTM D6751, o padrão europeu EN 14214 e a Resolução nº07 da ANP são as mais relevantes.

Quando os limites estabelecidos forem seguidos adequadamente, o biodiesel pode ser utilizado em motores não-modificados mantendo a confiabilidade e durabilidade do motor. A qualidade do biodiesel é influenciada pelos seguintes fatores: características da matéria-prima, composição dos ácidos graxos do óleo ou gordura

original, processo de produção e outros materiais utilizados no processo e parâmetros de pós-produção. Enquanto alguns itens, como o índice de cetano e densidade, refletem as propriedades dos compostos químicos que compõem o biodiesel, outras propriedades fornecem indicações da qualidade do processo de produção (KNOTHE, 2005).

### *Densidade*

Muitas características do desempenho, tais como o número de cetano e o valor de aquecimento estão relacionados com a densidade. Assim como a viscosidade, a densidade afeta o início da injeção, a pressão de injeção e as características de pulverização de combustíveis de modo que ela influencia no desempenho do motor de combustão e emissões de escape (ALPTEKIN & CANAKCI, 2008).

Os limites de densidade na norma europeia são de 0,86 a 0,90 g/cm<sup>3</sup> (20°C). A ANP na Resolução n° 07, definiu como intervalo os valores de 0,85 a 0,90 g/cm<sup>3</sup> (20°C), segundo as normas ABNT NBR 7148 e 14065, ASTM D1298 e ASTM D4052 e EN ISO 3675 e EN ISO 12185. A norma americana não define a densidade como item para a qualificação do biodiesel.

### *Viscosidade Cinemática a 40 °C*

A viscosidade é um parâmetro de alta relevância, pois afeta a injeção na câmara de combustão. Quanto maior a viscosidade do combustível, maiores serão as possibilidades que ocorram problemas no início da injeção, tais como a pressão de injeção e as características de pulverização de combustíveis. A alta viscosidade é o principal motivo pelo qual os óleos vegetais puros não são utilizados como combustíveis.

A viscosidade cinemática na norma americana (ASTM D6751) deve estar no intervalo de 1,9 a 6 mm<sup>2</sup>/s e na europeia (EN 14214) de 3,0 a 5,0 mm<sup>2</sup>/s. A ANP na Resolução n° 07 definiu como valor mínimo 3 mm<sup>2</sup>/s e como valor máximo 6 mm<sup>2</sup>/s. A legislação brasileira aplica os métodos ABNT NBR 10441, ASTM D445 e EN ISO 3104.

### *Índice de Iodo*

O índice de iodo é uma medida da insaturação de um material graxo, seja ele o triacilglicerol ou o éster (KNOTHE et al., 2006), estando teoricamente relacionado com a estabilidade de biodíeseis e afins (KNOTHE, 2002). O número de insaturações possui efeitos físicos na densidade e viscosidade dos biodíeseis, modificando suas propriedades de acordo com sua quantidade e posição na cadeia.

A norma europeia e a norma brasileira determinam o índice de iodo utilizando o método analítico EN ISO 1411. O valor máximo aceito na norma europeia é de 120 cg/g. Por sua vez, a legislação nacional solicita o registro do resultado da análise. A legislação americana não possui como item a determinação do índice de iodo para o controle de qualidade do biodiesel.

### *Temperatura de Destilação, 90% Recuperados*

A determinação da curva de destilação é um parâmetro analítico característico do diesel mineral, e está relacionada a viscosidade, pressão de vapor e calor específico (KNOTHE, 2006).

A legislação americana utiliza esse parâmetro indicando o método ASTM D1160, definindo a destilação de 90% da amostra a 360 °C.

### *Número de cetano*

Como a octanagem, o número de cetano se refere ao tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível.

Na Europa o número de cetano mínimo é fixado em 51 (método EN ISO 5165). Nos Estados Unidos é estabelecido em 47 (método D 613). Na norma brasileira não há valor mínimo do número de cetano para o biodiesel, sendo solicitado o registro do valor medido.

### *Teor de Fósforo*

O teor de fósforo no biodiesel é resultante dos fosfolipídios presentes em óleos vegetais e gorduras animais que não sofreram o processo de degomagem (remoção, eliminação ou inativação de fosfolipídios) (MORAIS et al., 2001 e MENDOW et al., 2011). Biodieseis que apresentam um alto teor de fósforo possuirão emissões com quantidades elevadas de particulados que influenciam a operação de conversores catalíticos automotivos (MEHER et al., 2006).

O teor de fósforo é determinado via espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. A norma europeia (EN 14214) recomenda o método EN ISO 14107, enquanto a norma americana ASTM D6751 indica o método ASTM D 4951. A legislação nacional aconselha os métodos EN ISSO 14107, ASTM D4951 e NBR 15553. O valor máximo de fósforo no biodiesel aceito nas três normas é de 10 mg/kg.

### *Teor de Enxofre*

A presença de enxofre acarreta a danificação de conversores catalíticos e a corrosão de motores (atribuídas à formação de ácido sulfúrico e ácido sulfônico na etapa de oxidação dos combustíveis) (SOBOLEV et al., 1966). Contudo, díeses com baixos teores de enxofre apresentam baixa lubrificidade, sendo a blendagem de biodiesel ao diesel responsável pela melhora da lubrificidade deste.

A norma EN 14214 estabelece a determinação através espectrometria de fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou através de fluorescência de raios-X dispersivo em comprimento de onda (método ISO 20884) com valor máximo permitido de 10 mg/kg. A norma ASTM D6751 delimita através do método D5453, por fluorescência molecular, o valor de 50 mg/kg. A legislação nacional limita a quantidade de enxofre em 50 mg/kg, podendo ser determinado por quaisquer dos métodos descritos acima.

### *Corrosividade ao Cobre*

É um teste dos componentes corrosivos presentes no biodiesel, sendo que o grau de mancha na faixa de cobre se correlaciona com a corrosividade total (KNOTHE, 2006).

Na norma europeia EN 14214 o método definido é o ISO 2160 e na norma ASTM o método definido é o D130. Na legislação nacional ao lado desses métodos, é estabelecido o método ABNT NBR 14359. Os valores máximos aceitáveis são grau 1 de corrosão, na norma EN 14214 e na RANP 07/08, e grau 3 para a Norma ASTM D6751.

### *Cálcio e Magnésio*

A preocupação com as concentrações de cálcio e magnésio está ligada à formação de sais carboxílicos (KNOTHE et al., 2006).

Nas normas brasileira e europeia o limite máximo para a soma das concentrações de cálcio e magnésio corresponde a 5 mg/kg. O método analítico aplicado é a determinação por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) definido EN 14538. A norma americana não possui esse parâmetro.

### *Contaminação Total*

A contaminação total é representada pela massa de resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

A norma EN 14214 e a RANP 07/08 utilizam na determinação dos contaminantes totais o método ISO 12662, sendo o limite máximo definido em 24 mg/kg.

### *Glicerina Livre e Total*

Altas concentrações de glicerina no biodiesel causam problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (LÔBO et al., 2006). A glicerina é um produto secundário do processo, sendo insolúvel na fase éster e separável por decantação ou centrifugação. Contudo, a glicerina pode estar dissolvida na fase éster na forma de micro gotículas. Ainda, a presença de sais carboxílicos pode aumentar a concentração de glicerina livre no biodiesel devido à possível formação de emulsões (SHARMA et al., 2008 e BONDIOLLI & BELLA, 2005).

A determinação da glicerina livre é realizada através dos métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, pela norma europeia, e o método ASTM D6584, na norma americana. A norma brasileira utiliza ambos os métodos, havendo advertência quanto à necessidade de validação para biodíeseis etílicos produzidos a partir de matérias-primas não previstas nos métodos. Para biodíeseis produzidos a partir de blendas com óleo de mamona, a legislação nacional recomenda o método ABNT NBR 15341. Em todas as normas o teor máximo permitido é de 0,02% massa.

A glicerina combinada inclui as concentrações de monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis. A soma da concentração da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada como glicerina total. O teor de glicerina total na norma brasileira e na norma europeia estabelece um limite máximo de 0,25% massa, enquanto nos Estados Unidos o limite é de 0,24% massa.

#### *Resíduo de Carbono*

Indica a tendência de coque durante a queima. A formação de depósitos nas câmaras de combustão é avaliada com os resíduos de carbono. Além dos sais carboxílicos e dos triglicerídeos residuais, contribuem para os valores de resíduo de carbono a água livre, ácidos graxos livres, resíduo de catalisadores e materiais insaponificáveis provenientes da matéria-prima (KNOTHE et al., 2006). O método de análise adotado pela norma brasileira e norma americana é o ASTM D4530, e na norma europeia é o EN ISO 10370. O limite máximo para este parâmetro é de 500 mg/kg para

a norma ASTM e para a RANP 07/08 e 300 mg/kg dos 10% residuais da amostra para a EN 14214.

### *Teor de Éster*

Empregado na análise de biodiesel para estimar a pureza do produto final e como acompanhamento da reação de transesterificação (MARQUES et al., 2010).

A norma europeia e a norma brasileira analisam o teor de éster pelo método cromatográfico EN ISO 14103 com porcentagem mínima de éster de 96,5% massa. Ainda a norma nacional aconselha o uso do método ABNT NBR 15342 na análise de biodieseis de gordura animal ou de blendas na qual esteja incluso o óleo de mamona.

### *Ponto de Fulgor*

A norma americana ASTM D6751 (método ASTM D93) possui a maior limitação quanto ao ponto de fulgor fixando um valor mínimo de 130 °C. A norma EN 14214 (método EN ISO 3679) estabelece 120 °C e a legislação nacional de 100 °C. A norma brasileira recomenda o método ABNT NBR 14598, ASTM D93 e EN 14214.

### *Metanol e Etanol*

O teor de álcool residual no biodiesel é utilizado como critério de avaliação do processo de purificação do biodiesel. A concentração de metanol determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110, na norma EN 14214 e pela legislação nacional, para determinação tanto de metanol como de etanol. A norma nacional ainda indica o método ABNT NBR 15343, principalmente para análise de biodieseis de blenda com óleo de mamona. Na norma europeia e na nacional o limite máximo de metanol de 0,20% massa. Na norma nacional, no entanto, a determinação de álcool é dispensada no caso de valor de ponto de fulgor superior a 130 °C.

### *Cinzas Sulfatadas*

É utilizado para determinar as cinzas sulfatadas a soma dos metais Ba, Ca, Mg, Na, K e Sn, embora S, P, Cl possam estar presentes de forma combinada. A principal aplicação em biodiesel é determinar as quantidades de sódio e potássio remanescentes do catalisador (KNOTHE et al., 2006).

A norma EN 14214 (método EN ISO 3987) e a norma nacional (ABNT NBR 6294, ASTM D874 e EN ISO 3987) possuem como valor máximo para este parâmetro 200 mg/kg. A ASTM D6751 não prevê as cinzas sulfatadas como parâmetro na análise de qualidade do biodiesel.

#### *Sódio e Potássio*

Apesar de contemplada na especificação de cinzas sulfatadas, a análise de sódio e potássio possui um item específico nas legislações europeia e brasileira (KNOTHE et al., 2006).

A determinação de sódio e potássio em biodiesel é realizada na espectrometria de absorção atômica. A norma europeia e a norma brasileira utilizam o método EN ISO 14108 para o sódio e EN ISO 14109. A norma brasileira também prevê para esse ensaio a aplicação dos métodos ABNT NBR 15553, 15554, 15555 e 15556. O teor máximo permitido nesses padrões de qualidade para a soma das concentrações de sódio e potássio é de 5 mg/kg.

#### *Estabilidade Oxidativa a 110 °C*

O método Rancimat é aceito como padrão nas normas europeia e nacional para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução de 6 h.

#### *Água e Sedimentos*

São determinados na norma americana pelo método ASTM D2709, com o valor máximo permitido de 500 mg/kg. A norma europeia adota o método EN ISO 12937,

fixando a concentração máxima em 500 mg/kg. A norma nacional indica os métodos ASTM D630 e EN 12937, estipulando o limite de 500 mg/kg.

### *Acidez*

É medida na norma européia pelo método EN 14104. Na norma americana o método adotado é o método D 664. A norma brasileira usa os métodos EN 14014 e D 630 e ABNT NBR 14448. O valor máximo permitido para o índice de acidez em todas as normas é de 0,5 mg<sub>KOH</sub>/g.

## **2.9. Purificação do biodiesel**

Após as etapas reacionais e etapas de separação, a fase éster pode conter contaminantes do processo, tais como subprodutos (ácidos graxos, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, sabões, água), catalisadores, produtos secundários (glicerina) e reagentes não reagidos (triacilgliceróis e álcoois) (BERRIOS & SKELTON, 2008 e BANGA & VARSHNEY, 2010). A classificação dos ésteres como biodiesel depende do cumprimento das especificações, o que torna a etapa de purificação essencial ao processo (BERRIOS & SKELTON, 2008), sendo o desempenho do biodiesel dependente da pureza do produto final (BANGA & VARSHNEY, 2010). A presença de altos níveis de impurezas no biodiesel pode originar diversos problemas que são descritos na tabela 5:

**Tabela 5:** Problemas no motor relacionados a contaminantes no biodiesel

<i>Contaminante</i>	<i>Efeito</i>
Ácido Graxo livre	Corrosão e baixa estabilidade a oxidação
Água	Hidrólise (formação de ácidos graxos livres), corrosão e obstrução de filtros
Álcool	Baixos valores de densidade e viscosidade, baixo ponto de flash e corrosão de peças de alumínio e zinco
Glicerídeos	Alta viscosidade, depósitos em injetores e cristalização
Metais (Carboxilatos, Catalisadores)	Depósito em injetores, bloqueio de filtros e enfraquecimento estrutural
Glicerol	Aumento nas emissões de aldeídos e acroleína

Fonte: BERRIOS & SKELTON, 2008.

A purificação da fase éster pode ser efetuada de duas formas, purificação via úmida ou purificação via seca, ou ainda pela junção das duas. A purificação via úmida, utilizando lavagem com água, é o procedimento mais tradicional e largamente aplicado na indústria (BERRIOS & SKELTON, 2008). A purificação via seca utiliza resinas de troca iônica ou silicato de magnésio (BOOCOOCK et al., 2003). São exemplos de resinas de troca iônica as resinas comerciais AMBERLITE BD10 Dry® e a PUROLITE PD206® é um exemplo de silicato comercial é o Magnesol®.

A lavagem com água é um método eficaz devido à alta solubilidade que o glicerol e o álcool possuem em soluções aquosas. Além da água são utilizadas soluções aquosas levemente alcalinas e a lavagem pode ser repetida até que haja a remoção dos contaminantes. As fases éster e aquosa são imiscíveis e podem ser separadas por decantação ou centrifugação, sendo possível o auxílio de peneiras moleculares, sílica e gel. A água residual pode ser eliminada da fase éster com o uso de sulfato de sódio. A lavagem com água possui inconvenientes tais como aumento no tempo de produção (BERRIOS & SKELTON, 2008). Ainda, é gerado um grande aporte de efluentes líquidos, podendo ocorrer uma significativa perda de produto por retenção na fase

aquosa, sendo possível a formação de emulsões devido a ocasional presença de surfactantes (mono e diacilgliceróis e sabões) (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001). A lavagem convencional pode ser substituída pela purificação com adsorventes ou resinas de troca iônica e a utilização de uma via seca para purificação do biodiesel reduz os problemas anteriormente citados com a lavagem utilizando água (LEUNG *et al.*, 2010). As resinas de troca iônica removem de forma eficaz grande parcela dos contaminantes da fase éster (BANGA & VARSHNEY, 2010).

A tabela 6 resume os possíveis procedimentos de purificação e ressalta suas qualidades, assim como seus inconvenientes.

**Tabela 6:** Métodos de purificação do biodiesel

<i>Material Utilizado</i>	<i>Função</i>	<i>Vantagem</i>	<i>Desvantagem</i>
Água destilada quente	Prevenção de precipitação de ésteres ácidos graxos saturados e retardo na formação de emulsão	Eficaz na remoção de contaminantes	Aumento nos custos e tempo de produção
Solução levemente alcalina	Eliminação de resíduos de cálcio e magnésio		
Resina trocadora de íon	Diminuição dos níveis de glicerol e remoção de sabões	Ausência de água	Custos de compra
Silicato de magnésio em pó			

Fonte: BERRIOS & SKELTON, 2008.

A recuperação da resina deve ocorrer de forma controlada, sendo necessária para um leito de resina de 2 m<sup>3</sup> a recuperação após cada passagem de 700 m<sup>3</sup> de éster contaminado (BANGA & VARSHNEY, 2010).

## **2.10. Propriedades do biodiesel produzido a partir de blendas**

Algumas das propriedades relevantes no biodiesel estão diretamente ligadas a composição química da fonte oleaginosa. Dessa forma é possível antecipar os valores de algumas propriedades dos ésteres produzidos a partir de uma fonte oleaginosa específica, relacionando com natureza química da matéria-prima oleaginosa (KNOTHE, 2005).

Albuquerque e colaboradores (2009) avaliaram as propriedades de diferentes ésteres metílicos produzidos a partir de oleaginosas. Em seu estudo avaliaram as propriedades de ésteres de uma única oleaginosa e da mistura binária de oleaginosos. Os óleos utilizados foram mamona, soja, algodão e canola e as misturas binárias foram estudadas na faixa de 20 a 80% vol. sendo analisadas a viscosidade, a densidade e o índice de iodo. Estes valores para as misturas de mamona com outras oleaginosas são mostrados na tabela 7:

**Tabela 7:** Viscosidade, densidade e índice de iodo para diferentes blendas

<i>Tipo de blenda</i>	<i>Mamona</i> % massa	$\mu$ a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	$\rho$ a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	<i>I</i> (cg/g)
Mamona:Soja	0,00	<b>4,10</b>	<b>0,88</b>	124,6
	0,21	<b>5,00</b>	<b>0,89</b>	<b>116,5</b>
	0,41	6,10	<b>0,90</b>	<b>108,4</b>
	0,61	7,70	<b>0,90</b>	<b>107,6</b>
	0,81	10,30	0,91	<b>93,3</b>
	1,00	13,50	0,92	<b>85,2</b>
Mamona:Canola	0,00	<b>4,60</b>	<b>0,88</b>	<b>107,5</b>
	0,20	<b>6,40</b>	<b>0,90</b>	<b>100,0</b>
	0,40	6,40	<b>0,90</b>	<b>97,7</b>
	0,60	8,10	0,91	<b>94,4</b>
	0,80	10,30	0,91	<b>91,5</b>
	1,00	13,50	0,92	<b>85,2</b>
Mamona:Algodão	0,00	<b>4,60</b>	<b>0,88</b>	<b>89,9</b>
	0,20	<b>5,00</b>	<b>0,89</b>	<b>88,4</b>
	0,40	6,10	<b>0,90</b>	<b>89,8</b>
	0,60	7,90	0,91	<b>60,6</b>
	0,80	10,00	0,91	<b>87,0</b>
	1,00	13,50	0,92	<b>85,2</b>
Limites da legislação		3 – 6 <sup>a</sup>	0,85 – 0,9 <sup>a</sup>	120 <sup>b</sup>

a: Legislação nacional, b: Legislação europeia

Valores negritados atendem a legislação

Fonte: ALBUQUERQUE *et al.*, 2009.

Barbosa e colaboradores (2010) estudaram a transesterificação de blenda de óleo de soja e óleo de mamona nas proporções mássicas de 15:85, 25:75, 50:50 e 75:25 (óleo de mamona:óleo de soja) com etanol e hidróxido de potássio. As conclusões desse estudo demonstraram que quanto maior a proporção mássica de óleo de mamona menor era o rendimento da conversão (o resultado foi semelhante em todos os tempos). Além disso, o estudo demonstrou que não houve preferéncia em nenhum óleo. A tabela 8 mostra a porcentagem de mamona relacionada com a viscosidade e a densidade da blenda, além da quantidade de mamona do produto final.

**Tabela 8:** Viscosidade e densidade de blendas mamona:soja

<i>Mamona</i> %massa	<i>Mamona</i> %massa (biodiesel)	<i>Rendimento</i>	$\mu$ a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	$\rho$ a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )
1,00	1,00	30	19,7	0,925
0,75	0,74	50	13,7	0,918
0,50	0,51	60	9,9	0,910
0,25	0,26	82	7,2	0,903
0,15	0,15	88	<b>6,0</b>	<b>0,891</b>
0,00	0,00	96	<b>4,9</b>	<b>0,880</b>
Limites da legislação		3 – 6 <sup>a</sup>	0,85 – 0,9 <sup>a</sup>	

a: Legislação nacional

Valores negritados atendem a legislação

Fonte: BARBOSA *et al.*, 2009.

Meneghetti e colaboradores (2007) estudaram duas blendas, de óleo de mamona:óleo de soja e óleo de mamona:óleo de algodão. Assim como Barbosa e colaboradores (2010) foi constatado que não houve preferencia durante a transesterificação. A tabela 9 mostra os resultados do processo:

**Tabela 9:** Rendimento do processo com blendas mamona:soja

<i>Tipo de blenda</i>	<i>Mamona</i> %massa	<i>Mamona</i> %massa (biodiesel)	<i>Rendimento</i>
Mamona:Soja	1,00	1,00	0,81
	0,75	0,72	0,87
	0,50	0,47	0,85
	0,25	0,24	0,83
	0,00	0,00	0,87
Mamona:Algodão	1,00	1,00	0,81
	0,75	0,75	0,85
	0,50	0,51	0,86
	0,25	0,27	0,80
	0,00	0,00	0,77

Fonte: MENEGHETTI *et al.*, 2007.

### 2.11. Regras de misturas

Através da aplicação das regras de misturas é possível planejar blendas de biodieseis visando o atendimento de determinada especificação, sem a necessidade de empregar métodos experimentais (ALLEN *et al.*, 1999).

As regras de mistura pode seguir uma média ponderada (KAY, 1936 e ANAND *et al.*, 2010):

$$P = p_i \cdot x_i + p_j \cdot x_j \quad \text{Equação 1}$$

Assim como a forma equivalente:

$$P = p_i \cdot x_i + p_j \cdot (1 - x_i) = (p_i - p_j) \cdot x_i + p_j \quad \text{Equação 2}$$

De acordo com Pratas e colaboradores (2011) e Janarthanan e Clements (1996) a utilização desta equação pode ser aplicada para a densidade e o índice de iodo.

Dependendo da propriedade, ainda é possível utilizar uma média logarítmica ponderada (AZIAN *et al.*, 2001):

$$P = x_i \cdot \ln p_i + x_j \cdot \ln p_j \quad \text{Equação 3}$$

A aplicação desta regra pode ser utilizada para a predição da viscosidade de blendas de biodieseis (AZIAN *et al.*, 2001).

### 2.12. Planta piloto

Plantas em pequenas escalas são empregadas por dois motivos. O primeiro é quando são realizados estudos de uma planta existente, sendo a pequena escala uma reprodução. Nesse caso o equipamento de pequena escala é denominado modelo e possui como principal função exibir os efeitos de mudança na forma ou condições operacionais, de forma mais simples e econômica do que em experimentos em uma escala maior. O segundo propósito é como etapa inicial para a produção em escalas maiores, que ainda não foram construídas. Nesse aspecto o equipamento em pequena escala é chamado de planta piloto e a principal função é gerar dados para uma escala

maior, ou ainda quando se faz necessária a produção de pequenas quantidades de um novo produto para teste (JOHNSTONE & THRING, 1957).

Canakci e Van Gerpen (2001) estudaram a produção de biodiesel aplicando duas etapas, um pré-tratamento catalisado por ácido, visando a conversão dos ácidos graxos a ésteres, e a transesterificação catalisada por bases, objetivando a conversão dos triacilgliceróis a ésteres em três casos distintos, com óleo de soja, graxa amarela e graxa marrom. Em um estudo prévio (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001) foi definido que após o pré-tratamento o nível de ácidos graxos presentes na matéria prima foi inferior a  $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  o que possibilitou que essas matérias-primas fossem convertidas a biodiesel aplicando um processo catalisado por base.

A planta piloto utilizada por Canakci e Van Gerpen, projetada tanto para operar com óleos refinados quanto para com materiais com alto índice de acidez é formada de duas unidades distintas, uma unidade de pré-tratamento para redução de ácidos graxos e uma unidade de transesterificação. A unidade de pré-tratamento da planta piloto era composta por um tanque de armazenamento dotado de agitação e aquecimento (1900 litros) para armazenamento da matéria-prima com alto índice de acidez, um tanque de aço inoxidável (34 litros) utilizado para a etapa de pré-tratamento, um primeiro tanque de decantação (454 litros) empregado para separação do metanol e água da matéria-prima, um tanque de armazenamento (208 litros) utilizado para armazenagem da mistura metanol/água e um segundo tanque de decantação (378 litros). A unidade de transesterificação era constituída por um tanque de armazenamento de óleo de soja (1900 litros), um reator de 265 litros para reação de transesterificação, um tanque de armazenamento de metanol de 208 litros, um decantador de 492 litros, além de três tanques de armazenamento (biodiesel de soja (9545 litros), biodiesel de materiais primas com alta acidez (680 litros) e glicerina (208 litros)).

O 1º caso estudado produziu biodiesel a partir de óleo de soja (em uma etapa) utilizando 181,2 kg de óleo de soja com razão molar de metanol para triacilglicerol de 6:1, e 1% de hidróxido de potássio. Como os níveis não atingiram as especificações do biodiesel, o material foi novamente reagido, com a razão molar de metanol para triacilglicerol de 3:1 e 0,1% de catalisador em relação a massa inicial de óleo. Após o término da reação a conversão atingida foi de 94,6%, no primeiro experimento, e 94,7%, no segundo experimento. O terceiro experimento utilizou óleo de soja que alem

de degomado, era refinado, branqueado e desodorizado. O rendimento final foi de 97,2%. O quarto experimento utilizou óleo de soja e foi conduzida com a solução de metanol (6 para 1 em relação ao triacilglicerol) e hidróxido de potássio (1% em relação a massa de óleo) dividido em duas frações (3/4 do volume na primeira etapa e 1/4 do volume na segunda etapa). A primeira realizada por 4 horas e a segunda etapa realizada por 3 horas. O rendimento do quarto experimento foi de 94,8%.

O 2º caso estudado utilizou como matéria prima com alto índice de acidez a graxa amarela, com índice de acidez de 18,3 mg<sub>KOH</sub>/g, com o primeiro pré-tratamento consistindo de 5% de ácido sulfúrico e 20:1 de metanol para ácido graxo, a uma temperatura entre 55 e 60°C, sendo logo após o material transferido ao primeiro tanque decantador (4,26 mg<sub>KOH</sub>/g). O segundo pré-tratamento foi realizado com 5% de ácido sulfúrico e 40:1 de metanol para ácido graxo (1 hora entre 55 e 60°C). Ao final da segunda etapa o índice de acidez foi inferior a 0,85 mg<sub>KOH</sub>/g. Como a quantidade de água formada foi extremamente baixa o material foi enviado a transesterificação. A transesterificação foi conduzida por 8 horas (0,82% de NaOCH<sub>3</sub> e razão molar de 6:1). Após a reação de transesterificação o material foi enviado a um decantador, porém a separação das fases ocorreu apenas com a adição de água. O material foi lavado quatro vezes com água morna em um volume de 50% da fase éster. Após a última lavagem três fases foram formadas, sendo a fase éster lavada mais duas vezes. O rendimento dessa etapa foi de 90,2%.

O 3º caso estudo a produção de biodiesel a partir de graxa marrom (79,2 mg<sub>KOH</sub>/g). O pré-tratamento utilizou 10% de ácido sulfúrico e 20:1 de metanol em relação aos ácidos graxos durante 1 hora a 55-60°C (ao final o índice de acidez foi reduzido a 6,96 mg<sub>KOH</sub>/g). Na segunda etapa foram utilizados 10% de ácido sulfúrico e 20:1 de metanol em relação aos ácidos graxos e a reação ocorreu durante 1 hora (temperatura entre 55 e 60°C), sendo no final da reação o índice de acidez de 1,54 mg<sub>KOH</sub>/g. Como a quantidade de água formada foi extremamente baixa o material foi enviado a transesterificação. A reação de transesterificação foi realizada com 6:1 de metanol em relação ao triacilglicerol e 1% de NaOCH<sub>3</sub> (com adição de 0,21% de NaOCH<sub>3</sub>). A reação foi mantida por 8 horas, sendo no final o conteúdo reacional enviado ao decantador. A separação, assim como no caso da graxa amarela, ocorreu após a adição de água. O biodiesel foi lavado por 6 vezes com água a 60°C (50% do

volume). Os resultados de rendimento foram de 63,8% para o primeiro experimento e 73,9% para o segundo experimento.

Bouaid e colaboradores (2005) produziram biodiesel em escala piloto a partir da *Brassica carinata* (índice de acidez de 0,833 mg<sub>KOH</sub>/g) como matéria-prima com metanol (razão molar de metanol para triacilglicerol de 6:1) e hidróxido de potássio (1,5% em relação a massa de óleo) como catalisador. A planta era formada por um tanque cônico (1000 kg) para armazenagem do óleo, um tanque reator de mistura completa (200 L) para reação de transesterificação, um decantador (400 L) voltado para a separação das fases biodiesel e glicerol, um evaporador flash destinado a recuperação do metanol, uma centrifuga e uma desumidificadora (destinadas a purificação do biodiesel) e uma unidade de purificação de glicerina. A produção de biodiesel foi realizada a partir de 100 litros de *Brassica carinata*, com o óleo transferido ao CSTR, sendo adicionados em seguida o metanol e o hidróxido de potássio. A reação foi conduzida por 60 minutos a temperatura de 25°C sendo o conteúdo transferido ao decantador, onde sob agitação, temperatura e pressões controladas, após 120 minutos as fases são separadas. Após a separação, o excesso de álcool em cada fase é recuperado com o uso de um evaporador flash. A glicerina é enviada a etapa de purificação, sendo a fase éster enviada a lavagem, utilizando água em duas vezes o volume da fase biodiesel, sendo após a lavagem o biodiesel desumidificado e enviado ao armazenamento. O processo de biodiesel utilizado por Bouaid e colaboradores a partir do óleo de *Brassica carinata* obteve rendimento de 98%, com índice de acidez final de 0,06 mg<sub>KOH</sub>/g.

Kywe e Oo (2008) estudaram a produção de biodiesel em planta piloto (30 gal/dia) a partir de óleo de jatropha. A unidade piloto era formada de um tanque de aço destinado a transesterificação, um tanque de preparação de alcóxido, um decantador, um tanque de lavagem e um tanque de filtração. A reação de transesterificação do óleo de jatropha (16,16 para a transesterificação metílica e 10,46 mg<sub>KOH</sub>/g para a transesterificação etílica) principal foi conduzida em um tanque de aço inoxidável de 45 galões dotado de agitação, sendo a solução de alcóxido adicionada. Após o término da reação, o conteúdo foi enviado a um tanque de separação, onde permaneceu durante 12 horas para a efetiva separação das fases. Após a separação o biodiesel foi purificado primeiramente com adição de ácido fosfórico, depois lavagem com água e filtração em tanque de areia sendo após a filtração o biodiesel enviado ao armazenamento. O biodiesel produzido a partir de óleo jatropha obteve rendimento de 92% com a

transesterificação metílica e 90% com a transesterificação etílica. O índice de acidez para a transesterificação metílica foi de 1,0 mg<sub>KOH</sub>/g e na transesterificação etílica de 1,1 mg<sub>KOH</sub>/g.

Cunha e colaboradores (2009) produziram biodiesel em escala piloto a partir de sebo bovino (com índice de acidez entre 1,2 e 1,8 mg<sub>KOH</sub>/g) com metanol e hidróxido de potássio. A capacidade de produção da planta era de 800 kg/dia. 800 kg de sebo bovino (previamente fundido) foram transferidos ao reator principal, sendo adicionados o metanol (razão de 6:1) e 1,5% de hidróxido de potássio (massa de óleo). A reação foi conduzida a 65°C, durante 180 minutos sob agitação. Após o término da reação, o material foi mantido por repouso por 24 horas para a separação das fases, e a camada de biodiesel foi lavada com 180 litros de água acidificada. Após a separação da água o biodiesel é aquecido a 105°C durante 3º minutos sendo o conteúdo filtrado e enviado a armazenagem. A média do rendimento (cinco experimentos) foi de 99,04% e a média do índice de acidez foi de 0,64 mg<sub>KOH</sub>/g.

### **3. Objetivos e justificativas**

#### **3.1. Objetivo geral**

O objetivo deste estudo foi a produção de biodiesel em planta piloto (200 L) utilizando a transesterificação etélica de blendas de óleo de mamona e óleo de arroz aplicando catálise homogênea básica.

#### Objetivos específicos

- Determinar matematicamente a proporção ideal de óleo de mamona e óleo de arroz na blenda que cumpra as especificações técnicas da ANP.
- Determinar matematicamente a proporção ideal de óleo de mamona e óleo de arroz na blenda que corrija critérios de processo.
- Produzir biodiesel de óleo de mamona obtido a partir de sementes da agricultura familiar em escala piloto.
- Comparar diferentes métodos de produção de biodiesel objetivando a proposta de um processo eficiente no uso de óleo de mamona, tanto na escala laboratorial quanto na escala piloto.
- Estudar diferentes etapas de purificação em escala laboratorial objetivando a maior redução de contaminantes no processo.
- Avaliar o biodiesel produzido de acordo com a legislação vigente.

#### **3.2. Justificativa**

Com o crescimento do interesse sobre alternativas técnicas para solucionar problemas ambientais e sociais, paralelamente a interesses institucionais, sociais e acadêmicos, diversas propostas para o desenvolvimento sustentável são atualmente estudadas. Nesse contexto, através do projeto *Unidade Demonstrativa para a Produção de Biodiesel de Mamona no Extremo Sul do Rio Grande do Sul – BIOSUL-RS*, estudos sobre a produção em escala piloto de substituintes renováveis aos combustíveis fósseis serão realizados, analisando aspectos técnicos ligados à produção no processo de transesterificação.

## **4. Material e métodos**

### **4.1. Material**

Os experimentos, nas escalas de bancada e piloto, foram desenvolvidos com óleo de mamona e óleo de arroz. O óleo de mamona foi extraído de sementes de mamona das safras de 2008/2009 na *Unidade Demonstrativa para a Produção de Biodiesel de Mamona no Extremo Sul do Rio Grande do Sul – BIOSUL-RS*. O óleo de arroz foi adquirido da empresa *IRGOVEL – Indústria Riograndense de Óleos Vegetais LTDA* (Pelotas, RS).

Em escala laboratorial, o etanol utilizado foi adquirido da *Synth* (São Paulo, SP) (P.A., 1 L). Na escala piloto, o etanol empregado foi obtido da *Synth* em embalagens de 20 litros.

Os demais reagentes (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido sulfúrico, éter, hexano, etc.) utilizados tanto na escala laboratorial quanto na escala piloto eram da marca *Synth* em padrão analítico.

### **4.2. Caracterização dos óleos de mamona e arroz**

Os óleos de mamona e arroz foram caracterizados com metodologias clássicas em oleoquímica e métodos instrumentais. Foram determinados o índice de acidez, o índice da saponificação, ambos de acordo com metodologias propostas por Moreto e Fett (1998), e o perfil graxo, de acordo com metodologia AOCS Ca 5a-40.

#### **4.2.1. Determinação do índice de acidez (IA) dos óleos**

O índice de acidez apresentado pelos óleos de mamona e arroz foi obtido pesando-se 2 gramas de óleo em um erlenmeyer, sendo adicionados 25 ml de solução neutra de éter/etanol (2:1). O conteúdo foi agitado e titulado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N (MORETO & FETT, 1998). O índice de acidez foi calculado pela equação 4:

$$IA = V \cdot f \cdot 5,61/P \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $V$  é o volume gasto de solução de hidróxido de sódio na titulação,  $f$  é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio e  $P$  é o número de gramas do óleo.

#### 4.2.2. Determinação do índice de saponificação (IS) dos óleos

O índice de saponificação dos óleos de mamona e arroz foi determinado pesando-se aproximadamente 2 gramas de óleo em um balão de fundo redondo, de volume 250 ml, sendo adicionados 20 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%<sub>m/v</sub>. Em seguida, o balão foi adaptado a um sistema de aquecimento termostaticado acoplado a um condensador de refluxo. O conteúdo reacional foi aquecido à ebulição (80°C) durante 30 minutos. Após resfriado, o conteúdo do balão foi titulado com ácido clorídrico 0,5 N. O branco do índice de saponificação foi realizado de maneira análoga ao índice de saponificação com exceção da adição do óleo (MORETO & FETT, 1998). O índice de saponificação de *Koettstorfer* ou simplesmente índice de saponificação foi calculado pela equação 5:

$$IS = (V_{1^{\text{a}}Tit.} - v_{2^{\text{a}}Tit.}) \cdot f \cdot 28/P \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $V_{1^{\text{a}}Tit.}$  é o volume de ácido clorídrico utilizado na primeira titulação,  $v_{2^{\text{a}}Tit.}$  é o volume de ácido clorídrico utilizado na segunda titulação (branco da amostra),  $f$  é o fator do ácido clorídrico e  $P$  é a quantidade de óleo, em gramas.

#### 4.2.3. Perfil graxo dos óleos de mamona e arroz

Os ácidos graxos dos óleos de arroz e mamona foram determinados pelo método AOCS Ca 5a-40. A análise foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC-FID), coluna capilar de 30 m com diâmetro de 0,25 mm RTX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1ml/min. A temperatura da coluna com injetor foi de 200°C e do injetor e detector de 250°C e 260°C, respectivamente. A amostra foi diluída em hexano e injetada no modo split/splitless (1:10). A identificação foi feita pela comparação do tempo de retenção com os padrões de ésteres e quantificados por normalização da área.

### 4.3. Massa molar média do triacilglicerol dos óleos de mamona e arroz

A massa molar média do triacilglicerol dos óleos de mamona e arroz foi calculada utilizando o índice de saponificação e utilizando o perfil graxo.

A determinação da massa molar média do triacilglicerol utilizando o índice de saponificação (SWERN, 1982) é calculada pela equação 6:

$$MM_{TAG} = 168312/IS \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $MM_{TAG}$  é a massa molar do triacilglicerol.

Por sua vez, a determinação da massa molar média do triacilglicerol utilizando o perfil graxo (ANAND *et al.*, 2010) é calculada pela equação 7:

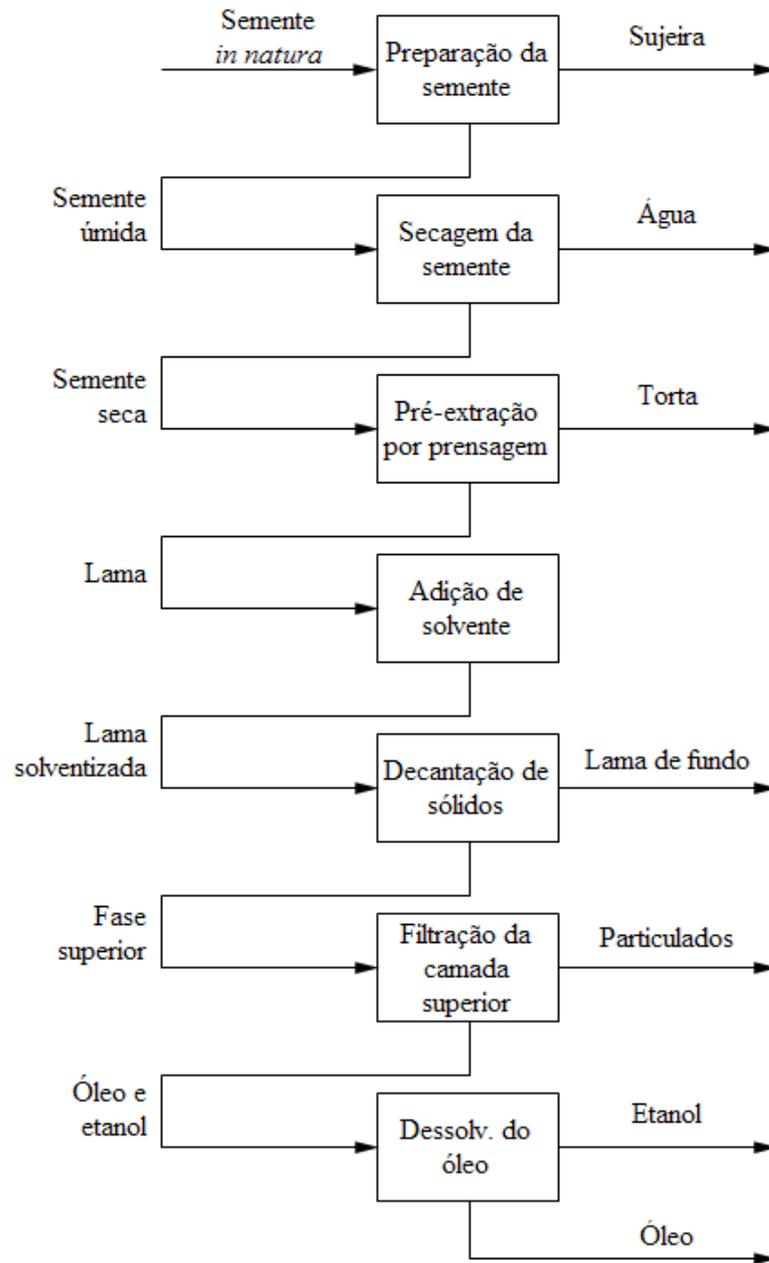
$$MM_{TAG} = 3 \cdot \sum(x_i \cdot MM_i) + 38,048 \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $x_i$  é a fração molar de cada ácido graxo presente no óleo e  $MM_i$  é a massa molar do ácido graxo presente na mistura.

### 4.4. Extração de óleo de mamona em escala piloto

O óleo de mamona foi extraído em escala piloto na Usina Piloto do projeto BIOSUL, a partir das sementes das safras de 2008 e 2009 com a aplicação de uma metodologia adaptada da proposta por Ward (1976).

A metodologia adaptada utilizou a Extratora de Óleo RT 60 II como etapa pré-extração à extração por solvente. As etapas do processo de extração de óleo de mamona em escala piloto foram a preparação da semente, secagem da semente, pré-extração por prensagem, adição de solvente, decantação de sólidos, filtração da camada superior e dessolventização do óleo. O fluxograma resumo do processo de extração é mostrado na Figura 10.



**Figura 10:** Fluxograma-resumo do processo de extração

A etapa de preparação da semente foi realizada antecipadamente, sendo a única etapa que não foi conduzida nas instalações da Usina Piloto do Projeto BIOSUL.

A secagem da semente de mamona foi realizada em uma Secadora Mistura Rotativa SMR 610, com capacidade efetiva de alimentação de 30 kg/batelada, dotada de aquecimento elétrico. As sementes de mamona eram alimentadas à secadora no peso máximo permitido por batelada, sendo definido como valor alvo de temperatura (*set point*) ao sistema de aquecimento a temperatura de 130°C (2°C). Após o sistema atingir o set point a operação de aquecimento foi sustentada por 60 minutos. No final da etapa de secagem as sementes foram pesadas e enviadas a etapa de prensagem.

A pré-extração por prensagem das sementes de mamona foi realizada em uma Extratora de Óleo ERT 60 II, com capacidade nominal de alimentação de 50 kg/h. As sementes foram alimentadas a extratora em quantidades de 10 kg com a extração separando em duas correntes, uma principal com alto teor de óleo (lama) e uma secundária com baixo teor de óleo (torta). Ambas as correntes foram pesadas no final do processo de prensagem, sendo a lama enviada a etapa de adição de solvente e a torta enviada ao armazenamento.

A etapa de adição de solvente consistiu na adição de etanol a lama. A adição foi realizada em tanques de polipropileno (40 L) seguindo a proporção volumétrica de etanol para lama de 1:3. Após mistura, provida por impelidores, o conteúdo dos tanques permaneceu 24 horas em processo de decantação. No término desse período as camadas foram separadas e pesadas. A camada superior foi enviada a filtração e a camada inferior foi enviada ao armazenamento. A camada superior foi filtrada em um filtro do tipo bag (porosidade 10 µm). O conteúdo filtrado (óleo de mamona e solvente) foi pesado e enviado a etapa de dessolventização. Os particulados retidos no filtro são pesados e enviados ao armazenamento.

O óleo de mamona e o etanol são bombeados a um Reator Batelada 200 L. O reator é ligado no modo de operação a vácuo é o set point de aquecimento é definido acima do ponto de bolha do álcool (80°C) com agitação de 100 RPM. O prosseguimento da recuperação de solvente é acompanhado pela diminuição na massa de material. Após a massa estabilizar a operação é mantida por 30 minutos objetivando uma remoção completa de etanol. Após o termino da etapa o etanol recuperado e o óleo de mamona são pesados e enviados ao armazenamento.

#### **4.5. Métodos experimentais para produção de biodiesel**

Algumas especificações técnicas da legislação nacional não são alcançadas por biodiéseis produzidos unicamente por óleo de mamona, sendo uma alternativa a blendagem com outros óleos ou gorduras, de forma a corrigir essas especificações. Outro inconveniente para a produção de biodiesel é o elevado índice de acidez que óleos brutos (não purificados) possuem, dificultando a realização da reação de transesterificação com catálise homogênea básica.

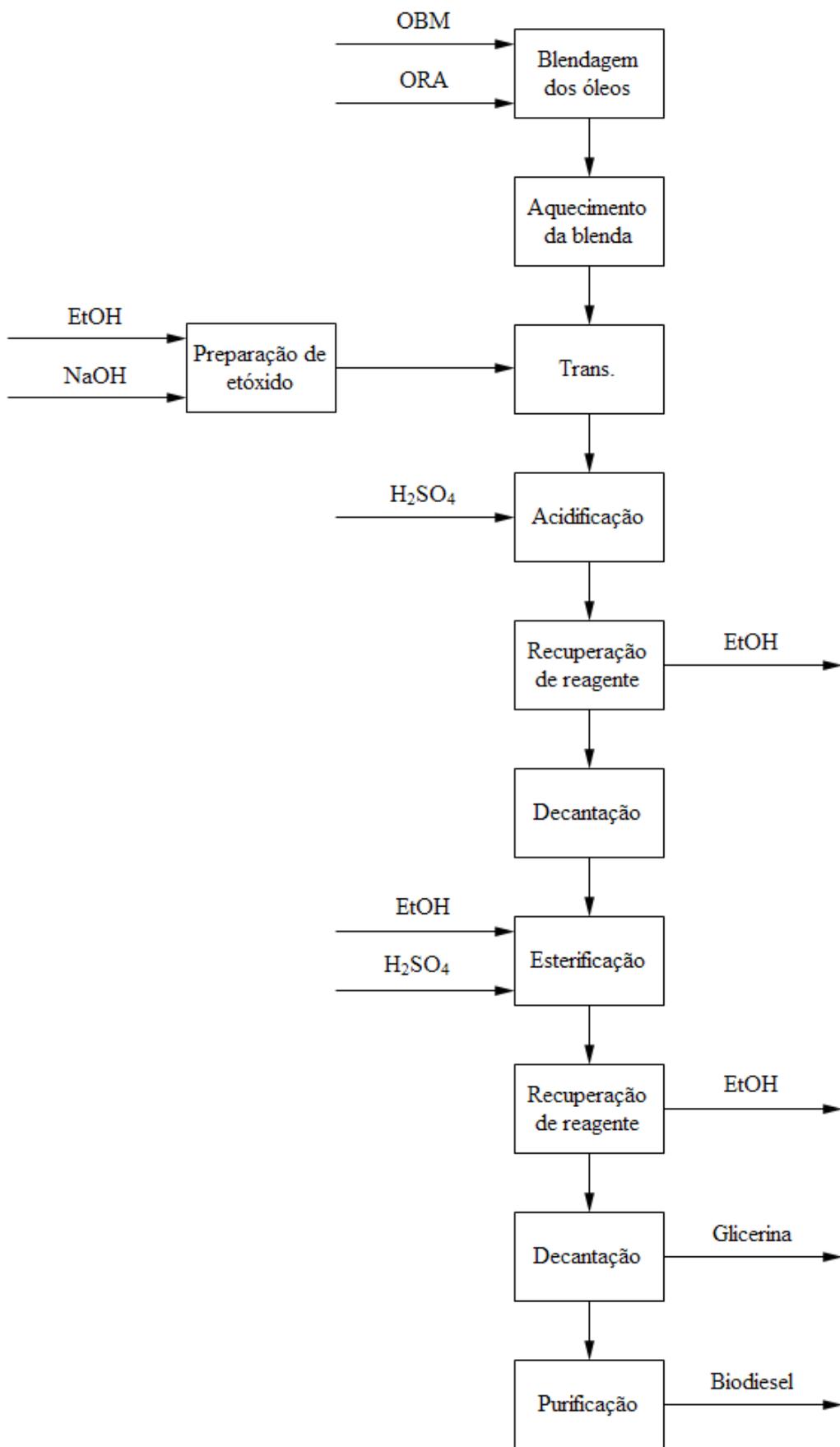
Objetivando tanto atender às correções das especificações técnicas, quanto a redução da acidez inicial da blenda anterior a transesterificação, a produção de biodiesel foi estudada em dois processos distintos, nas escalas de bancada e piloto.

*Processo A – Transesterificação direta da blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz.*

*Processo B – Esterificação antecipada do óleo bruto de mamona seguida da transesterificação da blenda de óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz.*

##### **4.5.1. Síntese de biodiesel em escala de bancada - Processo A**

Na escala de bancada a produção de ésteres a partir da transesterificação direta da blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz consistiu nas seguintes etapas: blendagem do óleo bruto de mamona e do óleo de arroz (blenda OBM:ORA), preparação e adição do etóxido e do etanol à blenda OBM:ORA, transesterificação da blenda OBM:ORA, acidificação da biodiesel OBM:ORA, recuperação do álcool em excesso pós-transesterificação, decantação pós-transesterificação e separação da camada superior (biodiesel OBM:ORA), adição do catalisador ácido e etanol ao biodiesel OBM:ORA, esterificação do biodiesel OBM:ORA, recuperação do álcool em excesso pós-esterificação, decantação pós-esterificação, separação da camada superior (biodiesel OBM:ORA) e purificação do biodiesel OBM:ORA. O fluxograma resumo do processo é demonstrado na figura 11:



**Figura 11:** Fluxograma de síntese de biodiesel em escala laboratorial (Pro. A)

O escopo do processo A é formado por três reações químicas de interesse, a reação de transesterificação da blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz, a reação de quebra dos sabões formados durante a transesterificação e a esterificação dos ácidos graxos resultantes da quebra de sabões.

Como passo inicial para o aumento no tamanho da escala, os parâmetros reacionais das três reações foram estudados em escala de bancada e as melhores condições objetivando os maiores rendimentos foram utilizadas em escala piloto.

#### *4.5.1.1. Reação de transesterificação da blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA)*

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, de 100 ml, adicionou-se 50 gramas de blenda óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA). O balão foi inserido em um sistema de aquecimento termostaticado e acoplado a um condensador de refluxo, sendo a blenda mantida sob agitação magnética. Após o sistema atingir a temperatura de 75°C, o etóxido foi adicionado ao balão e com o sistema retornando à temperatura de 75°C o tempo reacional foi medido. No fim da reação o balão foi pesado, sendo o etanol recuperado e o balão novamente pesado.

A solução do catalisador foi preparada previamente pela reação de etanol e hidróxido de sódio, variando primeiramente as razões molares de etanol para triacilglicerol de 4,5:1, 6:1 e 9:1 (mantendo-se constante a concentração de 1% de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo) e posteriormente as quantidades de hidróxido de sódio, nas concentrações de 0,5, 1 e 1,5% em relação à massa de óleo (conservando-se constante a razão molar de etanol para triacilglicerol de 6:1). As reações foram conduzidas durante 60 minutos.

As reações ainda foram desenvolvidas variando o tempo em 30, 60 e 90 minutos, sendo mantida constante a razão molar de etanol para triacilglicerol de 6:1 e a concentração de 1% de hidróxido de sódio em relação a massa de óleo. Nessa etapa foram estudadas a variação da razão molar de etanol para triacilglicerol, da quantidade de catalisador e do tempo reacional.

#### 4.5.1.2. Reação de neutralização do catalisador e quebra de sabões

Após o término da reação de transesterificação (75°C, razão etanol:TAG de 6:1, 1% NaOH), foi adicionado ácido sulfúrico *in situ*, estequiométrico com a quantidade de hidróxido de sódio. A reação foi conduzida a 75 °C sob agitação e com condensador de refluxo, variando o tempo reacional em 30, 60 e 120 minutos, de acordo com o proposto por D'Oca *et al.*, 2011, sendo o conteúdo filtrado e pesado. Nessa etapa foi verificada a variação do tempo reacional.

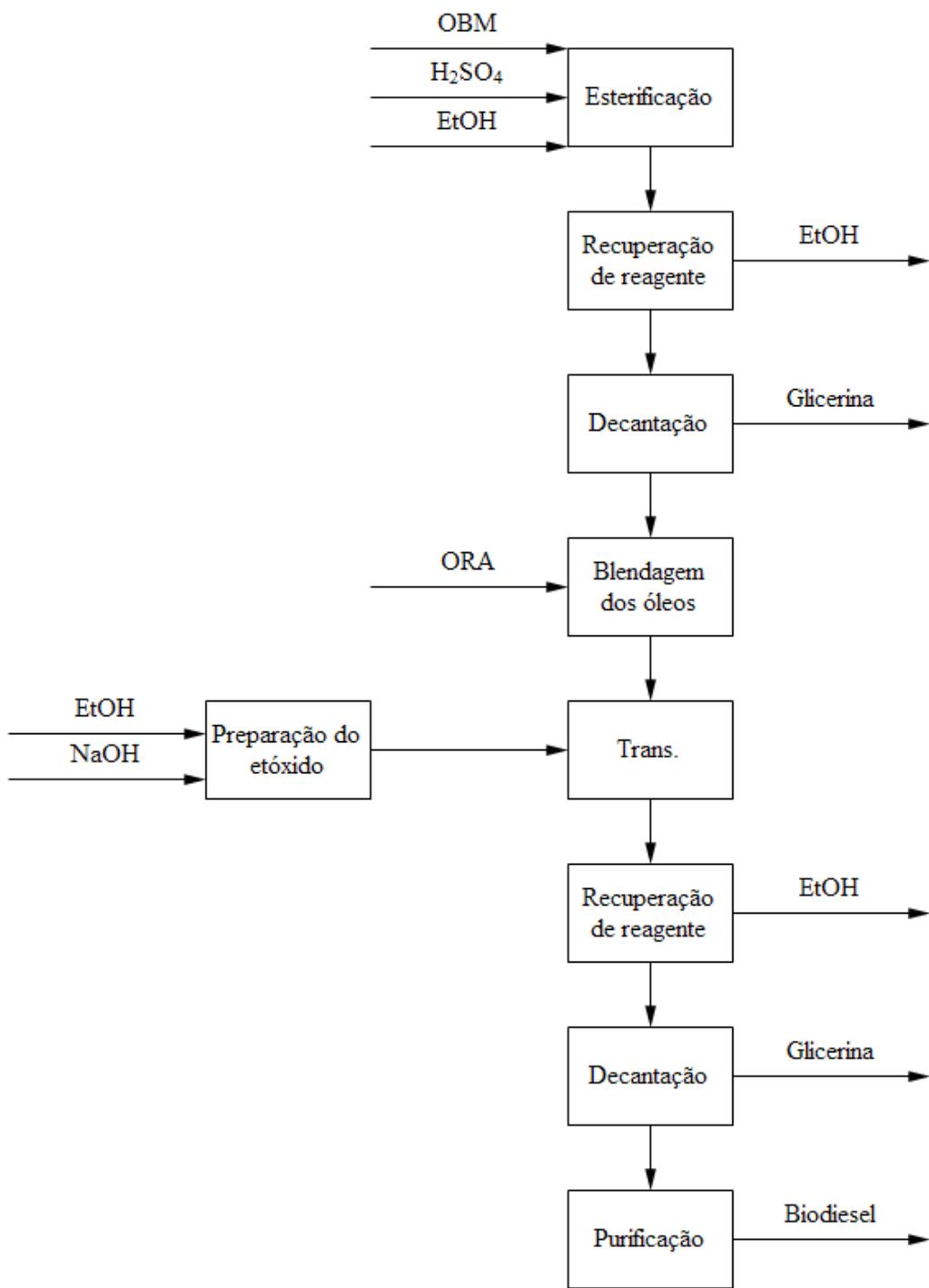
#### 4.5.1.3. Esterificação dos ácidos graxos resultantes da quebra de sabões

Em um balão foram adicionadas 50 gramas de blenda transesterificada e acidificada. O balão foi aquecido em um sistema termostatizado e acoplado a um condensador de refluxo. Após o sistema atingir 75°C foram adicionados ao balão o ácido sulfúrico (10% em relação à massa de ácido graxo livre) e o etanol (nas razões de etanol para ácido graxo de 20:1, 40:1 e 60:1). A reação de esterificação foi conduzida durante 30, 60, 90 e 120 minutos. Após o término da reação o etanol usado em excesso foi recuperado e o índice de acidez final foi medido. Nessa etapa foram avaliados a razão molar de ácido graxo livre para etanol e o tempo reacional.

### 4.5.2. Síntese de biodiesel em escala de bancada - Processo B

A produção de ésteres a partir da esterificação do óleo bruto de mamona seguida da transesterificação da blenda de óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz em escala de bancada compreendeu as seguintes etapas: adição do catalisador ácido e etanol ao óleo bruto de mamona, esterificação do óleo bruto de mamona, recuperação do álcool em excesso pós-esterificação, decantação pós-esterificação e separação da camada superior (óleo esterificado de mamona), blendagem do óleo de mamona esterificado com o óleo refinado de arroz (blenda OEM:ORA), preparação e adição do etóxido e do etanol à blenda OEM:ORA, transesterificação da blenda OEM:ORA, recuperação de álcool em excesso pós-transesterificação, decantação pós-transesterificação, separação da camada superior (biodiesel OEM:ORA) e purificação

do biodiesel OEM:ORA. O fluxograma resumo do processo B é demonstrado na Figura 12:



**Figura 12:** Fluxograma de síntese de biodiesel em escala laboratorial (Pro. B)

O processo B possui duas reações químicas de interesse, a reação de esterificação do óleo bruto de mamona e a transesterificação da blenda de óleo esterificado de mamona/óleo refinado de arroz.

Como primeiro passo para o aumento no tamanho da escala, os parâmetros reacionais das duas reações foram estudados em escala laboratorial e as melhores condições objetivando os maiores rendimentos foram utilizadas em escala piloto.

#### *4.5.2.1. Reação de esterificação do óleo bruto de mamona*

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 100 ml foram adicionados 50 gramas de óleo bruto de mamona. O balão sob agitação magnética foi aquecido em um sistema de termostato, sendo o balão acoplado a um condensador de refluxo. Após o sistema atingir 75°C, foram adicionados o ácido sulfúrico (10% em relação a massa de ácido graxo livre) e o etanol (variando as razões de etanol para ácido graxo em 20:1, 40:1 e 60:1). O tempo reacional variou em 30, 60, 90 e 120 minutos, sendo o etanol recuperado ao final da reação. Ao término de cada reação o índice de acidez foi medido. Nessa etapa foram estudados a razão molar de ácido graxo livre para álcool e o tempo reacional.

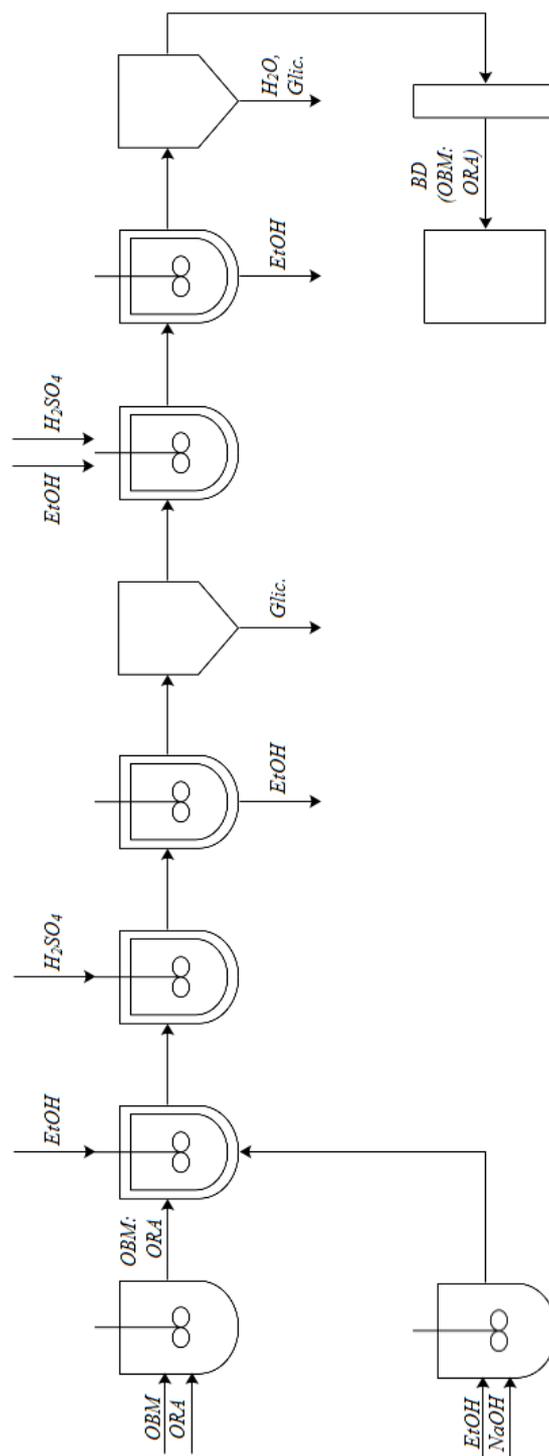
#### *4.5.2.2. Transesterificação da blenda de óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz (OEM:ORA)*

A transesterificação da blenda de óleo de óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz (OEM:ORA) foi realizada com a adição da blenda OEM:ORA a um balão, seguida da adição do catalisador e do álcool (razão molar de etanol para triacilglicerol de 6:1 e 1% de NaOH em relação a massa de óleo). A reação foi realizada a 75 °C e após 60 minutos o etanol foi recuperado e o conteúdo final pesado.

### **4.5.3. Síntese de biodiesel em escala piloto - Processo A**

A produção de biodiesel em escala piloto pelo Processo A empregou etapas equivalentes ao Processo A em escala de bancada. O fluxograma resumo do processo é demonstrado na Figura 13.

O Processo A em escala piloto utilizou as condições determinadas previamente pela escala laboratorial para parâmetros os reacionais.



**Figura 13:** Fluxograma de produção de biodiesel em escala piloto (Pro. A)

#### *4.5.3.1. Blendagem do óleo bruto de mamona e do óleo de arroz (blenda OBM:ORA)*

A blendagem dos óleos, em uma proporção mássica definida no projeto da blenda, foi realizada no Reator Batelada 200 L. O óleo refinado de arroz foi primeiramente bombeado ao reator, sendo seguido do bombeamento do óleo bruto de mamona. A blenda OBM:ORA foi homogeneizada por agitação branda (60 RPM) e aquecida a 75°C (objetivando uma maior fluência da blenda e assim uma melhor homogeneidade) durante 30 minutos.

#### *4.5.3.2. Preparação e adição do etóxido e do etanol a blenda OBM:ORA*

O etóxido de sódio foi preparado lateralmente à operação de blendagem em um tanque de polipropileno de 40 litros acoplado a um impelidor, pela reação do hidróxido de sódio com o etanol. O hidróxido de sódio correspondia à massa total de NaOH utilizada como catalisador da reação de transesterificação, enquanto que o etanol envolvido na preparação do etóxido correspondeu a 1/3 do volume de etanol total utilizado como reagente na transesterificação. Após a dissolução completa do hidróxido de sódio o conteúdo do tanque de polipropileno foi bombeado ao reator, sendo em seguida o restante do etanol (2/3 v/v) igualmente bombeado ao reator.

#### *4.5.3.3. Transesterificação da blenda OBM:ORA*

A transesterificação da blenda OBM:ORA foi realizada no Reator Batelada 200 L pela reação da blenda OBM:ORA com o etóxido de etanol e etanol. O conteúdo reacional (blenda OBM:ORA, etóxido de sódio e etanol) foi aquecido a 75°C sob agitação de 100 RPM durante o intervalo determinado em escala laboratorial.

#### *4.5.3.4. Acidificação do biodiesel OBM:ORA*

A acidificação do biodiesel OBM:ORA foi realizada utilizando ácido sulfúrico em relação estequiométrica ao hidróxido de sódio utilizado como catalisador. Após o término da transesterificação o ácido sulfúrico foi adicionado Reator Batelada 200 L,

sendo o conteúdo reacional mantido sob agitação de 100 RPM e temperatura de 75°C pelo intervalo determinado durante a escala laboratorial.

#### *4.5.3.5. Recuperação do álcool em excesso pós-transesterificação*

O álcool em excesso foi recuperado utilizando o Reator Batelada 200 L em modo de operação de vácuo. O conteúdo reacional foi mantido sob temperatura de 75°C e agitação de 100 RPM com a operação do vácuo. Após a massa reacional não variar, a temperatura foi elevada gradualmente a 85°C, sendo mantida nesse valor por um período extra de 30 minutos.

#### *4.5.3.6. Decantação pós-transesterificação e separação da camada superior (biodiesel OBM:ORA)*

Após o conteúdo da transesterificação e acidificação se tornar isento de etanol, este foi enviado a um decantador de 200 L, por um período de 24 horas para promover a separação da fase superior (biodiesel OBM:ORA) da fase inferior (glicerina e outros resíduos). Após a separação das fases o biodiesel OBM:ORA foi enviado à etapa de esterificação e a glicerina acondicionada em um tanque de armazenamento.

#### *4.5.3.7. Adição do catalisador ácido e etanol ao biodiesel OBM:ORA*

A fase superior do biodiesel foi bombeada do decantador ao Reator Batelada 200 L, onde foi aquecida a 75°C sob agitação de 60 RPM. Após o sistema atingir 75°C o etanol, em quantidade determinada previamente na escala laboratorial, foi bombeado ao reator e o ácido sulfúrico, igualmente pré-determinado pela escala laboratorial, foi adicionado ao conteúdo reacional.

#### *4.5.3.8. Esterificação do biodiesel OBM:ORA*

A esterificação do biodiesel OBM:ORA foi realizada no Reator Batelada 200 L, sob agitação de 100 RPM e temperatura de 75°C, durante o tempo reacional determinado na escala laboratorial.

#### *4.5.3.9. Recuperação do álcool em excesso pós-esterificação*

O etanol em excesso foi recuperado de maneira análoga ao descrito no item 4.5.3.5.

*4.5.3.10. Decantação pós-esterificação e separação da camada superior (biodiesel OBM:ORA)*

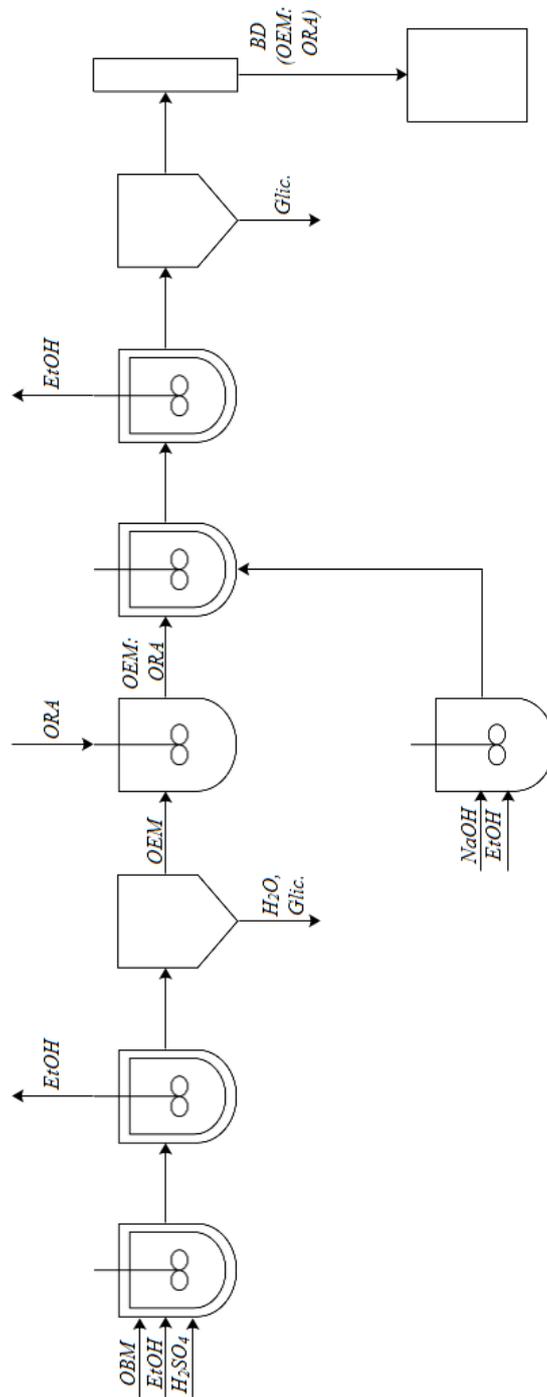
A etapa de decantação foi realizada de maneira idêntica ao item 4.5.3.6., sendo a camada superior (biodiesel OBM:ORA) enviada à coluna de purificação e a camada inferior enviada ao armazenamento.

#### *4.5.3.11. Purificação do biodiesel OBM:ORA*

O biodiesel foi purificado através do uso de uma coluna vertical de resina de troca iônica AMBERLITE B10DRY®. Após a etapa de decantação o biodiesel OBM:ORA foi bombeado pela coluna sendo essa operação repetida 3 vezes. Após o término o biodiesel OBM:ORA foi enviado ao tanque de armazenamento de biodiesel.

### **4.5.4. Síntese de biodiesel em escala piloto - Processo B**

A produção de biodiesel em escala piloto pelo processo B utilizou como base as mesmas etapas definidas na escala laboratorial para o processo B. O fluxograma do processo B é mostrado na Figura 14.



**Figura 14:** Fluxograma de produção de biodiesel em escala piloto (Pro. B)

#### *4.5.4.1. Esterificação do óleo bruto de mamona*

A esterificação do óleo bruto de mamona foi realizada no Reator Batelada 200 L. O óleo bruto de mamona foi bombeado ao reator, sendo posteriormente bombeado o etanol (conforme quantidade determinada em escala de bancada). Após o etano, é adicionado 10% de ácido sulfúrico em relação a massa de ácidos graxos livres. A reação é realizada sob agitação de 100 RPM e temperatura de 75°C durante intervalo determinado em escala de bancada.

#### *4.5.4.2. Recuperação do álcool em excesso pós-esterificação*

A recuperação do etanol utilizado em excesso estequiométrico é realizado de maneira idêntica ao item 4.5.3.5.

#### *4.5.4.3. Decantação pós-esterificação*

A decantação e separação das fases são realizadas de maneira análoga ao item 4.5.3.6. sendo a camada superior (óleo esterificado de mamona) enviada a operação de blendagem, enquanto a camada inferior (glicerina, água e outros resíduos) é enviada a um tanque de armazenamento.

#### *4.5.4.3. Blendagem do óleo de mamona esterificado com o óleo refinado de arroz (blenda OEM:ORA)*

A blendagem é realizada pela mistura do óleo esterificado de mamona com a adição da quantidade mássica de óleo refinado de arroz que gere a blenda definida no projeto da blenda. A blendagem é realizada a 75°C, 60 RPM durante 30 minutos.

#### *4.5.4.4. Transesterificação da blenda OEM:ORA*

A transesterificação da blenda OEM:ORA foi realizada conforme item 4.5.3.3.

#### 4.5.4.5. Recuperação de álcool em excesso pós-transesterificação

A recuperação do etanol após a transesterificação foi realizada conforme item 4.5.3.5.

#### 4.5.4.6. Decantação pós-transesterificação

A decantação e separação das camadas superior e inferior foi realizada de forma idêntica ao item 4.5.3.6. sendo a camada superior enviada a etapa de purificação e a camada inferior acondicionada em um tanque de armazenamento.

#### 4.5.4.7. Purificação

A purificação foi realizada de acordo com o item 4.5.3.11.

### **4.6. Projetos das blendas de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA) e óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz (OEM:ORA)**

#### 4.6.1. Blendagem visando correção das especificações técnicas

##### 4.6.1.1. Densidade a 20°C

A densidade da blenda de óleo de mamona e óleo de arroz foi calculada pela aplicação de uma média ponderada, conforme mostrada na Equação 8:

$$\rho_{blenda} = \rho_{OM} \cdot x_{OM} + \rho_{OA} \cdot x_{OA} \quad \text{Equação 8}$$

Com a Equação 9, a equação 8 ainda pode ser reorganizada, formando a Equação 10:

$$1 = x_{OM} + x_{OA} \quad \text{Equação 9}$$

$$\rho_{blenda} = x_{OA}(\rho_{OM} - \rho_{OA}) + \rho_{OA} \quad \text{Equação 10}$$

Usando a Equação 10, evidenciando a fração molar de mamona a equação 11 é demonstrada a seguir.

$$x_{OM} = (\rho_{blenda} - \rho_{OA}) / (\rho_{OM} - \rho_{OA}) \quad \text{Equação 11}$$

#### 4.6.1.2. Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática foi calculada pela utilização de uma regra de mistura logarítmica, conforme Equação 12:

$$\ln \mu_{blenda} = x_{OM} \cdot \ln \mu_{OM} + x_{OA} \cdot \ln \mu_{OA} \quad \text{Equação 12}$$

Com o uso da Equação 9, e evidenciando a fração molar de mamona, a Equação 12 pode ser reorganizada conforme a Equação 13:

$$x_M = (\ln \mu_{blenda} - \ln \mu_{OA}) / (\ln \mu_{OM} - \ln \mu_{OA}) \quad \text{Equação 13}$$

#### 4.6.2. Blendagem visando atender critério processual

##### 4.6.2.1. Índice de acidez dos óleos

O índice de acidez da blenda anterior à reação de transesterificação foi determinado utilizando uma média ponderada de acordo com a Equação 14. Contudo, cada processo utilizava uma blenda diferente (blenda OBM:ORA e blenda OEM:ORA), sendo o índice de acidez da blenda OBM:ORA determinado conforme a Equação 15, além da Equação 16 onde a fração de mamona foi colocada em evidência. Por sua vez, o índice de acidez da blenda OEM:ORA foi calculado de acordo com a equação 17 (e a fração molar de mamona foi determinada na equação 18).

$$IA_{blenda} = IA_{OM} \cdot x_{OM} + IA_{OA} \cdot IA_{OA} \quad \text{Equação 14}$$

$$IA_{blenda_{OBM:ORA}} = IA_{OBM} \cdot x_{OBM} + IA_{ORA} \cdot IA_{ORA} \quad \text{Equação 15}$$

$$x_{OBM} = (IA_{blenda_{OBM:ORA}} - IA_{ORA}) / (IA_{OBM} - IA_{ORA}) \quad \text{Equação 16}$$

$$IA_{blenda_{OEM:ORA}} = IA_{OBM} \cdot x_{OBM} + IA_{ORA} \cdot IA_{ORA} \quad \text{Equação 17}$$

$$x_{OEM} = (IA_{blenda_{OEM:ORA}} - IA_{ORA}) / (IA_{OEM} - IA_{ORA})$$

**Equação 18**

## **5. Resultados e discussão**

### **5.1. Caracterização dos óleos de mamona e arroz**

#### **5.1.1. Caracterização do óleo de mamona**

O óleo de mamona foi caracterizado de acordo com metodologias clássicas e métodos instrumentais, conforme exposto no item 4.2. Para o óleo de mamona foram determinados o índice de acidez, o índice de saponificação e o perfil graxo.

O índice de acidez foi determinado de acordo com metodologia de Moreto e Fett (1998) para determinação do índice de acidez em óleos e gorduras. O índice de acidez para o óleo bruto de mamona, obtido pelo processo pré-extração por prensagem e extração por solvente, foi calculado em 8,5 mg<sub>KOH</sub>/g. Este valor foi superior ao valor de 5 mg<sub>KOH</sub>/g descrito por Ogunniyi (2006) para a extração pelo uso de solventes, fato devido a diferenças no processo de extração.

O índice de saponificação foi obtido através de metodologia de Moreto e Fett (1998) para determinação do índice de saponificação em óleos e gorduras. O índice de saponificação para o óleo bruto de mamona, extraído na Usina Piloto BIOSUL pelo processo pré-extração por prensagem e extração por solvente, foi determinado em 180,5 mg<sub>KOH</sub>/g. Segundo Ogunniyi (2006) o índice de saponificação do óleo de mamona extraído por solvente se apresenta na faixa de 177 a 182 mg<sub>KOH</sub>/g, estando o óleo de mamona extraído na Usina Piloto BIOSUL na faixa mencionada.

O perfil graxo do óleo de mamona, obtido por cromatografia gasosa é mostrado na tabela 10 (o cromatograma do óleo de mamona é mostrado no anexo 1):

**Tabela 10:** Perfil graxo do óleo de mamona

<i>Ácido Graxo</i>	<i>Percentual mássico</i>
16:0	1,38
18:0	0,83
18:1c	2,87
18:2	5,04
18:3	0,48
20:0	0,66
20:1	0,35
18:1(9)-OH(12)	85,81

O óleo de mamona apresenta como ácido graxo predominante o ácido ricinoleico (acima de 85% de sua constituição mássica). Dado semelhante é mostrado por Bockisch (1998) que relata a quantidade de ácido ricinoleico na faixa de 82 a 92%. A especificação técnica europeia DIN 55939 refere a quantidade de ácido ricinoleico presente no óleo de mamona na faixa de 86 a 92%.

#### 5.1.2. Caracterização do óleo de arroz

A caracterização do óleo de arroz foi realizada pelos índices de acidez e saponificação, além da determinação do perfil graxo, conforme o item 4.2..

O índice de acidez do óleo de arroz foi calculado de acordo com a metodologia de Moreto e Fett (1998). O índice de acidez foi medido em 0,5 mg<sub>KOH</sub>/g, sendo este valor inferior ao máximo permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária na Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999 (BRASIL, 1999).

O índice de saponificação foi, de maneira análoga ao óleo de mamona, determinado pela metodologia de Moreto e Fett (1998) sendo de 194,5 mg<sub>KOH</sub>/g. A ANVISA (BRASIL, 1999) define o intervalo de 181 a 189 mg<sub>KOH</sub>/g como padrão para o óleo de arroz, contudo como o óleo não se aplicou a fins alimentares a inadequação do índice de saponificação não afetou os demais estudos.

O perfil graxo para o óleo de arroz foi medido por cromatografia gasosa sendo exposto na tabela 11 (o cromatograma do óleo de arroz é mostrado no anexo 1):

**Tabela 11:** Perfil graxo do óleo de arroz

<i>Ácido Graxo</i>	<i>Percentual mássico</i>
16:0	21,08
18:0	1,51
18:1c	38,90
18:2	35,88
18:3	1,72
20:0	0,56
20:1	0,35

Os ácidos graxos mais comuns no óleo de arroz são o ácido palmítico (21,08%), o ácido oleico (38,90%) e o ácido linoleico (35,88%). Zullaikah e colaboradores (2005) igualmente reportaram a maior proporção de ácido palmítico (17,7% para o óleo bruto de arroz e 14,7% para o óleo degomado e desparafinado de arroz), ácido oleico (40,6 e 42,2% respectivamente para o bruto e degomado-desparafinado) e ácido linoleico (35,6% para o óleo bruto e 37,8% para o óleo degomado-desparafinado). Ainda Lin e colaboradores (2009) descrevem que os três ácidos graxos de maior fração no óleo de arroz são o palmítico (16%), o oleico (41%) e o linoleico (38%).

## **5.2. Determinação da massa molar média do triacilglicerol dos óleos**

A massa molar média do triacilglicerol do óleo de mamona foi calculada por duas equações diferentes, uma baseada no índice de saponificação e outra no perfil graxo. O cálculo utilizando o índice da saponificação foi determinado pela equação 6 e a massa molar média correspondeu a 932,47 g/mol. Por sua vez, o cálculo utilizando o perfil graxo aplicou a Equação 7 e o valor correspondeu a 932,48 g/mol. Ambos os procedimentos mostraram massas molares médias equivalentes, sendo o valor de 932,48 g/mol.

Por sua vez, a massa molar média do triacilglicerol do óleo de arroz calculada com a Equação 6 (baseada no índice de saponificação) foi igual a 865,36 g/mol e com a Equação 7 (baseada no perfil graxo) foi calculada em 866,15 g/mol. Como as equações possuíram valores equivalentes, o valor utilizado em cálculos futuros foi de 866,15 g/mol.

### **5.3. Cálculo dos projetos das blendas de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA) e óleo esterificado de mamona e óleo refinado de arroz (OEM:ORA)**

As blendas dos óleos de mamona e arroz devem ser adequadas ao cumprimento de especificações técnicas e atender critérios de processo.

As especificações técnicas que podem ser corrigidas pela blendagem de diferentes óleos são aquelas ligadas a natureza química da matéria-prima (óleos), as quais são listadas como a densidade a 20°C, a viscosidade cinemática a 40°C, o índice de iodo a destilação e o número de cetano. As demais especificações técnicas são resultantes das características de operação do processo e da qualidade da armazenagem do biodiesel, não sendo resultantes da natureza química dos óleos (KNOTHE, 2005).

O índice de acidez dos óleos empregados como matéria-prima na produção de biodiesel é um critério chave na realização da reação de transesterificação com catálise básica homogênea. Um elevado índice de acidez, característicos de óleos não refinados, favorece o consumo de massa de catalisador e a formação de subprodutos prejudiciais ao processo, sendo necessária a redução do mesmo por blendagem com óleos de baixo índice de acidez.

#### **5.3.1. Determinação da blenda visando especificações técnicas**

A Tabela 12 mostra as especificações técnicas de densidade e viscosidade para o biodiesel de mamona puro e biodiesel de arroz puro.

**Tabela 12:** Viscosidade e densidade de biodieseis puros de mamona e arroz

<i>Especificação técnica</i>	<i>Valor da especificação</i>	<i>Biodiesel de mamona puro<sup>a</sup></i>	<i>Biodiesel de arroz puro<sup>b</sup></i>
Densidade a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,5 – 0,90 (ANP)	0,9245	0,884
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	3 – 6 (ANP)	13,75	4,12

<sup>a</sup>: CONCEIÇÃO et al., 2007; <sup>b</sup>: LIN et al., 2009.

### 5.3.1.1. Cálculo da blenda (OM:OA) visando a correção de densidade

Como o biodiesel de mamona puro apresenta densidade acima do valor máximo permitido pela legislação nacional (conforme Tabela 12) a fração de mamona presente na blenda é o fator decisivo para a adequação da blenda OM:OA. O cálculo dessa fração máxima permitida é realizado com a Equação 11:

$$x_m = \frac{\rho_{blenda} - \rho_A}{(\rho_M - \rho_A)} \quad \text{Equação 11}$$

Sendo o valor de densidade da blenda igual ao valor máximo permitido pela legislação, permitindo dessa forma a maior adição de mamona a blenda e o valor da densidade dos biodieseis puros retirados da Tabela 12.

De acordo com a Equação 11, a fração molar máxima de mamona permitida para a produção de um biodiesel adequado a especificação de densidade é de 0,395. Dessa forma, a fração molar de óleo de arroz na mistura deve ser igual a 0,605, gerando uma blenda de proporção mássica 41:59.

Como o biodiesel de mamona é o responsável pela inadequação ao critério de densidade, qualquer valor inferior a fração molar de 0,395 de óleo de mamona no biodiesel produzirá blendas que atendem a especificação de densidade.

### 5.3.1.2. Cálculo da blenda (OM:OA) visando à correção de viscosidade

O biodiesel produzido exclusivamente por mamona apresenta uma viscosidade superior a viscosidade permitida pela legislação. Assim como na determinação da blenda ideal para a densidade, a fração molar de mamona é o fator crítico a adequação da blenda OM:OA a viscosidade. Para determinar a fração molar máxima de mamona que atenda a especificação da viscosidade a Equação 13 foi empregada.

$$x_M = \frac{\ln \mu_{blenda} - \ln \mu_A}{(\ln \mu_M - \ln \mu_A)} \quad \text{Equação 13}$$

Onde o valor de viscosidade da blenda foi igualado ao valor máximo informado na faixa de viscosidade permitida, e o valor de viscosidade dos biodieseis puros foi retirado da Tabela 12.

O valor máximo de mamona permitido, calculado pela Equação 13, foi 0,311. Dessa maneira, a fração molar de óleo de arroz da blenda foi de 0,689 e a proporção mássica da blenda de 33:67.

Assim como na densidade, o óleo de mamona é o responsável pela inconformidade da blenda a legislação sendo que quantidades de mamona inferiores a calculada produzem blendas que atendem ao valor de viscosidade.

Dentre as especificações estudadas a especificação que se mostrou mais crítica foi a viscosidade.

### 5.3.2. Determinação da blenda visando critério processual

O índice de acidez do óleo pré-transesterificado é um critério chave no processo, sendo o limite determinado para a aplicação da transesterificação homogênea alcalina o de 2 mg<sub>KOH</sub>/g. Adotando a fração molar determinada na viscosidade, como fração para a determinação do índice de acidez da blenda, e o valor do índice de acidez dos óleos bruto de mamona e refinado de arroz, a Equação 14 é usada para calcular o índice de acidez da blenda:

$$IA_{blenda} = IA_M \cdot x_M + IA_A \cdot IA_A \quad \text{Equação 14}$$

O índice de acidez da blenda foi calculado em 2,99 mg<sub>KOH</sub>/g, valor superior ao determinado para a aplicação da transesterificação homogênea básica. Porém o projeto previa a aplicação da catálise alcalina, sendo necessário o cálculo de uma nova proporção que incluía o critério do índice de acidez inicial dos óleos, além das demais especificações. A Tabela 13 mostra os índices de acidez para o óleo refinado de arroz, para o óleo bruto de mamona e para o óleo esterificado de mamona.

**Tabela 13:** Índice de acidez para os óleos de mamona e arroz

<i>Óleo</i>	<i>Índice de acidez</i>
Óleo bruto de mamona	8,5
Óleo esterificado de mamona	3,7 <sub>a</sub>
Óleo refiando de arroz	0,5

<sup>a:</sup> o óleo foi esterificado partindo de acidez inicial de 8,9 mg<sub>KOH</sub>/g utilizando 75 °C, 10% de ácido sulfúrico em relação a massa de ácido graxo, 60:1 de etanol para ácido graxo e 2 horas de reação

Como o óleo de mamona, tanto bruto quanto esterificado, apresenta um índice de acidez superior ao indicado para a transesterificação homogênea alcalina (2 mg<sub>KOH</sub>/g, FREEDMAN et al., 1984) ele é o critério chave para a correção do índice de acidez.

A fração molar máxima de óleo bruto de mamona permitida para a blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA) (característica do Processo A) é calculada pela Equação 16 (onde o índice de acidez da blenda foi igualado a 2 mg<sub>KOH</sub>/g e o valor dos índice de acidez do óleo bruto de mamona e óleo refiando de arroz foi retirado da Tabela 13).

$$x_{OBM} = \frac{IA_{blenda_{OBM:ORA}} - IA_{ORA}}{(IA_{OBM} - IA_{ORA})} \quad \text{Equação 16}$$

De acordo com a Equação 16, a fração molar máxima de óleo bruto de mamona foi calculada em 0,188. Por consequência, a fração molar de óleo refinado de arroz foi de 0,812 e a proporção mássica da blenda OBM:ORA é 20:80. A geração de outras blends com menor quantidade de mamona forma blends com índice de acidez inferior a 2 mg<sub>KOH</sub>/g.

Analogamente, a fração molar máxima de óleo esterificado de mamona pode ser calculada pela Equação 18:

$$x_{OEM} = \frac{IA_{blenda_{OEM:ORA}} - IA_{ORA}}{(IA_{OEM} - IA_{ORA})} \quad \text{Equação 18}$$

Onde o índice de acidez da blenda é de 2 mg<sub>KOH</sub>/g e o valor dos índice de acidez do óleo esterificado de mamona e óleo refiando de arroz foi retirado da Tabela 13.

Pela aplicação da Equação 18 a fração molar máxima de óleo esterificado de mamona foi calculada em 0,469. A fração de óleo refinado de arroz foi de 0,531 e a proporção mássica da blenda de óleo esterificado de mamona e óleo refiando de arroz foi de 49:51.

### 5.3.3. Determinação da blenda

A Tabela 14 mostra o valor máximo da fração molar de óleo de mamona determinada em cada especificação ou critério, assim como a proporção mássica da blenda formada por tal fração molar.

**Tabela 14:** Valor máximo de óleo de mamona na blenda

<i>Especificação/critério</i>	<i>Processo A</i>		<i>Processo B</i>	
	<i>Máxima</i>	<i>Proporção</i>	<i>Máxima</i>	<i>Proporção</i>
	<i>fração molar</i>	<i>mássica</i>	<i>fração molar</i>	<i>mássica</i>
	<i>de mamona</i>	<i>OM:OA</i>	<i>de mamona</i>	<i>OM:OA</i>
Densidade	0,395	41:59	0,395	41:59
Viscosidade	0,311	33:67	<b>0,311</b>	33:67
Índice de acidez	<b>0,188</b>	20:80	0,469	49:51

Os valores negritados representam a especificação/critério menos tolerante a presença de mamona

De acordo com a Tabela 14, para o Processo A a especificação/critério que se mostrou mais sensível a quantidade de mamona foi o índice de acidez, correspondendo a fração molar de 0,188, sendo os demais parâmetros atendidos com essa fração.

Para o Processo B a especificação/critério mais sensível a presença de mamona foi a viscosidade, sendo a fração molar de mamona de 0,311. Com essa quantidade de mamona os demais parâmetros se mostram abaixo dos valores máximos permitidos.

## 5.4. Síntese de biodiesel em escala de bancada - Processo A

5.4.1. Reação de transesterificação da blenda de óleo bruto de mamona e óleo refinado de arroz (OBM:ORA)

A reação de transesterificação etílica com catálise básica homogênea foi estudada em escala laboratorial avaliando os critérios reacionais de concentração de catalisador, razão molar de álcool para triacilglicerol e tempo reacional.

### 5.4.1.1. Concentração de catalisador

A concentração de hidróxido de sódio utilizada nos experimentos foi de 0,5, 1 e 1,5% em relação a massa de óleo. A razão molar de etanol para triacilglicerol utilizada nos experimentos correspondeu a 6:1, a temperatura reacional foi de 75°C e as reações foram conduzidas por 60 minutos.

A Tabela 15 relaciona o rendimento do processo com a quantidade de catalisador, onde o rendimento é definido como a divisão da massa de biodiesel obtido no processo pela massa de biodiesel calculada estequiometricamente pela reação de transesterificação:

**Tabela 15:** Influência da concentração do catalisador no rendimento da transesterificação

<i>Concentração do catalisador</i> (% massa óleo)	<i>Rendimento</i> (massa processo/massa estequiométrica)
0,5	0,91
1	0,96
1,5	0,93

Os resultados obtidos no estudo da variação de concentração e o aumento no rendimento da reação de transesterificação mostraram um valor máximo com a utilização de 11% de hidróxido de sódio, sendo que a utilização de 1,5% o rendimento apresentou um decréscimo. Esses resultados se mostraram em acordo com os dados de

Tomasevic e Marinkov (2003), que obtiveram o maior rendimento na transesterificação de óleo de soja com 1% de catalisador. Freedman e colaboradores (1984) obtiveram resultados semelhantes para as concentrações de 0,5 e 1% e acima de 2% relataram o aumento na produção de sabões, devido ao favorecimento da reação concorrente de saponificação pelo aumento da quantidade de um dos reagentes dessa reação. Esse acréscimo na produção de sabões é responsável pela dificuldade na separação das fases o que leva a uma diminuição do rendimento da reação.

#### 5.4.1.2. Razão molar de álcool para triacilglicerol

A razão de álcool para triacilglicerol foi estudada nas razões molares de 4,5:1, 6:1 e 9:1. A concentração de catalisador (hidróxido de sódio) utilizada nas reações foi de 1%, a temperatura reacional foi de 75°C e as reações foram conduzidas por 60 minutos. Os dados da razão de álcool para triacilglicerol versus o rendimento é demonstrado na Tabela 16 (o rendimento foi calculado de forma análoga ao dos testes de concentração de catalisador):

**Tabela 16:** Influência da razão molar no rendimento da transesterificação

<i>Razão molar etanol para triacilglicerol</i>	<i>Rendimento</i> <i>(massa processo/massa estequiométrica)</i>
4,5:1	0,71
6:1	0,96
9:1	0,92

Os valores foram condizentes com os estudos de Encinar e colaboradores (2005), para razões inferiores ou iguais a 6:1. Contudo, para valores superiores a 6:1 os dados de Encinar mostraram que com um aumento na razão molar de etanol para triacilglicerol ocorre um aumento no rendimento, enquanto os dados experimentais revelaram um decréscimo. Contudo Tomasevic e Marinkov (2003) relatou uma razão máxima, sendo que para valores superiores a essa razão a separação é dificultada e a solubilidade do glicerol na fase éster aumenta promovendo o deslocamento da reação no sentido dos reagentes.

### 5.4.1.3. Tempo reacional

O tempo reacional foi avaliado nos intervalos de 30, 60 e 90 minutos. A razão molar de etanol para triacilglicerol utilizada nos experimentos correspondeu a 6:1, a temperatura reacional foi de 75°C e a concentração de catalisador (hidróxido de sódio) utilizada nas reações foi de 1%. A Tabela 17 demonstra os resultados obtidos (o rendimento foi calculado de forma análoga a dos testes de concentração de catalisador):

**Tabela 17:** Influência do tempo reacional no rendimento da transesterificação

<i>Tempo reacional (min)</i>	<i>Rendimento (massa processo/massa estequiométrica)</i>
30	0,71
60	0,96
90	0,97

A maior conversão foi observada em 90 minutos, contudo o aumento não foi significativo, sendo demonstrado que o tempo reacional de 1 hora confere o melhor rendimento. Ma et al. (1998) e Freedman et al. (1984) reportaram dados semelhantes com conversões de 93 a 96% em 1 hora de reação.

### 5.4.2. Reação de quebra dos sabões formados durante a transesterificação

A reação da quebra dos sabões foi estudada em escala laboratorial sendo avaliado o tempo de reação necessário para a quebra completa dos sabões em um sal e igualmente a neutralização do catalisador. O ácido sulfúrico foi adicionado em relação estequiométrica ao hidróxido de sódio e a reação variou o tempo em 30, 60 e 90 minutos. A Tabela 18 relaciona o tempo reacional com o rendimento de sal formado durante a reação.

**Tabela 18:** Influência do tempo reacional no rendimento de sal formado

<i>Tempo reacional (min)</i>	<i>Rendimento de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (massa processo/massa estequiométrica)</i>
30	0,84
60	0,99
90	0,99

Assim como D'Oca e colaboradores (2011), o tempo reacional de 1 hora se mostrou suficiente para quebrar os sabões presentes no meio reacional.

#### 5.4.3. Esterificação dos ácidos graxos resultantes da quebra de sabões

A reação de esterificação, após a acidificação, foi estudada quanto ao tempo reacional e a razão molar de álcool para ácido graxo livre. Seguindo os procedimentos de Aranda et al. (2008) (10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em relação a massa de AG temperatura de 75 °C), o índice de acidez final e sua relação com o tempo reacional e a razão álcool:ácido para graxo livre é demonstrado na Tabela 19.

**Tabela 19:** Variação do IA com o tempo reacional e a razão molar EtOH:AG (Pro. A)

<i>Tempo reacional (minutos)</i>	<i>Índice de acidez (mg<sub>KOH</sub>/g)</i>		
	<i>20:1 (Etanol:AG)</i>	<i>40:1 (Etanol:AG)</i>	<i>60:1 (Etanol:AG)</i>
0	15	15	15
30	8,2	6,7	5,91
60	6,93	5,5	2,01
90	5,5	4,31	1,98
120	5,53	4,12	1,95

Os resultados mostram que a melhor razão molar de álcool para ácido graxo usada na esterificação foi de 60 mols de etanol para 1 mol de ácido graxo livre. O tempo

de 60 minutos mostrou a maior redução na acidez, sendo irrelevantes intervalos de tempo superiores.

## 5.5. Síntese de biodiesel em escala de bancada- Processo B

### 5.5.1. Reação de esterificação do óleo bruto de mamona

Na reação de esterificação do óleo bruto de mamona foram avaliados o tempo reacional e a razão álcool para ácido graxo livre, conforme o procedimento de Aranda e colaboradores (2008) (10% de  $H_2SO_4$  em relação a massa de AG temperatura de 75 °C). O índice de acidez final do óleo de mamona durante a reação de esterificação é mostrado na Tabela 20.

**Tabela 20:** Variação do IA com o tempo reacional e a razão molar EtOH:AG (Pro. B)

<i>Tempo reacional (minutos)</i>	<i>Índice de acidez (mg<sub>KOH</sub>/g)</i>		
	<i>20:1 (Etanol:AG)</i>	<i>40:1 (Etanol:AG)</i>	<i>60:1 (Etanol:AG)</i>
0	8,90	8,90	8,90
30	5,75	4,8	3,70
60	5,06	4,2	3,58
90	4,93	4,02	3,24
120	4,53	3,82	2,97

Os resultados obtidos demonstraram uma redução rápida nos 30 minutos iniciais da reação, sendo que após esse intervalo a redução se mostra inexpressiva. Estes dados estão em concordância com os estudos de Veljovic e colaboradores (2006), Wang e colaboradores (2007) e Diaz-Félix e colaboradores. (2009). A maior redução é obtida com uma maior razão de álcool para ácido graxo e não difere da literatura, como demonstrado por Veljovic e colaboradores (2006).

Um dos maiores obstáculos para a reação de esterificação ácida é a formação de água no meio reacional, proveniente da própria reação de esterificação (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001).

Apesar do índice de acidez final ser maior que o indicado para a reação de transesterificação alcalina, esse valor é diminuído na etapa de mistura de óleos sendo possível atingir o valor recomendado para a reação catalisada por bases ( $2\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ ).

### 5.6. Purificação de biodiesel em escala laboratorial

O biodiesel foi purificado através de quatro processos diferentes, purificação com água destilada, purificação com solução salina, purificação com resina com reciclo pela utilizando a mesma coluna e purificação com resina com reciclo utilizando diferentes colunas. A Tabela 21 mostra a redução do índice de acidez.

**Tabela 21:** Variação do IA nos processos de purificação

<i>Descrição</i>	<i>IA</i> <i>(mg<sub>KOH</sub>/g)</i>
Inicial	1,40 <sup>a</sup>
Primeira Lavagem Água	1,08
Segunda Lavagem Água	0,83
Primeira Lavagem Água Salina	1,02
Segunda Lavagem Água Salina	0,81
Primeira Passagem Coluna A	1,19
Segunda Passagem Coluna A	1,01
Terceira Passagem Coluna A	0,89
Primeira Passagem Coluna B	1,19
Primeira Passagem Coluna C	0,96
Primeira Passagem Coluna D	0,80

<sup>a</sup>: a acidez foi obtida a partir da adição de ácido sulfúrico ao biodiesel

A Tabela 22 mostra a massa final obtido em cada processo com relação a massa inicial não-purificada.

**Tabela 22:** Porcentagem de recuperação em cada processo de purificação

<i>Procedimento</i>	<i>Recuperação (% massa)</i>
Lavagem água	92
Lavagem água salina	95
Resina A	98
Resina B, C, D	97

Foi possível estabelecer que apesar dos resultados semelhantes, a resina de troca iônica se mostrou mais eficiente. Quando comparados os índices de acidez, a maior redução ocorreu no uso da resina em colunas em série. A utilização da mesma resina com o reciclo do biodiesel, demonstrou resultados satisfatórios. Ainda, a maior perda de massa correspondeu a utilização de lavagem com água.

### **5.7. Extração de óleo de mamona em escala piloto**

A etapa de preparação da semente foi a única etapa realizada antecipadamente e compreendeu as operações de debulhamento e beneficiamento das sementes onde foram obtidos 64 % de sementes em relação à quantidade total da massa de bagas processadas.

Na etapa de secagem da semente de mamona (Secadora Mistura Rotativa SMR 610 – 30 kg/operação) foram retirados 10% do peso de água.

Por sua vez, o processo de pré-extração por prensagem (Extratora de Óleo ERT 60 II - 50 kg/h) a fração de lama correspondeu a 53,12% e a fração de torta foi de 46,88%. Na etapa de adição de solvente foi adicionado etanol em uma relação volumétrica de 1 para 3 com a lama. Ao final de 24 horas, a fase superior correspondeu a 81%. A fase superior foi filtrada (Filtro Tipo Bag) e o material filtrado correspondeu a 94% e o material que ficou retido no filtro a 8%.

O óleo e o etanol foram enviados a etapa de dessolventização (Reator Batelada Modo vácuo - 200 L) sendo recuperados o etanol e o óleo dessolventizado enviado ao armazenamento (a descrição da planta-piloto é demonstrada no Anexo 2).

### **5.8. Síntese de biodiesel em escala piloto - Processo A**

Conforme determinado no projeto da blenda, as frações molares para o Processo A são de 0,1875 para o óleo de mamona e de 0,8125 para o óleo de arroz que corresponde a proporção mássica de óleo de mamona:óleo de arroz 20:80.

As etapas compreendidas no processo foram as mesmas etapas utilizadas da produção em escala laboratorial sendo referidas:

- blendagem do óleo bruto de mamona e do óleo de arroz (blenda OBM:ORA),
- preparação e adição do etóxido e do etanol a blenda OBM:ORA,
- transesterificação da blenda OBM:ORA,
- acidificação da biodiesel OBM:ORA,
- recuperação do álcool em excesso pós-transesterificação,
- decantação pós-transesterificação e separação da camada superior (biodiesel OBM:ORA),
- adição do catalisador ácido etanol ao biodiesel OBM:ORA,
- esterificação do biodiesel OBM:ORA,
- recuperação do álcool em excesso pós-esterificação,
- decantação pós-esterificação e separação da camada superior (biodiesel OBM:ORA),
- purificação do biodiesel OBM:ORA.

Conforme determinado na escala laboratorial os parâmetros reacionais utilizados na transesterificação da blenda OBM:ORA foram a razão molar álcool para triacilglicerol de 6:1, 1% de hidróxido de sódio em relação a massa de triacilglicerol, a 75°C por 60 minutos. A acidificação da biodiesel OBM:ORA foi realizada por 1 hora (conforme determinado em escala laboratorial). A esterificação ocorreu com uma razão molar ácido graxo:álcool de 1:60 e 10% de ácido sulfúrico em relação a massa de ácido graxo livre, durante 60 minutos.

Na transesterificação foram empregados 50 kg da mistura de óleos (40,71 kg de óleo refinado de arroz (47 mols) e 9,29 kg de óleo bruto de mamona (9,96 mols)). Seguindo a razão molar álcool para triacilglicerol (1:6), a massa de etanol adicionada ao processo foi de 15,40 kg (334,34 mols). A massa de hidróxido de sódio foi de 0,50 kg (12,50 mols). A reação foi conduzida no Reator Batelada 200 L a 75 °C, 100 RPM de agitação por 60 minutos.

A etapa de neutralização correspondeu a adição de 0,61 kg (6,22 mols) de ácido sulfúrico ao Reator Batelada 200 L. Ao final da neutralização (60 minutos, 75°C, 100 RPM) foram recuperados 7,70 kg de etanol.

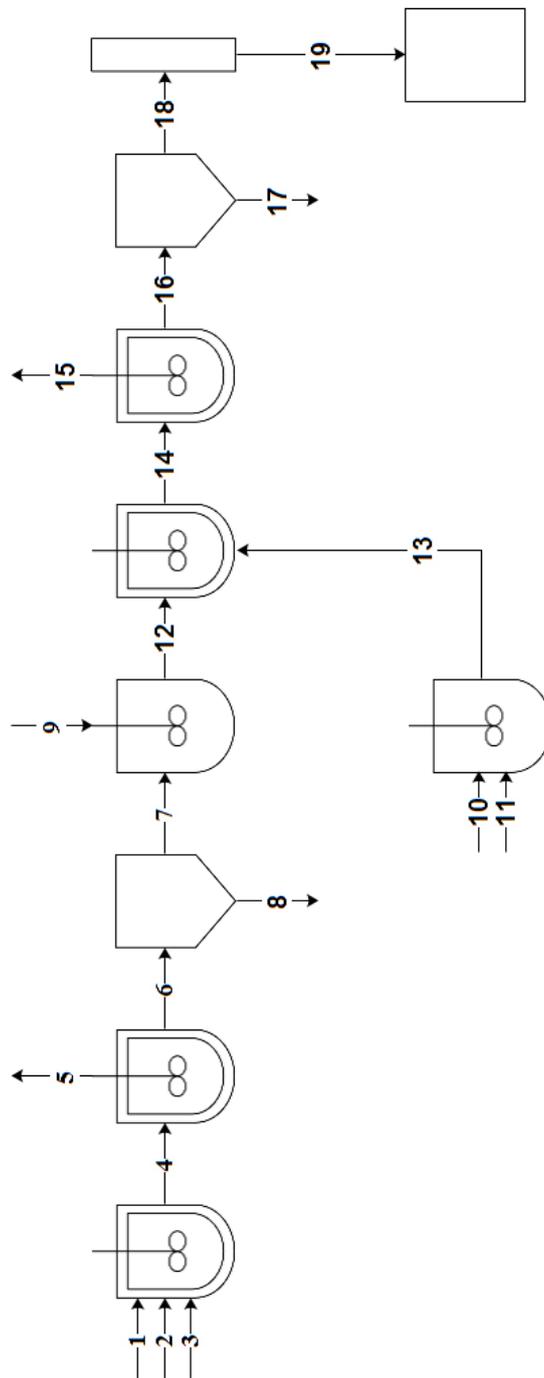
Após a retirada do álcool a mistura, pesando 58,80 kg, foi enviada ao decantador. A camada superior formada por biodiesel (53,68 kg) foi enviada ao Reator Batelada 200 L para a esterificação (o índice de acidez da fase de topo foi de 13,5 mg/g). Já a fase de fundo, correspondendo a glicerina pesou 5,12 kg.

Na etapa de esterificação a razão molar álcool para ácido graxo empregada foi de 60:1, a concentração de ácido sulfúrico utilizada foi de 15% em relação a massa de ácidos graxos e o tempo reacional foi de 60 minutos, com temperatura de 75°C (conforme determinado experimental em bancada).

Na reação de esterificação foram adicionados 35,78 kg (776,81 mols) de etanol e 0,38 kg (3,87 mols) de ácido sulfúrico. A reação foi conduzida por 60 minutos, a 75 °C e agitação de 100 RPM. Após a etapa reacional foram recuperados 35,12 kg de etanol. A fase éster pesando 54,06 kg foi bombeada ao decantador. Na etapa de decantação a fase de fundo pesando 0,04 kg foi enviada ao armazenamento e a fase superior enviada a etapa de purificação. O índice de acidez pós-esterificação foi reduzido para 1,6 mg/g.

Após as três passagens na coluna de purificação o índice de acidez final foi de 0,9 mg/g e a massa final do processo foi de 54,00 kg.

O processo possuiu um rendimento de 94,04%. O fluxograma do processo é representado na Figura 15 e o balanço mássico do processo é exposto na Tabela 23:



**Figura 15:** Produção de biodiesel pelo processo A em escala piloto

**Tabela 23: Balanço mássico do Processo A**

<i>Corrente</i>	<i>Componente</i>						
	<i>OM</i>	<i>OA</i>	<i>EtOH</i>	<i>NaOH</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>
1	9,29						
2		40,71					
4				0,5			
5			5,1				
7			10,3				
9					0,61		
11			7,70				
13						53,68	
14							5,12
15			35,78				
16					0,38		
18			35,12				
20							0,6
22						54,00	

### 5.9. Síntese de biodiesel em escala piloto - Processo B

Como determinado no projeto da blenda para o processo B, as frações molares do óleo de mamona e do óleo de arroz foram, respectivamente, 0,311 e 0,3689, que corresponde a proporção mássica de óleo de mamona:óleo de arroz de 33:67. O projeto da blenda para o processo B possuiu como especificação técnica (ou critério de processo) menos tolerante a quantidade de mamona na blenda a especificação da viscosidade.

A produção de biodiesel em planta piloto no processo B utilizou como reagentes: óleo bruto de mamona, óleo refiando de arroz, etanol (grau analítico), hidróxido de sódio em pastilhas (grau analítico) e ácido sulfúrico (grau analítico).

O processo B foi desenvolvido com a aplicação das seguintes etapas:

- adição do catalisador ácido e etanol ao óleo bruto de mamona,
- esterificação do óleo bruto de mamona,
- recuperação do álcool em excesso pós-esterificação,

- decantação pós-esterificação e separação da camada superior (óleo esterificado de mamona),
- blendagem do óleo de mamona esterificado com o óleo refinado de arroz (blenda OEM:ORA),
- preparação e adição do etóxido e do etanol a blenda OEM:ORA,
- transesterificação da blenda OEM:ORA,
- recuperação de álcool em excesso pós-transesterificação,
- decantação pós-transesterificação e separação da camada superior (biodiesel OEM:ORA),
- purificação do biodiesel OEM:ORA.

A esterificação antecipada do óleo bruto de mamona, visando a redução do índice de acidez do óleo, teve como condições reacionais a razão molar de ácido graxo livre para etanol de 1:60, 15% de ácido sulfúrico em relação a massa de ácido graxo livre, tempo reacional de 30 minutos e temperatura de 75°C.

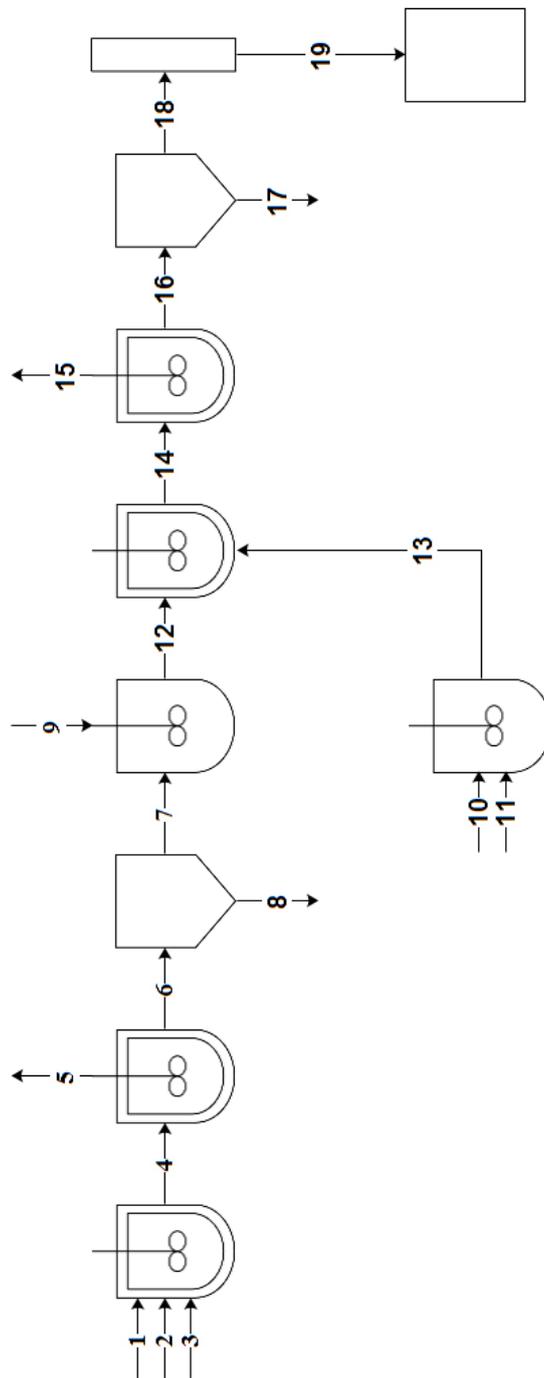
A esterificação empregou 16,33 kg (17,51 mols) de óleo bruto de mamona, sendo adicionados de acordo com a razão molar de ácido graxo livre para álcool 7,21 kg (156,54 mols) de etanol e 0,083 kg (0,86 mols) de ácido sulfúrico, correspondente a 15% de catalisador em relação a massa de ácidos livres e foi realizada no Reator Batelada 200 L (75 °C, 100 RPM, 30 minutos).

Após o término da esterificação antecipada, foram recuperados 7,07 kg de etanol, utilizando o Reator Batelada 200 L em modo de operação de Vácuo. O conteúdo reacional, pós-recuperação de etanol, pesou 16,44 kg e foi enviado a um decantador onde permaneceu durante 24 horas. Após esse intervalo a camada superior (óleo esterificado de mamona) foi retirada e correspondeu a uma massa de 15,78 kg.

O óleo esterificado de mamona foi blendado a 33,60 kg (38,79 mols) de óleo refinado de arroz, de acordo com o definido no projeto da blenda para a correção das especificações técnicas. A blenda OEM:ORA foi enviada ao Reator Batelada 200 L para a reação de transesterificação, onde foram adicionados 15,44 kg (335,21 mols) de etanol (razão molar de triacilglicerol para álcool de 1:6) e 0,4954 kg (12,38 mols) de hidróxido de sódio (1% em relação a massa de blenda OEM:ORA). A reação foi realizada a 75°C, com agitação de 100 RPM durante 1 hora. Após o término da reação e utilizando o

Reator Batelada 200 L em modo de operação de Vácuo o etanol foi recuperado (12,9 kg). A massa reacional, pós-recuperação de etanol, foi enviada a um decantador onde ocorreu a separação da fase éster da fase glicérol. A camada superior correspondeu a 46,22 kg com acidez de 1,8 mgKOH/g.

A purificação do biodiesel correspondeu a três passagens consecutivas na coluna vertical de resina Amberlite B10DRY na planta piloto. Após a passagem na resina a massa final correspondeu a 46,20 kg, com índice de acidez de 1,2 mgKOH/g. O rendimento final obtido no processo correspondeu a 80,36%. O balanço mássico é mostrado na tabela 24 e o fluxograma do processo é demonstrado na Figura 16:



**Figura 16:** Produção de biodiesel pelo processo B em escala piloto

**Tabela 24:** Balanço mássico do Processo B

<i>Corrente</i>	<i>Componente</i>						
	<i>OM</i>	<i>OA</i>	<i>EtOH</i>	<i>NaOH</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>
1	16,33						
2			7,21				
3					0,084		
5			7,07				
7						15,78	
8							0,66
9		33,90					
10			15,44				
11				0,4954			
15			12,90				
17							6,16
18						46,22	
19						46,20	

### 5.10. Análises do biodiesel produzido

Foram analisadas as concentrações em (%m/m) para glicerol livre e total, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis para as amostras de biodiesel produzidas pelo processo A em planta piloto, visto que este processo apresentou o maior rendimento. A Tabela 25 a seguir traz os resultados:

**Tabela 25:** Análise do biodiesel produzido em planta piloto pelo Processo A

<i>Amostra</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Monoacilgliceróis</i>	<i>Diacilgliceróis</i>	<i>Triacilgliceróis</i>	<i>Glicerol</i>
	<i>livre</i> (% <sub>m</sub> )	(% <sub>m</sub> )	(% <sub>m</sub> )	(% <sub>m</sub> )	<i>total</i> (% <sub>m</sub> )
OM:OA	1,332	6,092	1,000	0,884	3,152
BRASIL, 2008	0,02	-	-	-	0,25

## **6. Conclusão**

O cumprimento das normas legislativas e os requerimentos inerentes do processo pelo uso de blendas possuem grande interesse, assim como estudos de escalamento. O biodiesel a partir da blenda de óleo de arroz e óleo de mamona foi realizada em escala piloto em dois processos diferentes, sendo o processo que obteve o maior rendimento (94,04%) foi o processo A (20:80). O processo B (33:67) obteve um rendimento menor (80,36%), contudo esse processo foi aquele que utilizou a maior quantidade de óleo de mamona. Ambos os processos utilizaram blendas projetados para atender as especificações de viscosidade e densidade, além da acidez anterior a reação de transesterificação.

Ainda no processo A foram analisados os valores do glicerol livre, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e do glicerol total, sendo os valores obtidos em, respectivamente, de 1,322 %, 6,092 %, 1,000 %, 0,884 e 3,152%.

Ambos os processos se mostraram aplicáveis, sendo necessárias apenas modificações na etapa de purificação ou na reação de transesterificação, visto que alguns contaminantes mostram valores acima do permitido.

## Referências bibliográficas

ABRAMOVAY, R. **Biocombustíveis - a energia da controvérsia**. São Paulo: Senac, 2009. 184p.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2011.

ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; FIRMIANO, L.R.; PARENTE, E.J.S.. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34, No 3, p. 857-859, 2009.

ALLEN, C. A. W., WATTS, K. C., ACKMAN, R. G., PEGG, M. J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v. 78, No 11, p. 1319–1326, 1999.

ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel – diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, No. 12, p. 2623– 2630, 2008.

ANAND, K.; RANJAN, A.; MEHTA, P. S. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. **Energy & Fuels**, v. 24, No 1, p. 664–672, 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo. **Boletim Mensal de Biodiesel - SRP de 11/2011**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> > Acesso em: 28 de dez. 2011.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**, v. 122, No 1-2, p. 20-25, 2008.

AZIAN, M.; KAMAL, A. A. M.; PANAU, F.; TEN, W. K. Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, No 10, p. 1001-1005, 2001.

BANGA, S.; VARSHNEY, P. K. Effect of impurities on performance of biodiesel: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 69, No 8, p. 575-579, 2010.

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, v. 89, No 12, p. 3791–3794, 2010.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, No 3, p. 459-465, 2008.

BOCKISCH, M. **Fats and oils handbook**. Hamburg: AOCS Press, 1998. 838p.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal Lipid Science and Thecnology**, v. 107, No 3, p. 153-157, 2005.

BOOCOCK, D. G. B.; ZHOU, W.; KONAR, S. K. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, No 4, p. 367-371, 2003.

BOUAID, A.; DIAZ, Y.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Pilot plant studies of biodiesel production using Brassica carinataas raw material. **Catalysis Today**, v. 106, No 1-4, 193–196, 2005.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, 2005.

BRASIL. Resolução ANP Nº 7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial da União**, 2008.

BRASIL. Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária Nº. 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, 1999.

BRASIL. Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999. **Diário Oficial da União**, 1999.

BRASIL. Resolução Nº 49 de 26 de Novembro de 2004. **Diário Oficial da União**, 2004.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. **Transactions of the ASAE**, v. 46, No 4, 2003.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, No 6, p. 1429-1436, 2001.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the ASAE**, v. 42, No 5, p. 1203-1210, 1999.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. **Biomass & Bioenergy**, v. 31, No. 8, p. 563-568, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, No 5, p. 964 – 975, 2007.

CUNHA, M. E.; KRAUSE, L. C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R.; RODRIGUES, M. R. A.; CARAMÃO, E. B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, No 4, p. 570 –575, 2009.

D'OCA, M. G. M.; HAERTEL, P. L.; MORAES, D. C.; CALLEGARO, F. J. P.; KURZ, M. H. S.; PRIMEL, E. G.; CLEMENTIN, R. M.; MORÓN-VILLARREYES, J. A. Base/acid-catalyzed FAEE production from hydroxylated vegetable oils. **Fuel**, v. 90 p. 912–916, 2011.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, No 9, p. 4661-4670, 2007.

DIAZ-FÉLIZ, W.; RILEY, M. R.; ZIMMT, W.; KAZZ, M. Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, No 4, p. 558-563, 2009.

DIN 55939: Binders for paints and varnishes - Castor oil - Requirements and methods of test. **Deutsches Institut Fur Normung E.V.** (German National Standard), 2006.

ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., REINARES, A. R. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, No 15, 2005.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. NO<sub>x</sub> Reduction from Biodiesel Fuels. **Energy Fuels**, v. 20, No 1, p. 376-382, 2006.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, No 5, p. 405-416, 2001.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology**. John Wiley & Sons. 2002. 376p.

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of The National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, No 30, p. 11206-11210, 2006.

JANARTHANAN, A. K.; CLEMENTS, E. D.; CLEMENTS, L. D. Densities and Viscosities of Methyl Esters of Fatty Acids and Their Mixtures. Submetido ao **Journal of the American Oil Chemists Society**, 1996.

JEROMIN, L., PEUKERT, E., WOLLOMANN, G., **US Patent** 4,698,186, 1987.

JOHNSTONE, R. E.; THRING, M. W. **Pilot plants, models and scale-up methods in chemical engineering**. McGraw-HILL Book Company INC., 1957. p.307.

KAY, W. B. Gases and Vapors At High Temperature and Pressure Density of Hydrocarbon. **Ind. Eng. Chem.**, v. 28, No 9, p. 1014–1019, 1936.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F.; GRAYSON, M.; ECKROTH, D. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology. **John Wiley & Sons**. 1979. 869 p.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, No 10, p. 823-833, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, No 10, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 79, No 9, p. 847-854, 2002.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Edgard Blücher. 2006. 352p.

KYWE, T. T.; OO, M. M. Production of Biodiesel from Jatropha Oil (Jatropha curcas) in Pilot Plant. **Proceedings of world academy of science, engineering and technology**, v. 38, p. 481 - 487, 2009.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X. LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, No 4, p. 1083-1095, 2010.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social**. Consultoria Legislativa. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

LIN, L., YING, D., CHAITAP, S., VITTAYAPADUNG, S. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, v. 86, No 5, p. 681-688, 2009.

LÔBO, I.V.P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v.32, No.6, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y. J.; LOPEZ, LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, No. 14, p. 5353-5363, 2005.

LOVINS, A. B; DATTA, E. K.; BUSTNES, O.; KOOMEY, J. G.; GLASGOW, N. J. **Winning the Oil Endgame**. Snowmass: Rocky Mountain Institute, 2005. 306p.

MA, F.; CLEMENTS; L.D.; HANNA M.A. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. **Transactions of the ASAE**, v. 41, No. 5, p. 1261–1264, 1998.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, No 1, p. 1-15, 1999.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Variables affecting the production of standard biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, No 2, p. 189-195, 2007.

MARQUES, M. V.; MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, No. 4, p. 978-980, 2010.

MARTER, A. D. **Castor: Markets, Utilization and Prospects**. Tropical Product Institute. 1981. 63 p.

MEHER L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, No 3, p. 248-268, 2006.

MENDOW, G.; MONELLA, F. C.; PISARELLO, M. L.; QUERINI, C. A. Biodiesel production from non-degummed vegetable oils: Phosphorus balance throughout the process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, No 5, p. 864-870, 2011.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., WOLF, C. R., SILVA, E. C., LIMA, G E. S., COIMBRA, M. A., SOLETTI, J. I., CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of Castor and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, No. 9, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy & Fuels**, v. 21, No 6, 3746–3747, 2007.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A; ORTIZ, S. C. A; CREXI, V. T; SILVA, R. L.; SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, No 1, p. 23-33, 2001.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda. 1998. 150p.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, No 9, p. 1086-1091, 2006.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. In: SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley & Sons, 2005. 3616p.

PRATAS, M. J., FREITAS, S. V. D.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models. **Energy & Fuels**, v. 25, No 5, p. 2333–2340, 2011.

RAMADHAS, AS; JAYARAJ, S; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, No 4, p. 335-340, 2005.

SALUNKE D. K., Desai B. B. **Post-harvest Biotechnology of Oil Seeds**, CRC Press, 1986. p.288.

SCHOLZ V.; SILVA, J. N. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, No 2, p. 95-100, 2008.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V; JANULIS, P.; KITRYS, S. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, No 12, p. 831-83, 2004.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N.; Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, No 12, p. 2355-2373, 2008.

SOBOLEV, E. P.; CHURSHUKOV, E. S.; ROZHKOV, I. V.; RUBINSHTEIN, I. A. Corrosivity of sulfur-bearing diesel fuels. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 2, No 9, p. 648-650, 1966.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, No 2, p. 111-133, 2000.

SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley & Sons, 1982. p. 600.

TOMASEVIC, A.V.; MARINKOV, S. S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v. 81, No 1, p. 1-6, 2003.

VELJKOVIC, V. B.; LAKICEVIC, S. H.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotianatabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v. 85, No 17-18, p. 2671-5, 2006.

VITOUSEK, P. M. Beyond Global Warming: Ecology and Global Change. **Ecology**, v. 75, No 7, p. 1861–1876, 1994.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, No 1, p. 184-188, 2007.

WARD, J. A. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 53, No 6, p. 261-264, 1976.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON E. E.; DUPUIS, R. N. A Report On Ester Interchange. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.21, No 5, p. 145-148, 1944.

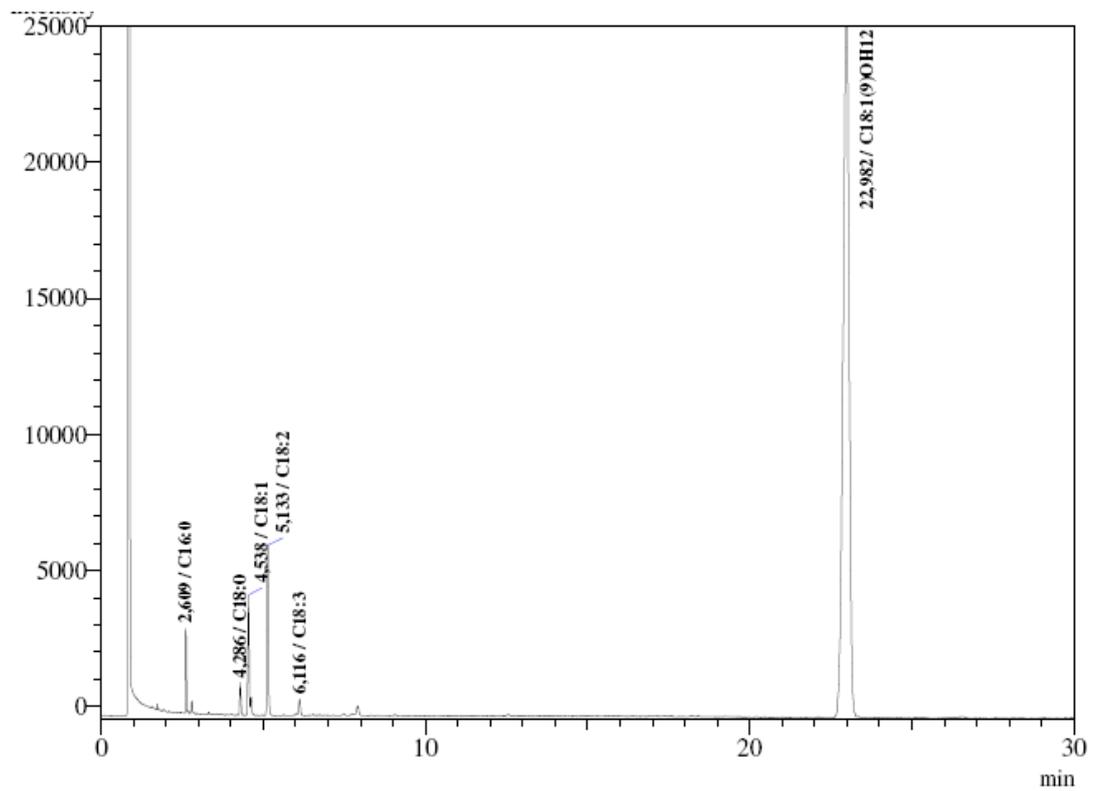
ZHANG, J. J.; JIANG, L. F. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 99, No 18, p. 8995-8998, 2008.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C. C.; VALI, S. R.; JU, Y. H. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, No 17, p. 1889-1896, 2005.

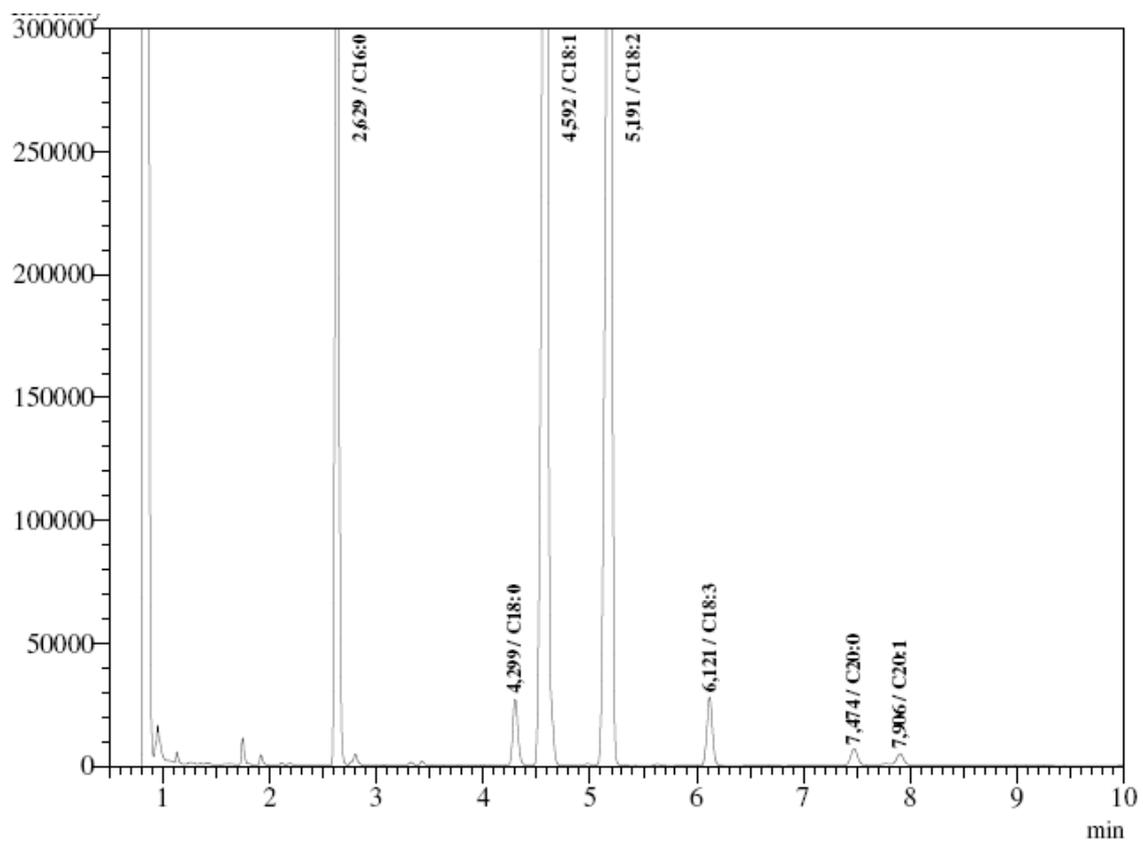
## Anexos

### Anexo 1

#### Cromatogramas dos óleos de mamona e arroz



**Figura 17:** Cromatograma do óleo de mamona



**Figura 18:** Cromatograma do óleo de arroz

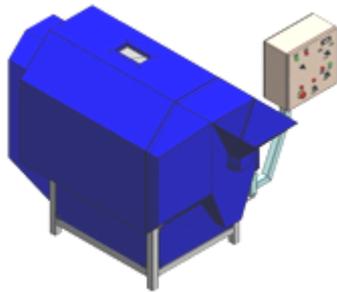
## Anexo 2

### Descrição da Planta Piloto

A Planta Piloto do projeto *Unidade Demonstrativa para a Produção de Biodiesel de Mamona no Extremo Sul do Rio Grande do Sul – BIOSUL-RS* é formada por duas unidades: uma unidade extratora de óleos brutos e uma unidade de síntese em batelada.

Os equipamentos que formam a Unidade extratora de óleo bruto são enunciados a seguir:

- Secadora Mistura Rotativa SMR 610 – 30 kg/operação



**Figura 19:** Operação de secagem

- Extratora de Óleo ERT 60 II - 50 kg/h



**Figura 20:** Operação de extração

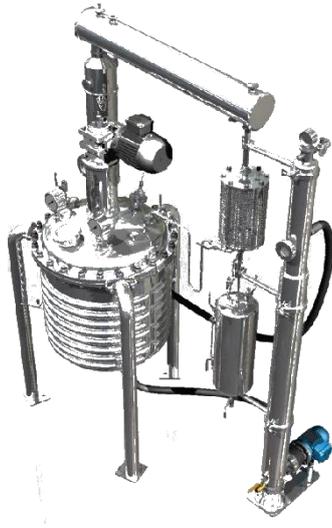
- Filtro tipo Bag



**Figura 21:** Operação de filtração

Os equipamentos que constituem a Unidade de síntese em batelada são listados como:

- Reator Batelada Metalquim – 200 litros



**Figura 22:** Reator batelada

- Decantador
- Coluna vertical com resina Amberlite B10DRY