

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS - PEP

PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PLANTA DE BAIXO CUSTO
UTILIZANDO ÓLEO DE GORDURA RESIDUAL E
AQUECIMENTO TÉRMICO SOLAR

Autor: Iraí Tadeu Ferreira de Resende

Orientadores: Prof^o. Ph.D. Renan Tavares Figueiredo

Prof^a. Dra. Manuela Souza Leite.

ARACAJU, SE - BRASIL

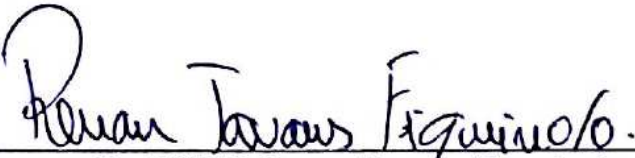
FEVEREIRO DE 2015

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PLANTA DE BAIXO CUSTO
UTILIZANDO ÓLEO DE GORDURA RESIDUAL E
AQUECIMENTO TÉRMICO SOLAR**


Iraí Tadeu Ferreira de Resende

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

Aprovada por:



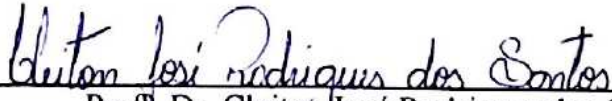
Prof^o Ph.D. Renan Tavares Figueiredo



Prof^o Dr^a. Manuela Souza Leite



Prof^o. Dr. Luiz Fernando Romanholo Ferreira



Prof^o. Dr. Cleiton José Rodrigues dos Santos

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PLANTA DE BAIXO CUSTO
UTILIZANDO ÓLEO DE GORDURA RESIDUAL E
AQUECIMENTO TÉRMICO SOLAR**

FICHA CATALOGRÁFICA

R433p	<p>Resende, Iraí Tadeu Ferreira de</p> <p>Produção de biodiesel em planta de baixo custo utilizando óleo de gordura residual e aquecimento térmico solar / Iraí Tadeu Ferreira de Resende; orientação [de] Prof^o. Ph.D. Renan Tavares Figueiredo, Prof^a. Dr^a. Manuela Souza Leite – Aracaju: UNIT, 2015.</p> <p>107 p. il.: 30 cm</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)</p> <p>1. Biodiesel. 2. Arduino. 3. Óleo de gordura residual. 4. Termossifão. I. Figueiredo, Renan Tavares. (orient.). II. Leite, Manuela Souza (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.</p> <p>CDU: 662.756</p>
-------	--

Dedico este trabalho aos meus pais, Cândido e Maria de Fátima que sacrificaram seus títulos acadêmicos para adquirirem majestosamente o título mais importante: o de serem pais. A Nayara Dias, minha esposa, por seu amor devotado e ao meu querido filho Cândido Arthas.

"Os anos revelam as coisas que os dias escondem"

Provérbio Chinês

AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus misericordioso, aos espíritos de luz que me acompanham, dentre eles, meus queridos avós Berenice, Barrinhos, Josefa Elim e Zaride.

Aos meus queridos pais, Maria de Fátima e Cândido, meus exemplos e orgulho.

A minha querida esposa Nayara Dias e a meu filho brutal Cândido Arthas.

Aos meus queridos irmãos, Janaína, Helena e Joseph, meus queridos sobrinhos João Pedro e Arthur e aos meus queridos cunhados Rodrigo e Idamar.

Aos meus tios dos Andrade Ferreira, por sempre me apoiarem.

Ao meu querido tio Carlinhos e Elza e tia Edna, por sempre torcerem por mim.

A Kelly, dona Marly e Kleber, pelo apoio.

Ao meu orientador, o cangaceiro Renan Tavares, por assumir a responsabilidade de me orientar, por me dar suporte nas horas que mais precisei, sem hesitar em nenhum momento. Serei eternamente grato ao senhor.

A professora Manuela Leite, pelas contribuições e orientação em minha jornada acadêmica.

Ao caro Professor Álvaro Lima, por ser decisivo em minha jornada acadêmica.

Ao caro Professor Luiz Romanholo, que me acompanhou durante a minha caminhada na pesquisa, contribuindo de forma ímpar na minha formação como pesquisador.

Ao caro Professor Cleiton Rodrigues, pelo enorme apoio e pelos valiosos conselhos.

A Professora Rita Miranda pelos valiosos conselhos.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UNIT, no qual tive oportunidade de ser aluno, que nessa jornada muito me ensinaram.

Aos meus queridos amigos, meus exemplos de profissionais, os professores Ana Cláudia, Denilson Gonçalves e Gilderlan Rodrigues. Estarei sempre em débito com vocês.

Ao meu querido mestre Waldiney Giacomelli, pelos maravilhosos ensinamentos.

Aos meus colegas do Instituto Federal de Sergipe pelo grande apoio.

Aos meus queridos amigos, os professores Luiz Alberto e Geovânia Dantas, a quem eu tenho a oportunidade de receber valiosos ensinamentos sempre que encontro.

Ao meu amigo Pedro Campello, pela ímpar ajuda ao longo desse caminho.

Aos meus queridos amigos, os pesquisadores Marluce Santos, Vanina Viana, Leandro, Ingrid e Ashton Brasil, por poder ter oportunidade de receber valiosos conselhos, profissionais e pessoais.

Aos meus queridos amigos, Kenia, Acácia, Fred e Danilo, pelos grandes momentos juntos.

Ao meus amigos Wendell Campos, Júlia e Amélia, pelas horas despendidas no laboratório me ajudando nos experimentos.

Ao meu querido amigo Mozart, por me ajudar e guiar em momentos tão decisivos.

Ao caro Anderson, por me ajudar na elaboração dos resultados que convergiram da redação dessa dissertação.

A Camarilla de Aracaju, em especial os membros Adolfo (Matheus), Consuelo (Nayara), Mandrak (Savanel) e Radrid (Vinícius), pelas incontáveis horas de diversão.

Ao meu querido amigo Arnaldo Aragão, pela imensurável ajuda.

Ao meu querido amigo Wendell Gonzaga, pelas incontáveis horas de discussão sobre as coisas da vida, ajudando na formação das minhas ideias.

A minha querida amiga Damilis Viana, pelas discussões sobre como a história do mundo.

Ao World of Warcraft (WOW), pelas incontáveis horas de diversão e distração.

PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PLANTA DE BAIXO CUSTO UTILIZANDO ÓLEO DE GORDURA RESIDUAL E AQUECIMENTO TÉRMICO SOLAR

Iraí Tadeu Ferreira de Resende

Devido à crescente demanda por combustível, para diversas finalidades, pelo mercado consumidor, os combustíveis derivados de alquil-ésteres de ácidos graxos surgem como fontes alternativas ao diesel derivado do petróleo, colaborando para a matriz energética nacional e para a redução de gases tóxicos na natureza, possibilitando ainda renda para famílias carentes de áreas urbanas e rurais. A rota química mais utilizada para obtenção deste combustível é a transesterificação. Nesta, pela reação de um álcool com os triacilgliceróis presentes em óleos vegetais, é produzido o biodiesel. Este trabalho propõe a utilização de materiais de baixo custo e aplicação de técnica de controle de temperatura em uma planta de escala laboratorial para produção de biodiesel. A planta é composta de um reator de aço-inox batelada com capacidade de aproximadamente 0.6 L, bomba volumétrica, termossifão, tanque térmico e sensor de temperatura. A temperatura do processo foi controlada através de um Arduino. O equipamento mostrou-se viável tecnicamente, com a produção de biodiesel a máximo rendimento de 51,85% a temperatura de 40 °C e razão molar óleo/álcool 1:9.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Arduino, Óleo de Gordura Residual e Termossifão.

BIODIESEL PRODUCTION BY THERMAL SOLAR HEATING IN A LOW COST PLANT USING WASTE COOKING OIL

Iraí Tadeu Ferreira de Resende

Due to growing demand for fuel, for several goal, by the consumer market, the fatty acid alkyl esters appears as an alternative source to petroleum diesel, collaborating to the national energetic matrix and to the reduction of toxics gases in nature, enabling income to needy families on urban and rural areas. The most used chemical route to obtainment of this fuel is transesterification. In this, by the reaction of an alcohol with triacylglycerols present in vegetables oils, biodiesel is produced. This paper proposes the utilization of low costs materials and technical application of temperature control in a laboratorial scale plant to biodiesel production. The plant consists of stainless steel batch reactor with a capacity of 0.6 L, volumetric pump, thermosyphon, thermal tank and temperature sensor. The process temperature was controlled by an Arduino. The equipment proved to be feasible technically, with the production of biodiesel on maximum yield of 51,85% at temperature of 40°C and molar ratio oil/alcohol 1:9.

KEYWORDS: Biodiesel, Arduino, Wasted Cooking Oil and Thermosyphon.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
CAPÍTULO 1	01
1. INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2	04
2. OBJETIVOS	04
2.1. Objetivo Geral.....	04
2.2. Objetivos Específicos.....	04
CAPÍTULO 3	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1. Panorama Energético.....	05
3.2. Biodiesel: combustível ecológico.....	05
3.3. Biodiesel no Brasil	08
3.4. Matéria-prima para produção de biodiesel	10
3.4.1. Oleaginosas.....	10
3.4.2. Óleo de Gordura Residual	13
3.4.3. Etanol.....	16
3.5. Catalisadores.....	18
3.5.1. Catalisadores Homogêneos.....	18
3.5.1.1 Catalisadores Homogêneos Alcalino	18
3.5.1.2 Catalisadores Homogêneos Ácidos	20
3.5.1.3 Catalisadores Homogêneos Enzimáticos.....	21
3.5.2. Catalisadores Heterogêneos.....	23
3.6 Transesterificação.....	24
3.6.1. Transesterificação utilizando catalisadores homogêneos.....	26
3.6.2. Transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos.....	28
3.7 Arduino	29
3.8 Energia Solar	32
3.8.1 O Sol.....	32
3.8.2 Termossifão	33
3.8.3 Paineis Fotovoltaicos	36
CAPÍTULO 4	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Projeto e montagem da planta de produção de biodiesel.....	40
4.2 Montagem do termossifão e reservatório de AGU	42
4.3. Preparação do OGR.....	44
4.3.1 Coleta do óleo de gordura residual	44
4.3.2 Processo de tratamento do OGR.....	45
4.3.3 Filtração/Homogeneização do OGR	45
4.3.4 Secagem do OGR	47

4.4 Caracterização do OGR	47
4.4.1 Índice de Acidez.....	47
4.4.2 Umidade.....	48
4.5 Produção de biodiesel de óleo de gordura residual	49
4.5.1 Planejamento Experimental.....	49
4.5.2 Procedimento para a produção de biodiesel etílico de OGR	50
4.5.3 Processo de Transesterificação.....	51
4.5.4 Monitoramento e controle do processo	52
4.5.5 Purificação do Biodiesel.....	54
4.5.5.1 Separação de fases.....	54
4.5.5.2 Neutralização.....	55
4.5.5.3 Lavagem do biodiesel.....	55
4.5.5.4 Secagem do biodiesel	57
4.6 Caracterização do Biodiesel.....	57
4.6.1 Cromatografia	57
4.6.2 Sistema cromatográfico – Análise do éster etílico.....	58
CAPÍTULO 5	60
5 Resultados e discussões	60
5.1 Comportamento da eficiência de sistema de controle térmico.....	60
5.2 Propriedades físico-químicas do OGR.....	62
5.3 Análises cromatográficas das amostras de biodiesel produzidas em laboratório ...	63
5.4 Custo do investimento para a montagem da planta de biodiesel.....	81
CAPÍTULO 6	82
6. CONCLUSÕES	82
CAPÍTULO 7	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de uma molécula de triglicerídeo	11
Figura 2 – Percentual de diferentes de matéria-prima utilizada na produção de biodiesel .	15
Figura 3 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais	29
Figura 4 - Arduino	31
Figura 5 - Modelo de funcionamento de um termossifão.....	35
Figura 6 – Alimentação de carga por sistema fotovoltaico	38
Figura 7 – Representação da planta em escala laboratorial (instrumentos e fluxo de reagentes e água)	41
Figura 8 – Montagem do termossifão e reservatório de água.....	43
Figura 9 – Planta de produção de biodiesel.....	44
Figura 10 – Fluxograma de preparação do OGR.....	45
Figura 11 – Modelo de filtragem do OGR	46
Figura 12 - Filtragem do OGR	46
Figura 13 - Fluxograma do processo de produção de Biodiesel.....	51
Figura 14 - Hardware do sistema de monitoramento e controle.....	53
Figura 15 - Biodiesel e glicerina.....	54
Figura 16 - Biodiesel e água	56
Figura 17 - (a) e (b) - dados de aquisição de temperatura, resultantes do controle feito da mesma, ao longo do processo de produção de biodiesel para amostras de biodiesel produzidas a temperatura de 35°C (a) e 40°C (b) a uma razão molar óleo/álcool 1:6	61
Figura 17 (c) e (d) - dados de aquisição de temperatura, resultantes do controle feito da mesma, ao longo do processo de produção de biodiesel para amostras de biodiesel produzidas a temperatura de 35°C (a) e 40°C (b) a uma razão molar óleo/álcool 1:9	61
Figura 17 (e) - dados de aquisição da média de temperatura, resultantes do controle feito da mesma, ao longo do processo de produção de biodiesel para as amostras de biodiesel produzidas à temperatura de 37.5°C a uma razão molar óleo/álcool 1:7.5	62
Figura 18 (a) e (b) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 35°C e a razão molar de 1:6 óleo\álcool.....	65
Figura 18 (c) e (d) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 40°C e a razão molar de 1:6 óleo\álcool.....	66

Figura 18 (e) e (f) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 35°C e a razão molar de 1:9 óleo\álcool.....	69
Figura 18 (g) e (h) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 35°C e a razão molar de 1:9 óleo\álcool.....	71
Figura 18 (i), (j) e (k) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 37.5°C e a razão molar de 1:7.5 óleo\álcool.....	73
Figura 19 – Superfície de resposta (a) temperatura vs rendimento da reação e (b) razão molar vs rendimento da	77
Figura 19 – Superfície de resposta (c) temperatura vc razão molar vc rendimento da reação.....	77
Figura 20 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento da reação.....	78
Figura 21 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo relacionado ao rendimento da reação (%)......	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Oferta de Energia Interna – OIE (tep e %).....	09
Tabela 2 - Estruturas moleculares de ácidos graxos.....	11
Tabela 3 – Composição de ácidos graxos em alguns vegetais	12
Tabela 4 – Produtividade média e o rendimento em óleo por hectare (kg/ha).....	13
Tabela 5 – Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região	16
Tabela 6 – O Sol – composição química principal	32
Tabela 7 – Quantidade de OGR coletado nas residências	44
Tabela 8 - Variáveis independentes de acordo com o planejamento fatorial	50
Tabela 9 - Massa, volume e densidade das amostras	52
Tabela 10 - Condições cromatográficas para análise de biodiesel	59
Tabela 11 – Propriedades físico-químicas do OGR	64
Tabela 12 (a) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão molar 1:6	65
Tabela 12 (b) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão molar 1:6	66
Tabela 12 (c) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão molar 1:6	67
Tabela 12 (d) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão molar 1:6	68
Tabela 12 (e) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão molar 1:9	70
Tabela 12 (f) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão molar 1:9	70
Tabela 12 (g) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão molar 1:9	72
Tabela 12 (h) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão molar 1:9	72
Tabela 12 (i) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 37.7°C e razão molar 1:7.5	74

Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 e as respostas relacionadas à caracterização do biodiesel produzido	75
Tabela 14 – Efeitos para variáveis significativas obtidas pelo estudo estatístico.....	79
Tabela 15 – Análise de Variância para o modelo proposto relacionado ao rendimento (%)	80
Tabela 16 – Custo dos materiais utilizados na montagem da planta produtora de biodiesel	81

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Em conjunto com o crescimento industrial e populacional há o crescimento pela demanda energética. Existe uma preocupação mundial em relação à utilização de derivados do petróleo, com combustível não renovável, visto que são as maiores fontes causadoras de poluição no planeta, pois promovem mudanças climáticas graves, além de ser fator direto de crises econômicas e sociais em vários países. Com isso, há hoje em dia, além de uma busca, há uma necessidade também mundial de produção de energia menos poluente para substituir gradativamente a energia derivada do petróleo. A utilização do biodiesel é uma alternativa como substituto no uso de combustíveis derivados de petróleo.

O biodiesel é uma fonte alternativa de energia economicamente atrativa, que pode ser produzido utilizando óleos vegetais virgens ou já utilizado ou ainda gordura animal como matéria-prima. Tem as vantagens de ser biodegradável, renovável, menos poluente e um também um importante papel de inclusão social devido a agricultura familiar ou mesmo cooperativas de catadores de óleo de gordura residual (BALAT, M. & BALAT, H., 2008; BENAVIDES *et al.*, 2012; WALI *et al.*, 2013).

O biodiesel é formado a base de ésteres, podendo ser obtido pela reação de transesterificação de triglicérides presentes em oleaginosas, juntamente com um álcool na presença de um catalisador, resultando em um alquil-éster (biodiesel) e glicerina. A reação de transesterificação pode ter seu rendimento afetado por fatores como relação molar entre o álcool e o triglicérido, tempo de reação, tipo de catalisador utilizado, temperatura de reação, quantidade de ácidos graxos livres, velocidade de agitação do

conteúdo reagente e quantidade de água contida nos óleos ou gorduras utilizados. Logo, o conhecimento desses parâmetros no processo é de grande importância para manter os produtos dentro das especificações desejadas, além de manter o processo o mais estável possível e garantindo a máxima uniformidade do produto, favorecendo o aumento da produtividade (MJALLI *et al.*; 2009; ENDALEW *et al.*; 2011; WALI *et al.*, 2013).

Apesar de existir um conhecimento solidificado em relação à transesterificação de óleos vegetais para a produção do biodiesel, em geral, são utilizados equipamentos para a montagem das plantas de produção e monitoramento de processos que aumentam o custo da mesma. Há uma carência na literatura de estudo voltada para a redução de custo do investimento da planta e dos elementos que participam do processo, como o fluido que aquece o sistema reacionário e o monitoramento e controle das variáveis do processo (SOUZA *et al.*; GUERREIRO, 2014; TEIKARI, 2012).

O trabalho tem como foco e motivação a criação de uma tecnologia inovadora que reduzirá os custos da produção de biodiesel. Para atingir tal objetivo foi utilizada uma planta piloto em escala laboratorial, onde a reação de produção do biodiesel aconteceu dentro de um reator em batelada encamisado que foi aquecido através de um sistema de aquecimento de água por termossifão (captando a energia solar). No nosso estudo foi produzido biodiesel etílico de óleo de gordura residual utilizando como catalisador o hidróxido de sódio, com relações molares óleo/álcool de 1:6 e 1:9 as temperaturas de 35°C, 37.5°C e 40°C. As amostras produzidas foram em seguida caracterizadas por cromatografia gasosa (CG), utilizando como amostra padrão heptadecanoato.

O presente trabalho está dividido em sete capítulos:

No primeiro capítulo é apresentada na introdução uma descrição das considerações iniciais, onde é abordado o problema investigado e a delimitação do

assunto sobre produção do biodiesel como vetor energético. No segundo capítulo são descritos os objetivos gerais e específicos.

No terceiro capítulo é exposta uma revisão na qual são abordados os principais assuntos correlacionados ao desenvolvimento da revisão, tais como: Visão do panorama energético nacional, enfatizando algumas vantagens para o uso da energia sustentável, com base no sistema de energia produzida por biodiesel; abordagem sobre o biodiesel e seus métodos de produção; processo de produção do biodiesel (variáveis que influenciam no processo), mecanismos de reação e suas limitações.

No quarto capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), tais como a preparação das amostras de óleo de gordura residual até a produção do biodiesel, bem como as caracterizações através de cromatografia gasosa (CG).

No quinto capítulo são descritos os resultados e discussões do trabalho experimental desenvolvido relacionado ao método de preparação e caracterizações.

No sexto capítulo contém as conclusões.

No sétimo capítulo contém as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Produção de biodiesel etílico utilizando óleo de gordura residual em um sistema reacional de baixo custo, em escala laboratorial, aplicando aquecimento térmico solar.

2.2. Objetivos Específicos

- Projetar e construir uma planta de produção de biodiesel com materiais de baixo custo;
- Produzir biodiesel etílico nas proporções molares de 1:6 e 1:9 óleo/álcool e nas temperaturas de 35°C, 37.5°C e 40°C, utilizando óleo de gordura residual.
- Utilizar microcontrolador de baixo custo para o monitoramento e controle do processo;
- Utilizar termossifão de baixo custo para o aquecimento do fluido a ser utilizado no sistema reacional;
- Caracterizar as amostras produzidas para verificar o fator de conversão da reação, através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GCq/MS);
- Avaliar a influência das variáveis na preparação (razão molar e temperatura) mediante planejamento experimental estatístico;
- Avaliar o desenvolvimento da planta projetada na produção de biodiesel;
- Contribuir com conhecimento científico no desenvolvimento do processo e produção de energia limpa e sustentável.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Panorama Energético

Energia é um fator indispensável na sociedade, sendo considerada indispensável para o desenvolvimento econômico, científico e social. Apesar dos recursos energéticos serem necessários para a melhoria da qualidade de vida da humanidade, podem ocasionar alguns impactos ambientais, desde o aumento da emissão de gases tóxicos a destruição de ecossistemas (DINCER *et al.*, 2005).

Devido a frequente utilização de combustíveis fósseis, conhecidos por produzirem agentes poluidores, como fonte de geração de energia, há uma crescente ameaça a sustentabilidade ambiental. Apesar de outrora esses combustíveis serem privilegiados no atendimento das necessidades de energia, atualmente qualquer percentual de aumento de combustível proveniente dessa fonte pode acarretar em danos ao meio-ambiente. Logo, é necessária a utilização de energia proveniente de fontes sustentáveis e renováveis como o biodiesel (ROSEN *et al.*, 2001).

3.2. Biodiesel: combustível ecológico

Grande parte da energia utilizada no mundo, seja para uso em transporte ou para produção de energia elétrica, são geralmente derivadas do petróleo, gás natural, carvão, hidráulica ou nuclear. Tais fontes, em geral, agridem severamente o meio ambiente, seja através da emissão de gases tóxicos, com a queima de combustíveis, com o grande deslocamento de massa de água para construção de reservatórios, destruindo

ecossistemas ou mesmo no descarte de material radioativo inadequado. Dos combustíveis fósseis, o diesel é o mais utilizado combustível no mundo (BOLETIM ENERGÉTICO NACIONAL, 2013), principalmente ou na geração de energia elétrica ou no transporte veicular. A produção de gases tóxicos derivados do uso do diesel produzido através do petróleo, contribuem para acúmulo de gases na atmosfera que produzem o efeito estufa, assim como para a poluição do meio ambiente, sendo uma constante preocupação da população mundial.

Contudo, uma alternativa a utilização de combustível derivado do petróleo é o biodiesel, que está entre as fontes alternativas de energia que mais atrai pesquisas e investimentos. Biodiesel é um mono-alquil éster de cadeia longa produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal (fontes de triglicerídeos), gorduras animais ou óleo de gordura residual (óleo descartado de frituras). Por ser um combustível produzido através de fontes renováveis, é menos tóxico em relação a outros combustíveis, devido ao fato de emanar menos poluentes quando ocorre sua queima, é biodegradável, não contribuindo de forma significativa para o aquecimento global, devido absorção do monóxido e dióxido de carbono pelas oleaginosas, sendo menos prejudicial ao meio ambiente (BALAT, M. & BALAT, H., 2008; GANDURE *et al.*, 2014).

Sabe-se que com a utilização do biodiesel estabelece-se um ciclo fechado de carbono desde a cultura da matéria-prima até a produção do combustível (GANDURE, *et al.*, 2014). Em seu trabalho, GOES *et al.* (2010) afirmam que o biodiesel pode reduzir em 48% e 78%, respectivamente, as emissões de monóxido de carbono e dióxido de carbono CO e CO₂, devido a reabsorção desses gases pelas plantas, e em aproximadamente 100% as emissões de óxidos de enxofre (SO_x), este último, poluente encontrado no diesel de petróleo, devido a ausência de enxofre nesse combustível. A

redução da emissão desses poluentes na natureza pode chegar a aproximadamente cinco milhões de toneladas.

Entre as vantagens citadas anteriormente, há também o fato de que a quantidade de calor gerada através da queima do biodiesel é próxima a quantidade de calor gerada do diesel derivado do petróleo. ENWEREMADU *et al.* (2011) fizeram um estudo comparativo utilizando diesel derivado de petróleo e biodiesel de ésteres metílicos, em um motor diesel Lombardini e concluíram que não somente o biodiesel pode gerar uma quantidade de energia próxima a gerada pelo diesel de petróleo, como é possível a utilização do biodiesel em motores diesel sem a necessidade de adaptação. Na comparação entre as propriedades do diesel derivado de petróleo e biodiesel INNOCENT *et al.* (2013), também chegaram a conclusão de que a quantidade de energia gerada pela queima do biodiesel é aproximada a quantidade de energia gerada pela queima do diesel derivado de petróleo, com a vantagem de que há grandes reduções de material particulado, chegando a cerca de 85%.

LIMA (2004) e GONÇALVES *et al.* (2013) em seus estudos, afirmam que o biodiesel pode gerar emprego e renda para as pessoas de baixa renda, principalmente pela agricultura familiar, através do cultivo de oleaginosas que podem ser utilizadas como fonte de matéria-prima para produção do combustível. No meio urbano, a inclusão social atrelada ao biodiesel, advém de cooperativas de catadores de óleo de gordura residual, que vendem para empresas produtoras de biodiesel o óleo coletado, retirando daí sua fonte de renda. Em ambos os casos, a indústria do biodiesel promove o desenvolvimento, ampliando o mercado de trabalho e valorizando os recursos energéticos nacionais.

3.3. Biodiesel no Brasil

O Brasil é destaque na produção de energia limpa através de fontes alternativas de energia. Segundo o Boletim Energético Nacional (BEN 2013), a máxima participação do petróleo e seus derivados na matriz energética ocorreu em 1979, quando atingiu 50.4%. Porém, houve uma redução de 6.4% entre 1973 e 2012 demonstrando que o país, seguindo a tendência mundial, vem desenvolvendo esforços significativos na substituição da produção de energia derivada de fontes fósseis por fontes de energia renovável.

A Tabela 1 demonstra o aumento da participação da utilização das fontes renováveis na Oferta Interna de Energia (OIE) em relação aos anos de 2011 e 2012, passando de uma produção de 119.809 milhões de toneladas em 2011 para 120.242 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) em 2012. Tais fontes são de grande importância para o Brasil, visto que, como mostra a Tabela 1, representam atualmente 42.4% do total da oferta interna de energia do país. É importante ressaltar que a participação de fontes alternativas de energia como a eólica, a solar e o biodiesel, entre outras, obtiveram juntas um crescimento em relação ao ano anterior de 5.8%, passando de 11.113 para 11.754 milhões de tep, que em termos de produção foi um aumento de aproximadamente 641 milhões de tep, setor esse que demonstra ser de grande atratividade econômica.

Em relação aos 11.754 milhões de tep produzidos por outras fontes, como descrito na Tabela 1, o biodiesel participa com aproximadamente 22.65%, com uma produção em torno de 2.717 milhões de tep desse total. O biodiesel representa ainda 0.8% do total da matriz energética brasileira (BEN, 2013).

Tabela 1 - Oferta de Energia Interna – OIE (tep em %)

ESPECIFICAÇÃO	mil tep		12/11%	Estrutura %	
	2011	2012		2011	2012
NÃO-RENOVÁVEL	152.529	163.365	7,1	56	57,6
Petróleo e Derivados	105.172	111.193	5,7	38,6	39,2
Gás Natural	27.721	32.598	17,6	10,2	11,5
Carvão Mineral e Derivados	15.449	15.287	-1	5,7	5,4
Urânio (U3O8) e Derivados	4.187	4.286	2,4	1,5	1,5
RENOVÁVEL	119.809	120.242	0,4	44	42,4
Hidráulica e Eletricidade	39.923	39.181	-1,9	14,7	13,8
Lenha e Carvão Vegetal	25.997	25.735	-1	9,5	9,1
Derivados da cana-de-açúcar	42.777	43.572	1,9	15,7	15,4
Outras Renováveis	11.113	11.754	5,8	4,1	4,1
Total	273.338	283.607	4,1	100	100

Fonte: Boletim Energético Nacional, 2013

Outra grande importância sobre o biodiesel no Brasil é que por Lei há uma obrigação da inserção de uma porcentagem de biodiesel no diesel produzido do petróleo distribuído comercialmente, sendo essa porcentagem de 5% prevista pela Lei 11.097 de janeiro de 2005, Lei que regulamenta o PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, entrando em vigor em primeiro de janeiro de 2010.

O PNPB tem como objetivo a implementação sustentável, tanto técnica, como economicamente, da produção e uso do Biodiesel, com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, como a inserção da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel, gerando assim ganhos econômicos para as famílias envolvidas na produção, de forma sustentável e ajudando a preservar o meio ambiente.

Em 2008, segundo a Agência Nacional de Petróleo – ANP, com a inserção do biodiesel produzido nesse ano ao diesel de petróleo, foi possível uma economia de mais de 1 bilhão de dólares na compra de diesel de petróleo, visto que o Brasil importa o

diesel. Já entre 2012/2013 houve um maior investimento na produção de biodiesel, onde foram produzidos aproximadamente 2,7 bilhões de litros, gerando anualmente bilhões de dólares em economia para o governo. Tal produção é devido ao grande número de plantas produtoras de biodiesel no Brasil. Atualmente existem mais de 60 plantas produtoras autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 6.853 mil m³/ano (571 milhões de litros/mês). Os números de produção podem ser aumentados com a autorização prevista de novas plantas produtoras em 2015, demonstrando o grande interesse do governo na produção de biodiesel (BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, MARÇO 2014).

3.4. Matéria-prima para produção de biodiesel

3.4.1 Oleaginosas

Dentre os materiais produzidos de origem vegetal, os óleos vegetais constituem um dos principais produtos, com cerca de dois terços utilizados na produção de alimentos, que fazem parte da dieta humana, além de serem de grande importância para a indústria, principalmente na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes e carburantes como o biodiesel.

Os óleos são substâncias insolúveis em água, formados em sua maioria por ésteres de triglicerídeos e em menor proporção monoglicerídeos e diglicerídeos, além de ácidos graxos livres, esteróis e vitaminas. Suas propriedades são determinadas pela natureza dos ácidos graxos que o constitui. A quantidade de grupos acila saturados e insaturados encontrados nos triglicerídeos distingue se o material é gordura (sólido) ou óleo (líquido). Os óleos, líquidos a temperatura ambiente, são constituídos em sua maioria por triglicerídeos formados por ácidos graxos insaturados (REDÁ & CARNEIRO, 2007).

Os óleos vegetais, possuem estrutura química como descrita na Figura 1.

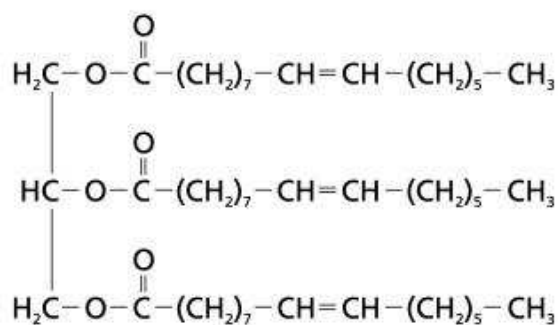


Figura 1 - Estrutura de uma molécula de triglicerídeo

Fonte: BALAT & BALAT, 2014

Diferentes tipos de ácidos graxos são encontrados em diferentes tipos de óleos vegetais. Na Tabela 2 estão representadas algumas estruturas moleculares encontradas em diferentes óleos vegetais.

Tabela 2 – Estruturas moleculares de ácidos graxos

Ácido Graxo	Nomenclatura	Estrutura (xx:y)	Fórmula
Laurico	Dodecanoico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanoico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmitico	Hexadecanoico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	Octadecanoico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Aracnídeo	Eicosanoico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behénico	Docosanoico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracosanoico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oléico	cis-9-Octadecenoico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	cis-9,cis-12-Octadecadienoico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienoico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúico	cis-13-Docosenoico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

Fonte: BALAT & BALAT, 2008

As principais espécies oleaginosas que são utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, contendo um alto teor de óleo para extração, são: soja, mamona, girassol, amendoim, algodão, dendê, canola e pinhão-manso. A soja, na qual o Brasil é

o segundo maior produtor mundial, destaca-se como principal produto para a produção do biodiesel, corroborando com aproximadamente 70% do óleo produzido (LIMA, 2004; BOLETIM ENERGÉTICO NACIONAL, 2014). A Tabela 3 mostra a composição de ácidos graxos de algumas oleaginosas.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos em alguns vegetais (%)

Óleo Vegetal	Palmitico 16:0	Esteárico 18:0	Palmitoleico 16:1	Oleico 18:1	Linoleico 18:2	Outros ácidos
Coco	5.0	3.0	-	6.0	-	65.0
Oliva	14.6	-	-	75.4	10.0	-
Algodão	28.6	0.9	0.1	13.0	57.2	0.2
Milho	6.0	2.0	-	44.0	48.0	-
Soja	11.0	2.0	-	20.0	64.0	3.0
Girassol	6.4	2.9	0.1	17.7	72.8	0.1

Fonte: Adaptado de BALAT & BALAT, 2008

Segundo DURÃES (2009), várias espécies de oleaginosas com potencial de rendimento entre 500kg/ha a 1.500kg/ha de óleo (dentre elas a soja) estão produzindo entre 400kg/ha a 800kg/ha de óleo, valores considerados baixos, enquanto que o pinhão-mansão e outras palmeiras nas quais ainda não há tecnologia consolidada para serem utilizadas como matéria-prima, têm alto potencial de rendimento, necessitando assim de pesquisas relacionadas a essas fontes de matéria-prima. A Tabela 4 faz um comparativo entre a quantidade de produção média de grãos, o teor médio de óleo de cada oleaginosa e o rendimento médio do óleo, fatores importantes, do ponto de vista econômico, no plantio de tais espécies.

A mamona, apesar de uma produtividade média de grãos menor quando comparada ao dendê, tem um alto teor médio de óleo, o que viabiliza o plantio, além da lavoura da mamona servir para a agricultura familiar, promovendo inclusão social, principalmente no semi-árido brasileiro, uma vez que tal cultura pode conviver com o regime pluviométrico da região. Sendo assim, a mamona e o dendê seriam matérias-primas indicadas para a produção de biodiesel no Brasil, a mamona pelo adaptabilidade

e grande potencial de inclusão social no semi-árido brasileiro e o dendê pela sua alta produtividade (LIMA, 2004; GONÇALVES, 2013).

Tabela 4 - Produtividade média e o rendimento em óleo por hectare (kg/ha)

Cultura	Produtividade Média de Grãos (kg/ha)	Teor Médio de Óleo (%)	Rendimento Médio em Óleo (kg/ha)
Soja	2800	20	560
Dendê	15000	26	4000
Girassol	1800	45	774
Algodão	1900	19	361
Amendoim	2400	45	788
Mamona	2000	48	470
Canola	1500	38	570
Pinhão-Manso	5000	38	1900

Fonte: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, 2007

3.4.2 Óleo de Gordura Residual – OGR

Além das oleaginosas convencionais citadas anteriormente, outra fonte que se mostra promissora para utilização como reagente na produção de biodiesel é o OGR, óleo vegetal, derivado de óleo de soja, girassol, dendê, entre outros, já utilizado para preparação de alimentos. A utilização dos OGR para a produção do biodiesel vem crescendo continuamente, já que é grande o descarte do mesmo nas cidades e seu uso é vantajoso economicamente, pois reduz os custos de produção do biodiesel (onde 90% do custo de produção é devido a matéria-prima), já que o refino de óleos vegetais virgens tem valores elevados. Além disso, a utilização de OGR propicia a sustentabilidade e preservação do meio ambiente, evitando, por exemplo, o descarte inadequado de milhares de litros de óleo já utilizado na natureza (KULKARNI, 2006; IGNAT & KISS, 2013).

Apesar do interesse comercial na utilização dos OGR, em geral, tais óleos possuem a característica de ter uma elevada quantidade de ácidos graxos livres, conseqüentemente com uma quantidade reduzida de glicerídeos, dificultando o processo de produção de biodiesel, além de prejudicar algumas propriedades inerentes que todo biodiesel com uma boa qualidade deve ter, pois uma alta quantidade de ácido graxo livres ocasiona uma maior viscosidade do óleo, assim como um maior calor específico e diminuição da atividade do catalisador, fatores que reduzem e prejudicam o processo de produção. Outro exemplo de problema ocorrido devido ao alto teor de ácidos graxos livres é a produção de sabão que favorece a solubilização do biodiesel no glicerol formando emulsão. Logo, o OGR, para ser utilizado, deve ser tratado para redução da quantidade de ácidos graxos livres. Segundo SILVA FILHO (2010), a produção de biodiesel acontecerá em sua forma completa quando os teores de ácidos graxos na matéria-prima forem inferiores a 0,5%.

A porcentagem de participação do OGR na produção de biodiesel no Brasil, em relação a outras fontes, pode ser observada através da Figura 2, onde é possível fazer um importante comparativo. Percebe-se pela Figura 2, a participação de 0.96%, que é expressiva, visto que esse percentual representa mais de dois milhões de litros na produção total de biodiesel (BOLETIM ENERGÉTICO NACIONAL, 2014).

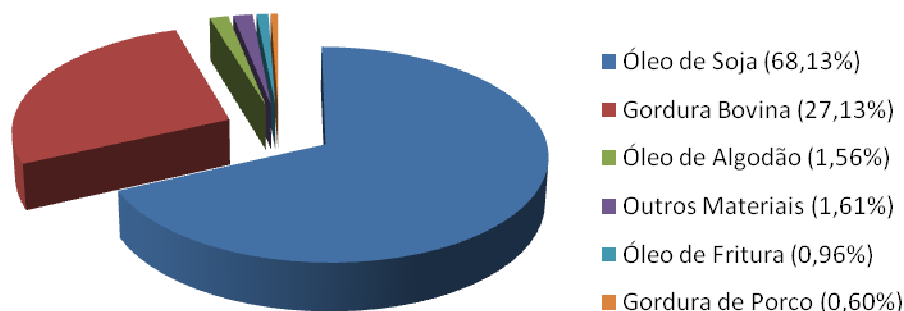


Figura 2 - Percentual de diferentes de matéria-prima utilizada na produção de biodiesel

Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel, 2014

É interessante ressaltar que a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel é diferente em relação às regiões do país. Dentre as regiões produtoras de biodiesel, observamos através dos dados da Tabela 5, que as regiões norte e nordeste, segundo o Boletim Mensal do Biodiesel de janeiro de 2014, ainda não utilizam quantidades expressivas de OGR para produção do biodiesel, apesar de existirem grandes centros urbanos com alta produção desse tipo de óleo. Este trabalho visa à produção de tecnologia para produção de biodiesel com o intuito de contribuir para a reversão desse quadro no local de atuação.

Tabela 5 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	71,66%	58,15%	79,26%	26,56%	70,27%
Gordura Bovina	24,18%	16,18%	17,22%	66,48%	27,60%
Óleo de Algodão	-	15,54%	1,48%	0,18%	
Outros Materiais Graxos	4,16%	10,12%	0,72%	3,00%	0,61%
Óleo de Fritura usado	-	-	1,32%	3,78%	0,02%
Gordura de Porco	-	-	-	-	1,49%

Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel, 2014

3.4.3 Etanol

Para a produção de biodiesel, em geral, os tipos de alcoóis mais utilizados são aqueles que possuem cadeias curtas, como o etanol, produzido a partir da cana-de-açúcar.

No Brasil, em 2012, a produção de etanol foi de 12,2 milhões tep, com um montante de 23.476.667 m³, representando 4,0% da matriz energética brasileira, um aumento de 2,4% sobre a produção de 2011. Dentre o total de etanol produzido, 59,3% referem-se ao etanol hidratado, cerca de 13.913.109 m³. Já a produção de etanol anidro, registrou-se acréscimo de 9,7%, totalizando 9.563.558 m³. Os esforços são contínuos para se utilizar de maneira viável o álcool da cana-de-açúcar. Dentre os motivos podemos citar o fato do álcool da cana-de-açúcar ser produzido por um processo químico já consolidado no país, além de ser uma fonte de energia renovável, contribuindo assim para o processo sustentável de produção. Por isso, o grande interesse de utilizar o etanol como reagente para produção de biodiesel (BEN, 2013).

Porém, deve-se levar em conta que experimentos mal sucedidos foram feitos tentando empregá-lo como reagente na produção do biodiesel, visto que grande parte do etanol utilizado é hidratado, prejudicando, como já foi observado, o processo de produção do combustível quando utilizados catalisadores alcalinos, comprometendo o rendimento da reação, levando à obtenção de uma mistura unifásica (emulsão) e não bifásica (biodiesel e glicerina, como é ideal) inviabilizando o processo de separação. Entretanto, o emprego do etanol anidro (isento de água) é viável e de extrema importância para o sucesso do processo de produção do biodiesel, porém grande parte dele é inserido na gasolina A para produção de gasolina C, restando assim a utilização de metanol para atuar como reagente na produção (LEITE, 2008; BEN 2013).

KULKARNI & DALAI (2006), descrevem um trabalho de produção de biodiesel utilizando OGR e etanol anidro como reagente, usando KOH como catalisador. Apesar de mais usualmente se utilizar metanol na literatura, o resultado do processo foi um rendimento de aproximadamente 92% da reação, demonstrando a viabilidade da utilização de etanol como reagente.

FJERBAEK (2009), utilizando catalisadores enzimáticos e os óleos de girassol, pinhão-manso, *mahua* e OGR como reagentes, a uma temperatura entre 30°C e 50°C, com tempos de reação variando entre 6h e 24h, obteve biodiesel com um rendimento de reação variando entre 76% a 98% para etanol anidro, também demonstrando excelente taxa de reação quando comparado a outros tipos de alcoóis, como o metílico, utilizados na reação de transesterificação de triglicerídeos.

TRIYONO *et al.* (2013) fizeram um estudo sobre o fracionamento das cadeias de ácidos graxos encontradas em óleo de coco virgem, através da transesterificação utilizando catalisador alcalino e etanol. Com uma proporção molar de 1:2 (entre óleo e etanol), velocidade de agitação da reação de 500 rpm, com 2% de NaOH como

catalisador e um tempo de reação de 60 minutos a temperatura ambiente, produziu etil-ester com um rendimento de 75.59%.

3.5 Catalisadores

Catalisadores são substâncias químicas que aceleram o processo de reação química sem participar da composição final do produto formado. Nos processos de produção de biodiesel é observada a utilização de catalisadores, que podem ser homogêneos ou heterogêneos.

3.5.1 Catalisadores Homogêneos

3.5.1.1 Catalisadores Homogêneos Alcalinos

Os catalisadores homogêneos estão presentes em fases iguais a dos reagentes e são divididos entre alcalinos, ácidos e enzimáticos. Em geral, os catalisadores alcalinos são os mais utilizados no processo de produção de biocombustível, mais especificamente na transesterificação, devido a seu baixo custo e por proporcionar uma maior velocidade de reação dos reagentes quando comparado a outros tipos de catalisadores. O hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são os catalisadores alcalinos mais utilizados nas pesquisas e na indústria (KULKARNI & DALAI 2006).

Em 2011, SHEN *et al.*, em seu trabalho, utilizaram catalisadores alcalinos (NaOH) na montagem e controle de um processo de produção de biodiesel utilizando óleo vegetal e metanol como reagentes. Seu uso foi devido à transesterificação alcalina ser a mais utilizada na indústria. No trabalho, foi demonstrado que é possível a redução de custos e energia na produção de biodiesel, devido à utilização de catalisador alcalino de baixo custo para aceleração da reação do processo, juntamente com um controle

automatizado do processo (utilizando software e hardware específicos para aquisição de dados e ação de controle). Devido à utilização desses fatores, foi possível a redução da proporção molar entre o metanol e o triglicerídeo em 40% (devido também a reciclagem do metanol no processo), reduzindo assim os custos de energia e de produção em 26% e 20% respectivamente.

Já em 2014, GANDURE *et al.* caracterizaram as propriedades do biodiesel derivado das plantas *Sclerocarya birrea*, *Tylosema esculentum*, *Schiziphyton rautanenii* e *Jatropha curcas* para comparar com o diesel produzido do petróleo (petrodiesel). Em seu processo foi utilizado também catalisadores alcalinos na reação de transesterificação. No resultado apresentado, foi possível produzir biodiesel de qualidade, segundo comparativo com padrões internacionais, iguais ou melhores que a do diesel convencional, como por exemplo, para a *Jatropha curcas* que apresentou mesmo ponto de névoa igual ao diesel de petróleo e níveis de acidez reduzidos em relação ao mesmo.

Apesar da grande utilização de catalisadores alcalinos nos processo de transesterificação, há possibilidade de formação de sabão devido à reação do catalisador com os ácidos graxos livres, sendo um problema, já que o sabão formado durante a reação dificulta a separação da glicerina formada, favorecendo a formação de emulsões, reduzindo o rendimento da produção do éster. A formação de sabão, geralmente é acompanhada pela formação de água, diminuindo ainda mais o rendimento da reação de transesterificação, já que há hidrólise de diglicerídeos e triglicerídeos, formando ácidos graxos (LEUNG, 2010).

3.5.1.2 Catalisadores Homogêneos Ácidos

Outro catalisador importante utilizado para a transesterificação de ácidos graxos livres é o catalisador ácido. Em relação ao catalisador alcalino, sua utilização comercial não é tão alta, e uma das razões é que a reação de transesterificação é aproximadamente 4000 vezes mais lenta em relação à alcalina. Entretanto, a utilização dos catalisadores ácidos leva uma importante vantagem em relação à alcalina por não ser fortemente afetado pela presença de ácidos graxos livres na matéria prima utilizada e ainda fazer simultaneamente a esterificação e transesterificação, dos ácidos graxos livres e triglicerídeos respectivamente. A utilização desse tipo de catalisador evita os problemas derivados da transesterificação alcalina, como a formação de sabão e hidrólise de triglicerídeos e diglicerídeos (LOTERO, 2005).

KULKARNI e DALAI (2006) relatam um experimento utilizando catalisador ácido, H_2SO_4 , e comparando-o com os básicos, NaOH e KOH respectivamente, tendo como reagente óleo de soja já utilizado e devidamente preparado e diferentes tipos de alcoóis como o metanol, etanol e propanol. O resultado do mesmo foi que a transesterificação ácida teve um maior rendimento em relação à transesterificação alcalina com exceção do metanol e o biodiesel resultante foi testado em um motor a diesel convencional, onde foi constatado que o mesmo teve seu funcionamento normal. Para diminuir a lentidão na reação foi utilizada uma maior relação molar entre os triglicerídeos e o álcool utilizado, que foi de 6:1.

Outro trabalho utilizando catalisadores ácidos foi feito por BOUCHER *et al.* (2008), onde utilizou óleo de soja e metanol como matéria prima, para verificar o rendimento da produção de biodiesel. Os catalisadores utilizados foram ácido sulfúrico e ácido clorídrico (H_2SO_4 e HCl). A reação foi mantida a $70^\circ C$ e a relação molar do

metanol em relação aos triglicerídeos do óleo de soja foi de 6:1. Foi observado que o ácido clorídrico é mais tolerante à formação de água, importante fator de queda de rendimento, quando comparado com ácido sulfúrico. Observou-se ainda que foi possível a produção de biodiesel com redução no custo do processo e aumento do rendimento, visto que foi possível recuperação tanto do metanol quanto dos catalisadores.

3.5.1.3 Catalisadores Homogêneos Enzimáticos

Dentre as classes de catalisadores homogêneos, existem ainda os enzimáticos. A utilização de catalisadores ácidos ou alcalinos para transesterificação de OGR pode apresentar alguns problemas, como formação de sabão e hidrólise do triglicerídeo na utilização de catalisadores alcalinos ou redução da velocidade de reação para catalisadores ácidos.

KULKARNI e DALAI (2006) afirmam que a catálise enzimática tem vantagens em relação às catálises ácida e básica como não haver necessidade para o pré-tratamento da matéria-prima, não deixar subprodutos após a reação de transesterificação, a possibilidade do catalisador ser reaproveitado, além do catalisador enzimático ser insensível aos ácidos graxos livres e a água presente no OGR. Os autores descrevem ainda um experimento em seu trabalho onde foram utilizadas as enzimas *Candida antarctica*, *Mucor Meihei*, *Gotrichum candidum*, *Pseudomonas cepacia*, *Burkhoderias cepacia*, para produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de oliva, soja e gordura animal. As condições de reação tanto para as oleaginosas quanto para a gordura foram as mesmas, temperatura de aquecimento de 45°C, velocidade do agitador mecânico em 200 rpm, concentração enzimática entre 12% - 25% em relação aos

triglicerídeos, relação molar entre o álcool e o óleo de 3:1, e tempo de reação entre 4-8h para todas as enzimas. O resultado foi que houve um rendimento produção de biodiesel de qualidade com um rendimento de até 95% de reação, quando utilizada a *Mucor Meihei* juntamente com álcool primário, e rendimento de até 90% para a *Candida Antarctica* e *Pseudomonas cepacia* quando utilizado álcool secundário.

FJERBAEK *et al.* (2009) afirmaram em seu trabalho que a utilização de catálise enzimática tem grande potencial industrial visto que com as enzimas não há formação de sabão no processo e as enzimas podem esterificar e transesterificar os ácidos graxos livres e triglicerídeos na mesma etapa. Outro fator interessante é que com a utilização de catálise enzimática, a matéria-prima (OGR) não precisa de pré-tratamento. Entretanto há algumas desvantagens como preço de certas enzimas, que pode chegar a 1000 dólares o quilograma. Os autores descrevem trabalhos onde foram obtidos resultados da transesterificação de oleaginosas como óleo de soja e OGR utilizando metanol e etanol como reagentes, e vários tipos de catalisadores enzimáticos. Os rendimentos variaram entre 74% a 99%.

MENG *et al.* (2011) afirmam que é possível a produção de biodiesel através de rotas utilizando tanto o metanol quanto o etanol, e que a vantagem de se utilizar determinadas enzimas é que a temperatura de reação é menor que 40°C e o fato das enzimas serem insensíveis a presença de água. Porém a presença de álcool ou mesmo subprodutos como a glicerina, além da utilização de solventes orgânicos como *n*-hexano podem inibir a atividade de algumas enzimas, tornando o processo inviável comercialmente.

3.5.2 Catalisadores Heterogêneos

Outro tipo de catalisador que se destaca na produção de biodiesel são os catalisadores heterogêneos (substâncias sólidas que estão em fases diferentes em relação aos reagentes). A utilização de tais catalisadores tem vantagem técnica e ambiental em relação à catálise homogênea, como a facilitação da produção de alquil-ésteres, favorecimento da reutilização do catalisador sólido utilizado e da purificação da glicerina, além de minimizar a geração de efluentes. Muitos tipos sólidos têm sido propostos como potenciais catalisadores para a produção de biodiesel. O desempenho de tais catalisadores está diretamente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais. (CORDEIRO, 2011).

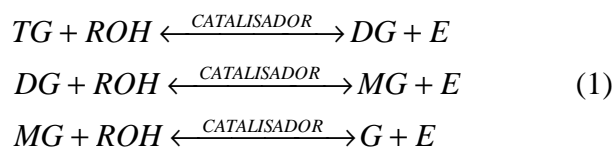
ENDALEW *et al.* (2011), em seu trabalho, produziram catalisadores heterogêneos para serem utilizados na produção de biodiesel. Eles atentam que é possível através da catálise heterogênea a ocorrência da esterificação de ácidos graxos livres e depois transesterificação triglicerídeos na mesma etapa, sem a necessidade da utilização de catalisadores ácidos para a esterificação dos ácidos graxos livres e sem a necessidade da utilização de catalisadores básicos para transesterificação de triglicerídeos, como é mais comum industrialmente. Afirma ainda que a presença de água e ácidos graxos livres não afetam o rendimento da reação e ainda que há uma melhor separação dos produtos finais da reação. Os catalisadores sólidos ácidos e sólidos básicos foram utilizados na transesterificação, sendo feitos à base de terras raras, mais precisamente óxido de lantânio dopado com óxido de zinco, dopado com alumina e perovskita. Também foram utilizadas misturas de óxidos de metais alcalino-terrosos como óxido de cálcio, metais alcalinos dopados óxidos de metais alcalinos-terrosos como lítio dopado com óxido de cálcio mais sulfato de ferro (III) para testes com esterificação e transesterificação do óleo de pinhão-manso. Os resultados foram o

catalisador de lítio dopado com óxido de cálcio teve melhor rendimento, apresentando uma variação no rendimento entre 70-98%.

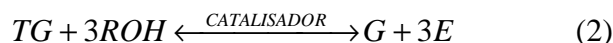
SHARMA *et al.*(2010), também utilizaram catalisadores heterogêneos para produzir biodiesel. Foram utilizados óleo de karanja e metanol como reagentes para produção de biodiesel. Em seu experimento, a reação ocorreu em um reator batelada em uma proporção de reagentes de 6:1 metanol/óleo. Ácido sulfúrico em um valor de 1.5 mL foi utilizado como catalisador inicial para o processo de esterificação, a uma temperatura de 60.0 ± 0.5 °C durante 1 hora, retirando assim os ácidos graxos livres da reação. Em seguida, para a transesterificação, que ocorreu a uma temperatura de 65 ± 0.5 °C durante 2 horas, foram utilizadas 23.7 mg casca de ovo como catalisador, que foi devidamente lavada com água destilada, secada a ar quente (105°C) e calcinada em um forno a uma temperatura de 900°C, obtendo assim óxido de cálcio. O resultado da técnica foi a produção de biodiesel, com alta eficiência, de aproximadamente 97.43% e com suas propriedades (viscosidade, acidez, etc.) de acordo com as normas internacionais.

3.6 Transesterificação

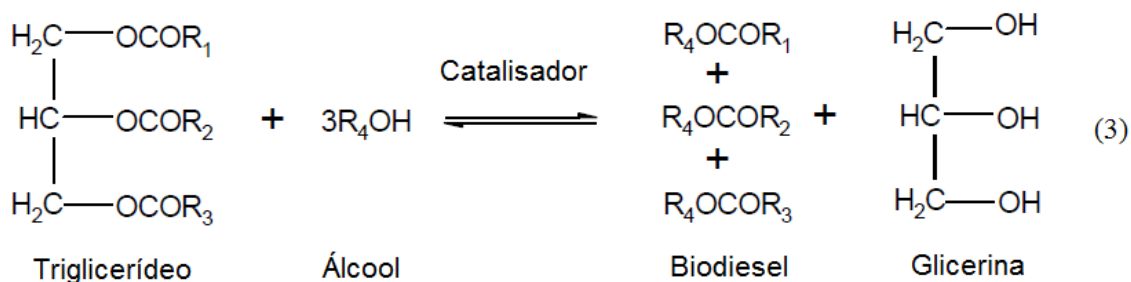
O processo de transesterificação é uma importante etapa na produção de biodiesel, pois é desse processo que resultará o combustível. A transesterificação acontece em três etapas básicas: o triglicerídeo (TG) se decompõe em diglicerídeo (DG) e monoglicerídeo (MG) com produção de glicerina (G) e alquil-éster (E). Esse processo é representado nas equações (1) e (2):



resultando em:



Outra representação da reação de transesterificação do triglicerídeo pode ser observada através da reação demonstrada na equação (3) (PLSEK & VASEK, 2012; DHOLAKIYA, 2012):

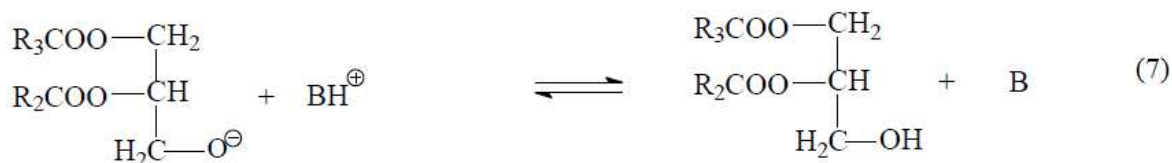
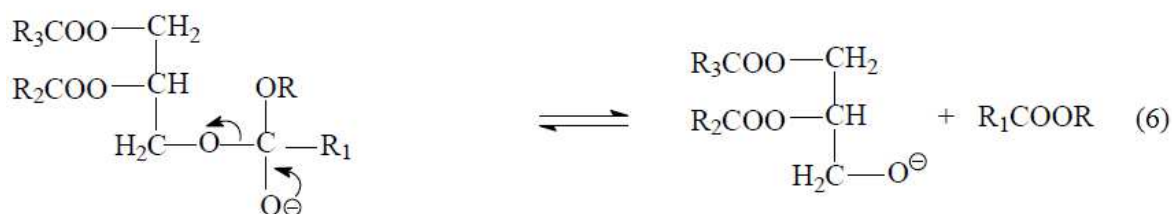
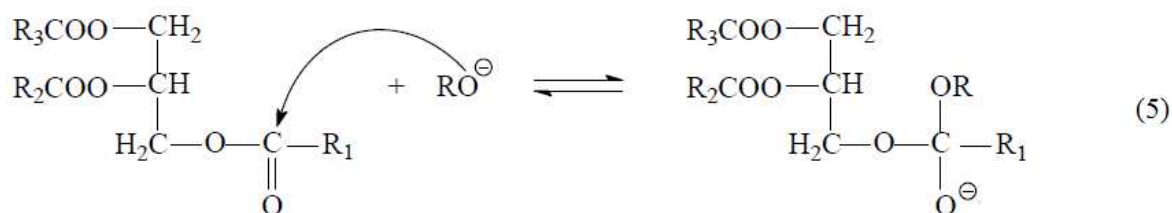


Segundo MJALLI *et al.* (2009) e BENAVIDES & DIWEKAR (2012) em seus estudos, a velocidade e rendimento da reação de transesterificação pode ser afetada por fatores como relação molar entre o álcool e o triglicerídeo, o tempo de reação, o tipo e quantidade de catalisador, a temperatura da reação e a velocidade de agitação dos reagentes. Esses parâmetros no processo são de grande importância, e a alteração dos mesmos pode resultar em distúrbios e mudanças indesejadas na reação como não produzir combustível ou mesmo na formação de subprodutos indesejáveis como sais, sabão e emulsões.

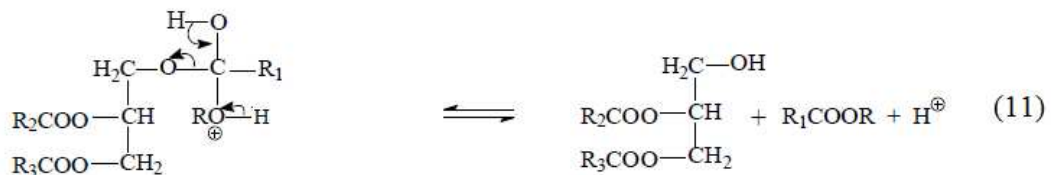
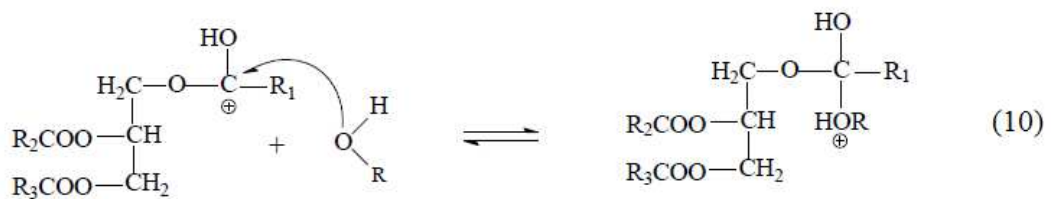
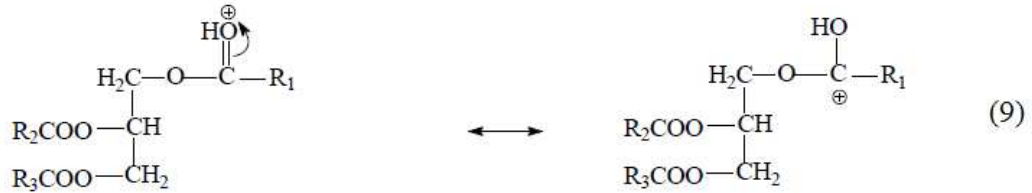
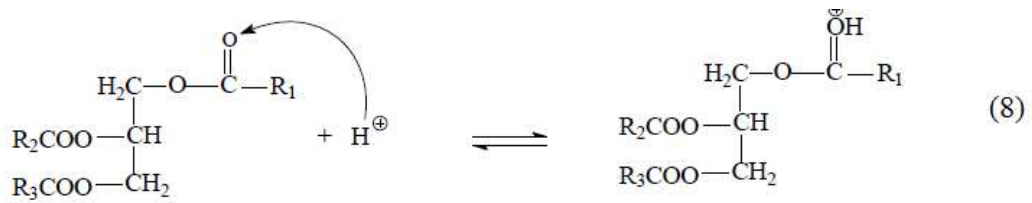
3.6.1 Transesterificação utilizando catalisadores homogêneos (ácido, básico e enzimáticos)

THANH *et al.* (2012), demonstram em seu trabalho os mecanismos de transesterificação para produção de biodiesel utilizando catalisadores homogêneos ácidos e básicos, os mais utilizadas industrialmente, através de triglicerídeos e álcool.

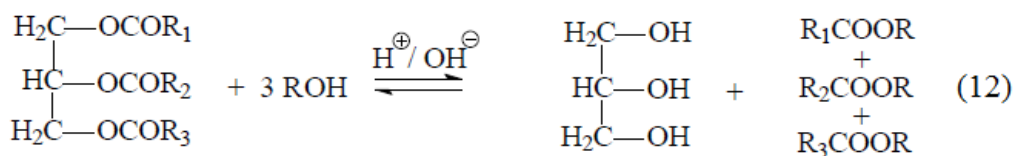
O mecanismo para a transesterificação através da catálise básica é demonstrado pelas Equações (4), (5), (6) e (7).



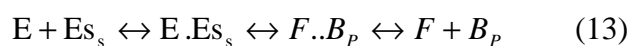
Já o mecanismo para a transesterificação através da catálise ácida é demonstrado pelas equações (8), (9), (10) e (11).



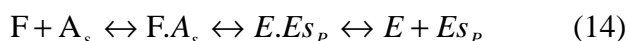
Estas reações demonstram que independente do mecanismo de conversão (básico ou ácido) do triglicerídeo o resultado é o mesmo. Um resumo das reações envolvendo os dois tipos de catalisadores é demonstrado na equação (12).



Em relação à catálise homogênea enzimática, FJERBAEK *et al.* (2012) em seu trabalho demonstram o mecanismo dessa catálise para a transesterificação do triglicerol. O mecanismo é descrito nas equações (13) e (14).



Seguido por:



onde s e p são respectivamente reagente e produto, A_s representa o álcool, B_p é o produto (monoglicerídeo), E representa a enzima livre, Es_s representa o estér reagente (tri, di ou monoglicerídeo), F é o ácido graxo e Es_p é o alquil éster.

OLIVEIRA *et al.* (2013), obtiveram biodiesel através da transesterificação de triglicerídios, utilizando etanol e metanol como solventes, assim como catalisadores ácidos e básicos. Os resultados demonstraram que foi possível a obtenção de biodiesel com rendimentos variando entre 85,3% e 95,3%, para o óleo de canola e sebo animal, respectivamente.

GANDURE *et al.* (2014) em seu trabalho, utilizaram óleo das sementes de *Sclerocarya birrea*, *Tylosema esculentum*, *Schiziphyton rautanenii* e *Jatropha curcas*, no processo de transesterificação para produção de biodiesel. O biodiesel foi produzido através de transesterificação, a uma temperatura de 58°C, a uma razão molar óleo/álcool de 1:6, utilizando catalisadores alcalinos.

3.6.2 Transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos

Segundo CORDEIRO *et al.* (2010), sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. A interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a conseqüente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do

catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise. A Figura 3 demonstra a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação.

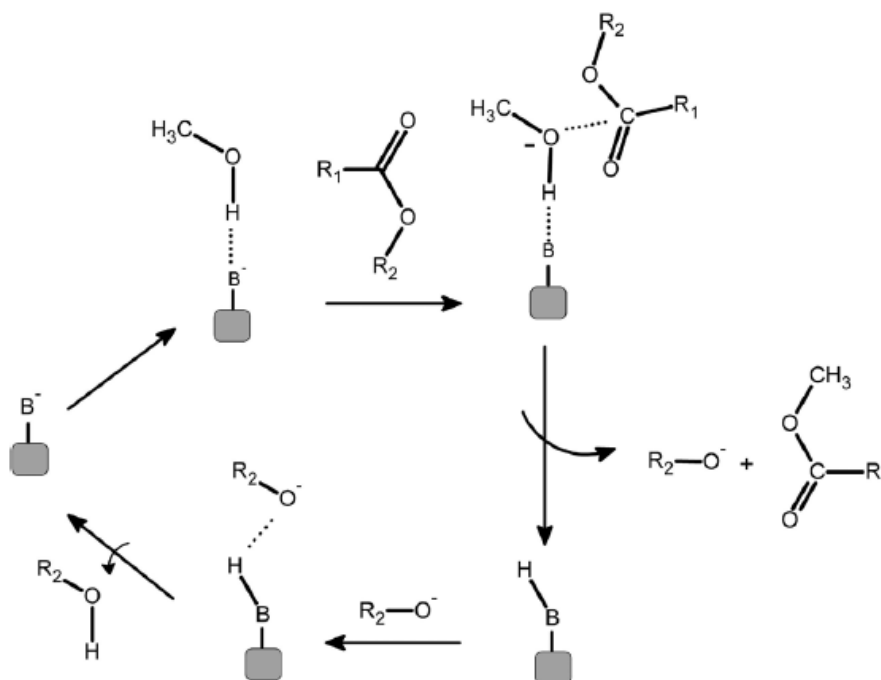


Figura 3 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais

Fonte: Cordeiro (2011)

3.7 Arduino

O Arduino é uma plataforma de prototipagem eletrônica, contendo um microcontrolador programável (ATMEL). Tem hardware e software livre, possuindo um ambiente de desenvolvimento para escrever o código para a placa (programar), processando entradas e saídas de dados entre o dispositivo e componentes externos. Em geral é utilizado para desenvolver objetos interativos, admitindo entradas de uma série de sensores ou chaves, e controlando uma variedade de elementos como luzes, motores

ou outras saídas físicas. Projetos do Arduino podem ser independentes, ou podem se comunicar com software já instalados no computador (McROBERTS, 2010).

Existem vários tipos de placas Arduino, como Uno, Mega, Nano, e a diferença entre elas está no tipo de microcontrolador, na quantidade de portas analógicas e digitais, conexões e memória e velocidade de processamento. Neste trabalho, foi utilizado o Arduino Uno, que possui processador ATMEGA328, 6 portas analógicas e 14 portas digitais, sendo 6 com saídas PWM, por ter baixo custo, ser facilmente programado e suprir a necessidade do projeto quanto ao monitoramento e controle dos processos (McROBERTS, 2010).

Segundo IGNAT & KISS (2013), o controle das variáveis do processo é necessário para manter o processo o mais estável possível e garantir a máxima uniformidade do produto, assim como favorecer o aumento da produtividade. A manutenção da estabilidade pode ser atingida utilizando plataformas eletrônicas, como o Arduino.

Em 2011, SOUZA *et. al.*, utilizaram o Arduino, juntamente com outros eletrônicos, para aquisição de dados em duas experiências: oscilador amortecido e transferência radiativa de calor. Foi possível, através da interação do Arduino com sensores de luz e temperatura, a aquisição de dados e estudo das respostas dos sistemas de forma satisfatória.

TEIKARI *et. al.* (2012), utilizaram um simulador de baixo custo, utilizando o Arduino, para controle de luminosidade de leds em experiências para estímulos visuais. O simulador de estímulo visual foi utilizado na pupilometria em roedores e em testes de fotometria em humanos. Os pesquisadores demonstraram que é possível obter bons resultados utilizando o Arduino.

FERDOUSH & LI (2014), propuseram em seu trabalho, a utilização de um sistema de baixo custo para monitoramento de variáveis climáticas, utilizando Arduino, tendo como resultados não só o monitoramento, mas também a redução de custos se utilizassem outros equipamentos.

A utilização do arduino foi satisfatória nos experimentos de GUERREIRO *et. al.* (2014), em relação ao monitoramento de bio-sinais do corpo humano. A aquisição e processamento de dados foi feita de forma satisfatória, tendo como uma das conclusões a grande vantagem da utilização do mesmo também reduzindo os custos dos experimentos.

Neste trabalho, o arduino foi utilizado para fazer a aquisição do sinal do sensor de temperatura e, mediante essa informação, fazer a comparação entre o valor medido e o valor desejado no processo, acionando ou não, uma bomba volumétrica através de um relé.

Um exemplo da plataforma Arduino pode ser visto na Figura 4.



Figura 4 - Arduino

Fonte: Autor

3.8 Energia Solar

Energia solar é aquela emanada do sol. Sua utilização está dentre as que mais crescem no mundo, por ser uma fonte inesgotável e limpa. Pode ser transformada em energia fototérmica, para aquecimento de líquidos ou gases e para geração de energia elétrica.

3.8.1. O Sol

O Sol é a principal fonte de energia para o nosso planeta. A energia que advém dele é chamada *radiação solar*. Segundo DUFFIE & BECKMAN (1991) “o *sol* é uma esfera de matéria gasosa conforme pode ser observado na composição química da Tabela 6, intensamente quente com um diâmetro de $1,39 \times 10^9$ m e está, em média, a $1,5 \times 10^{11}$ m da Terra. A temperatura nas regiões internas centrais é estimada de 8×10^6 a 40×10^6 K e a densidade é estimada em ser cerca de 100 vezes a da água.”

Tabela 6 - O Sol – composição química principal.
Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e SARAIVA (2005)

Composição química principal	
Elemento	Porcentagem (%)
Hidrogênio	91,20
Hélio	8,70
Oxigênio	0,08
Carbono	0,04

De acordo com DUFFIE e BECKMAN (1991), uma sucessão de processos radioativos e convectivos ocorre com sucessiva emissão, absorção e reirradiação; a radiação no núcleo do sol está na parte do espectro solar de raios-X e raios gama, com os comprimentos de onda da radiação aumentando enquanto as temperaturas caem em distâncias radiais maiores.

BAKIRCI (2009) relata em seus estudos que informações sobre a radiação solar local são essenciais para muitas aplicações, incluindo a concepção arquitetônica, sistemas de energia solar e especialmente para a elaboração de projetos. Infelizmente, para muitos países em desenvolvimento, as medições de radiação solar não estão facilmente disponíveis devido aos requisitos de custo, manutenção, medição e calibração de equipamentos. Portanto, é importante elaborar métodos para estimar a radiação solar com base em dados meteorológicos disponíveis.

Vários modelos empíricos têm sido desenvolvidos para calcular a radiação solar global usando vários parâmetros climáticos, dentre estes estão inclusos a radiação extraterrestre, insolação, temperatura média, temperatura máxima, temperatura do solo, umidade relativa, número de dias de chuva, altitude, latitude total, precipitação, nebulosidade e evaporação (BAKIRCI, 2009).

3.8.2 Termossifão

A energia solar pode ser captada e transformada para utilização em várias áreas, como na conversão para eletricidade através da utilização de painéis solares fotovoltaicos ou na conversão térmica utilizando-se, por exemplo, em aquecedores de água, no aquecimento industrial, fogões solares e concentradores. No sistema de aproveitamento da energia solar para conversão em energia térmica, encontra-se a tecnologia de aquecimento de água para utilização em residenciais e no comércio, utilizando o coletor solar plano, que é o equipamento mais comum da tecnologia solar. (VARELLA, 2004).

Os sistemas de aquecimento solar de água podem ser separados em dois grupos: circulação forçada e termossifão.

A circulação forçada geralmente é utilizada quando no sistema térmico solar a diferença de densidade não é suficiente para movimentar a água do circuito hidráulico do aquecedor. Em geral ocorre quando a arquitetura do edifício força uma perda de carga no circuito hidráulico, podendo ser causada pela distância linear excessiva, alturas insuficientes entre os elementos do aquecedor, ou necessidade de uso excessivo de conexões nas interligações hidráulicas. Na circulação forçada o movimento da água no termosifão do circuito coletor e reservatório é feito por um sistema de bombeamento hidráulico, forçando a passagem da água pelos coletores levando-a até o reservatório térmico. Sensores de temperatura auxiliam no controle da circulação da água no período de insolação, fazendo com que o bombeamento seja automático (EMAMI, 2012)..

A circulação livre (sem a necessidade de bombeamento) é feita através de um termosifão solar, que é um dispositivo que utiliza a energia térmica solar para aquecimento de água em um reservatório através da livre circulação da mesma. Com o aquecimento do líquido surge uma diferença de densidade entre o líquido contido no aquecedor e o do reservatório, ocorrendo assim uma movimentação devido à convecção natural, graças à diferença de densidade. É um sistema alternativo de aquecimento, que não utiliza partes móveis (bomba), podendo assim substituir os aquecedores térmicos movidos a combustível fóssil em algumas aplicações domésticas e comerciais, além de não agredir o meio ambiente e de ter baixo custo e fácil montagem (EMAMI, 2012).

A Figura 5 apresenta os componentes básicos de um uma instalação tipo termosifão.

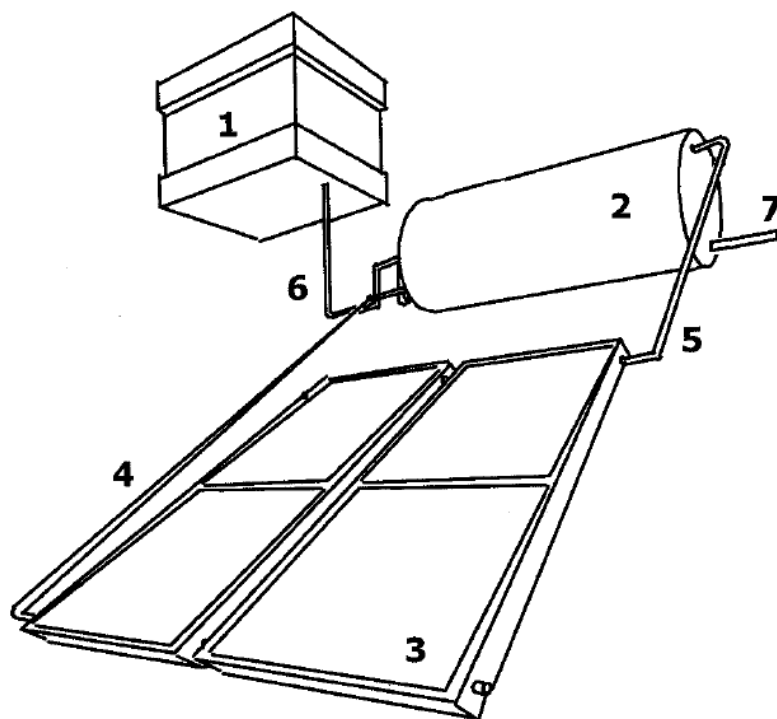


Figura 5 - Modelo de funcionamento de um termostifão
Fonte: Varella, 2004

Onde:

- 1 – Caixa d'água
- 2 – Reservatório Térmico
- 3 – Coletores Solares
- 4 – Alimentação dos Coletores
- 5 – Retorno dos Coletores
- 6 – Alimentação de Água Fria
- 7 – Consumo de água quente

KALOUGIROU *et al.* (2006) propuseram um estudo sobre a utilização de um sistema híbrido de painéis fotovoltaicos e térmicos (FV/T) integrados em um único sistema uso doméstico, tanto no aquecimento de água como em geração de energia. Em seu trabalho eles afirmam que apesar do funcionamento das placas solares aumentarem a produção de energia com o aumento da incidência de radiação, existe um limite e passado esse limite começa a haver perda de conversão devido ao excesso de

aquecimento do painel solar. Uma solução para essa perda no rendimento seria um sistema híbrido FV/T. Como os painéis fotovoltaicos precisam funcionar a uma temperatura em torno de 25°C o sistema térmico a base de termossifão para refrigeração serial suficiente. Os autores utilizaram dois sistemas FV/T ocupando uma área de 4m² e 40m² para testes nas cidades de Nicosia, Atenas e Madison. As análises dos dados foram feitas através de software específico. Os resultados obtidos demonstraram que existe economia no sistema FV/T em relação ao sistema isolado, ou seja, apenas painéis fotovoltaicos, visto que o sistema híbrido com termossifão auxilia o sistema fotovoltaico e ainda acumula energia térmica. O sistema híbrido ainda tem a vantagem do retorno do investimento ser mais rápido, e dentro do tempo de ciclo de vida, ao contrário de um sistema fotovoltaico isolado.

O termossifão utilizado no projeto foi projetado visando atender as necessidades do mesmo, ou seja, produção de água quente com baixo custo de materiais utilizados.

3.8.3 Painéis fotovoltaicos

A sociedade mundial busca métodos alternativos de obtenção de energia através de fontes renováveis, com o intuito de diminuir a dependência pela energia produzida pelo petróleo e com isso corroborando para a manutenção de um meio ambiente sadio. Outra fonte alternativa e renovável que vem desempenhando importante papel na produção de energia elétrica é a energia solar. A sua inclusão na matriz energética nacional vem aumentando, contribuindo assim para a diminuição da utilização de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, para a diminuição de gases que provocam o efeito estufa, além de poder viabilizar energia elétrica para lugares onde ainda não foram instaladas estações distribuidoras de energia vendida por concessionárias, como é

o caso de alguns lugares no interior do Brasil. A conversão de energia solar em energia elétrica é possível através do uso de painéis solares.

A importância e interesse de tal fonte de energia é tal que no ano de 2012, aproximadamente 17TW foram produzidos no mundo a partir de painéis fotovoltaicos, um aumento de 250% em relação a 2009. Particularmente no Brasil, a utilização da energia solar para produção de energia elétrica por usinas solares é de 8MW anuais, excluindo-se a utilização residencial, valor considerado baixo, tendo em vista o grande potencial solar que o país possui. Entretanto, tal valor era inexpressivo em 2011 no Brasil (REICHESLSTEIN & YORSTON, 2012; BEN 2013).

A viabilidade econômica da utilização dos painéis está diretamente ligada a fatores como posição geográfica do local a serem instaladas as placas, tecnologia envolvida, subsídios governamentais, entre outros. Apesar da produção de energia solar ser entre 35-50% mais cara que a produção através de combustíveis fósseis, é um ramo do setor energético atrativo, com sua produção aumentando anualmente devido a constantes buscas por utilização de energia elétrica advindas de fontes alternativas de energia e atrelada as políticas governamentais de redução de impostos sobre a produção das placas fotovoltaicas (BRANKER *et al.*, 2011; REICHESLSTEIN & YORSTON, 2012).

RAZYKOV *et al.* (2011) em seu trabalho, afirma que até 2050, será necessário um aumento de dezenas de TW na produção energética mundial, aumento esse que deve ser seguido sem a emissão de gases poluentes. Sendo assim, a obtenção de energia através de painéis solares desempenhará um importante papel econômico, social e ambiental. Várias tecnologias são utilizadas para produção de placas, feitas com diferentes materiais como materiais amorfos, policristalinos, filmes-finos, entre outras. Os painéis solares convencionais, feitos com células cristalinas de silício, podem chegar

a um rendimento de conversão energética de 28.8%, e testes em laboratório feitos com placas de silício policristalino podem chegar a um rendimento de 19.8%, fazendo com essas duas tecnologias sejam mais absorvidas pelo mercado consumidor. Outras tecnologias como a de células de filme-fino, chegaram a um rendimento de 10.7% e constantes estudos estão sendo feitos para melhoria dessa tecnologia.

Os painéis solares são formados por semicondutores e a produção de energia é possível graças ao efeito fotoelétrico, onde fótons com energias maiores que a energia de banda do semicondutor são absorvidos, promovendo elétrons da banda de valência para banda de condução. Quando feita a conversão entre a energia solar e elétrica pelo painel, a tensão elétrica (diferença de potencial) é na forma contínua. Porém, como muitos aparelhos elétricos utilizam a tensão alternada, logo é necessário o uso de um conversor de tensão contínua para tensão alternada (MILES, 2005).

Um exemplo de um sistema de painel solar alimentando carga é demonstrado na Figura 6.

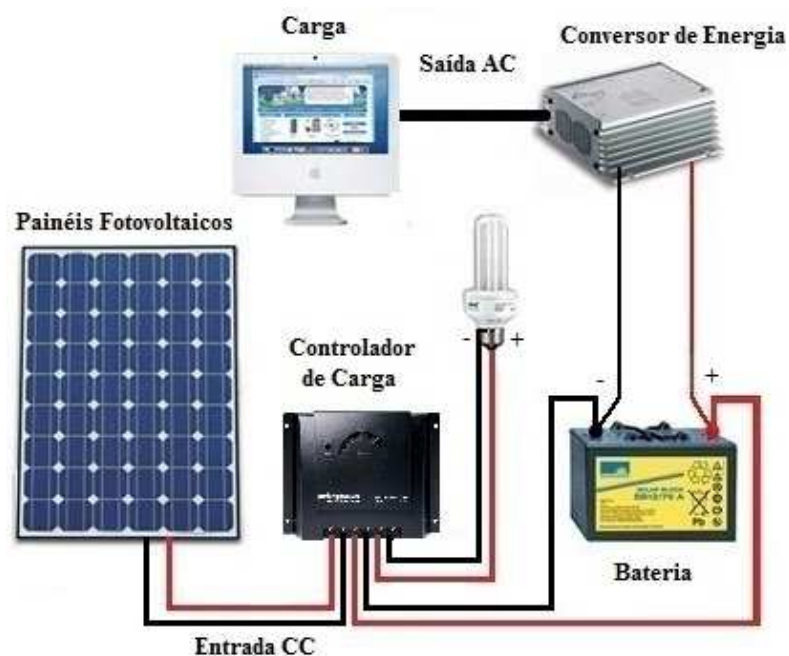


Figura 6. Alimentação de carga por sistema fotovoltaico

A energia solar é transformada em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Em geral, as placas fotovoltaicas produzem 12V ou 24V de tensão elétrica contínua. O controlador de carga faz o papel de gerenciamento na distribuição de energia entre as baterias e o conversor de energia, para que não haja dano ao equipamento, visto que com a ausência da energia solar, pode surgir uma corrente reversa proveniente das baterias carregadas para as placas fotovoltaicas, danificando o sistema. O excesso de energia produzida é armazenada na bateria. Já o conversor de energia desempenha o papel de transformar a tensão elétrica contínua, proveniente ou do painel fotovoltaico ou das baterias, em tensão elétrica alternada, possibilitando o uso de aparelhos eletroeletrônicos.

Tal sistema foi de grande importância neste projeto, visto que através do mesmo pode-se, utilizar sensores e agitador eletro-mecânico. Como ambos funcionam através de energia elétrica, o intuito foi que a planta de biodiesel tivesse autonomia de energia elétrica, além de a energia utilizada ser produzida através de uma alternativa limpa e renovável.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP.

4.1 Projeto e montagem da planta de produção do biodiesel

O projeto da planta em escala laboratorial teve como parâmetro básico a necessidade de um equipamento de fácil utilização e baixo custo, para que possa ser usado como fonte de renda entre as tecnologias de inclusão social. No projeto foram considerados diversos fatores que estão ligados diretamente com a parte técnica e econômica do processo de produção do biodiesel. A Planta de produção foi projetada para trabalhar com óleos já utilizados oriundos de processo de cocção de alimentos. O óleo tratado foi utilizado como matéria-prima. O etanol foi utilizado como reagente no processo, para produção de éster etílico, tanto por ser oriundo de fontes renováveis, como por ter grande disponibilidade deste insumo no mercado, visto que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais. Nas reações foi utilizado como catalisador o NaOH, diluído no etanol, por ser de fácil aquisição no mercado, e, quando comparado a catalisadores ácidos e enzimáticos, ter baixo custo além de propiciar uma maior velocidade de reação. Tem ainda a vantagem de que a formação de metabólitos intermediários é menor do que qualquer outros catalisadores.

A Figura 7 representa o fluxograma do processo de produção de biodiesel que foi utilizado neste trabalho.

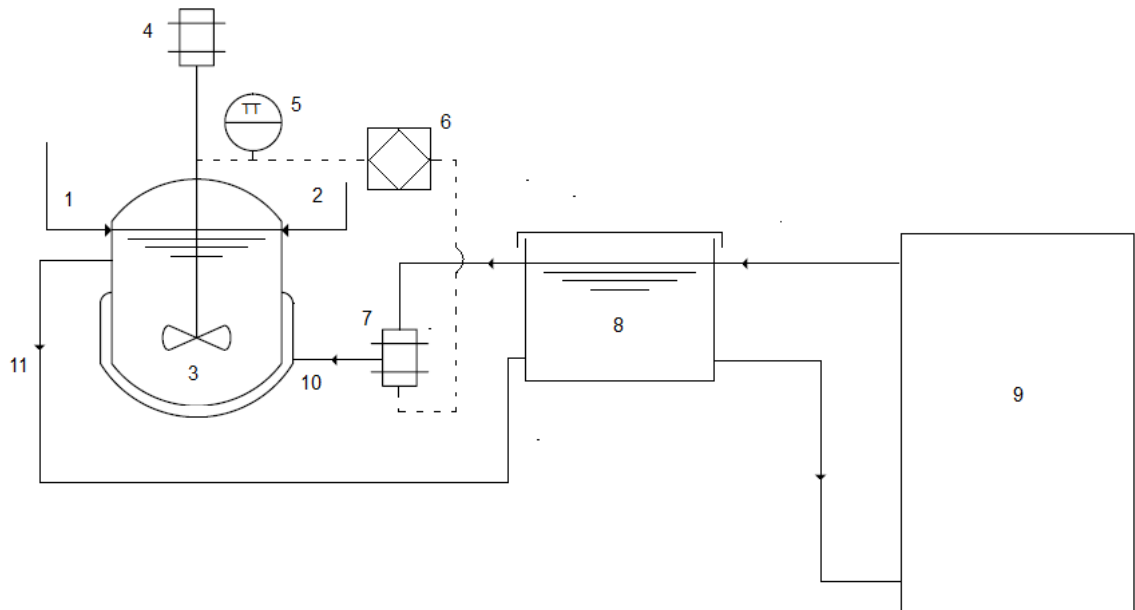


Figura 7 - Representação da planta em escala laboratorial (instrumentos e fluxo

de reagentes e água)

onde:

- 1 – Entrada do Óleo de Fritura
- 2 – Entrada de solução álcool + catalisador
- 3 – Reator
- 4 – Agitador mecânico
- 5 – Sensor de Temperatura
- 6 – Arduino
- 7 – Bomba d'água
- 8 – Reservatório de Água
- 9 – Termossifão
- 10 – Entrada de água quente no reator
- 11 – Saída de água fria no reator

O óleo de fritura (1) e a solução contendo álcool e catalisador (2) são inseridos dentro do reator (3), onde a mistura é agitada através de um agitador mecânico (4). Um sensor/transmissor de temperatura envia sinal para o Arduino (6), onde o mesmo irá ler o valor enviado pelo sensor e, através da programação contida em seu microcontrolador,

irá atuar em uma bomba d'água (7), ligando ou desligando a mesma. A bomba injetará água quente no reator, retirando a água do reservatório de água (8), que foi aquecida através do termossifão (9). Água quente irá entrar no reator (10) e, devido a troca de calor, sairá com menor temperatura (11).

Os equipamentos utilizados foram: reator encamisado em batelada com volume interno de aproximadamente 0.6 L de aço inox, mangueira de ar trançada 5/16", reservatório de água de isopor e flanges de PVC, Arduino, placa de relé, sensor de temperatura, bomba volumétrica para veículos automotivos, painel solar, controlador de carga, baterias estacionárias, cabos e conexões elétricas, conexões de latão e termossifão de PVC.

4.2 Montagem do termossifão e reservatório de água

Inicialmente foi feita tanto a montagem do termossifão utilizando forro modular e tubos de PVC, cano de PVC de 1", massa plástica, cola para cano de PVC e conexões/reduções de PVC e conexões de latão. O mesmo foi acoplado ao reservatório de água, utilizando-se mangueiras de PVC, para que fossem feitos testes de funcionamento. Constatou-se que, através de medições com termômetro analógico, a temperatura máxima de aquecimento da água no reservatório foi de 55°C, significando que o equipamento converteria radiação solar em energia térmica suficiente para o aquecimento da água utilizada nos experimentos. O termossifão utilizado nos experimentos pode ser visto na Figura 8.



Figura 8 – Montagem do termossifão e reservatório de água

Em seguida foi feita a adaptação das mangueiras na bomba volumétrica, assim como foi montado o cabeamento elétrico que permitia receber a alimentação elétrica advinda do relé. O relé foi montado juntamente com o arduino e o sensor de temperatura. O sensor de temperatura foi inserido em uma das entradas do reator assim como também foi montado ao reator o agitador mecânico. Um sistema de painel fotovoltaico foi montado permitindo a energização da fonte de computador, esta que servia de alimentação para o arduino, a bomba volumétrica e para o agitador eletromecânico. A planta completamente montada está demonstrada na Figura 9.



Figura 9 – Planta de produção de biodiesel

4.3 Preparação do OGR

4.3.1 Coleta do Óleo de Gordura Residual

Foram colhidas amostras de óleo de gordura residual (OGR) em residências da cidade de Aracaju, onde, segundo os responsáveis pelas doações, o óleo mais utilizado para produção de alimentos foi o óleo de soja e em menores proporções o óleo de milho. O armazenamento do mesmo, em todas as residências, era feito com vasos tipo PET, com capacidade de 1.5L ou 5.0L, utilizados na venda de água mineral. A Tabela 7 contém os valores de óleo coletados nas residências.

Tabela 7 – Quantidade de óleo coletada nas residências

Residência	Quantidade de OGR (L)
1	10
2	3
3	5
4	2

4.3.2 Processo de tratamento do OGR

O OGR passou por um processo de tratamento para ser utilizado como reagentes na produção de biodiesel. A Figura 10 demonstra o fluxograma da preparação do OGR.

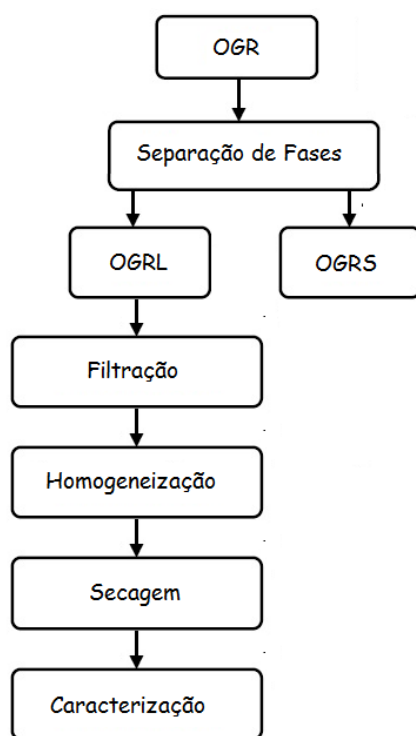


Figura 10 - Fluxograma de preparação do OGR

4.3.3 Filtração/Homogeneização do OGR

As amostras, após recolhimento, apresentaram a divisão espontânea de fases, as quais foram separadas, devido ação da gravidade, compondo assim duas novas amostras que são respectivamente a amostra na fase líquida (OGRL) e a amostra na fase sólida (OGRS), fases superior e inferior, respectivamente. O conteúdo foi filtrado utilizando-se um sistema de pré-filtragem em peneira de nylon, para retenção das maiores partículas. Em seguida foi feito um processo de filtração usando um filtro de papel para reter as partículas menores. O processo de filtragem do OGR é demonstrado na Figura 11. Após

a filtragem, o OGR foi posto em um recipiente para a homogeneização da matéria-prima.

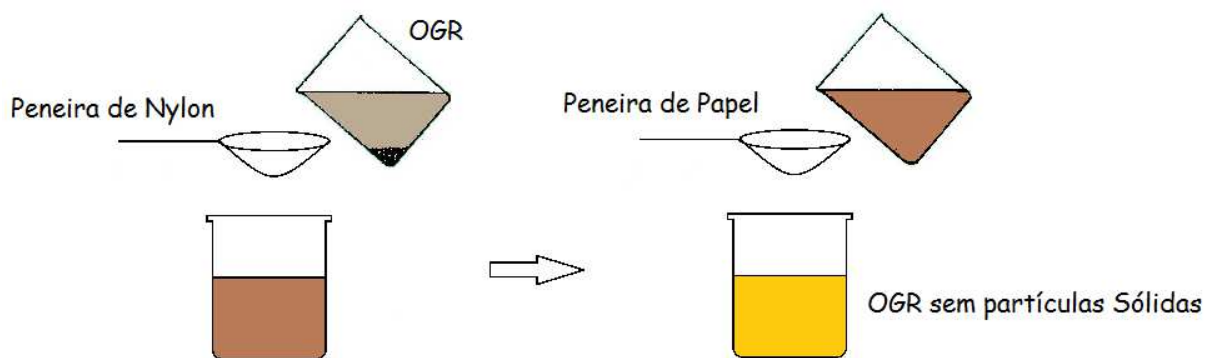


Figura 11 – Modelo de filtragem do OGR

O OGR utilizado na preparação das amostras de biodiesel, passando pelo processo de filtragem é demonstrado abaixo.



Figura 12 - Filtragem do OGR

4.3.4 Secagem do OGR

A hidrólise de esteres na reação, devido à formação de água através da reação entre o etanol e o hidróxido de sódio, pode resultar no processo de saponificação, reduzindo o rendimento da reação, tornando o produto homogêneo, conseqüentemente dificultando a separação do biodiesel produzido com o glicerol. O óleo, assim como álcool, deve ter teores minimizados de água para que haja um processo de transesterificação adequado (GERIS, 2007).

Logo após a filtragem e homogeneização da amostra, foi feito o processo de secagem, que se trata da retirada de umidade (água) da amostra. Tal processo consiste em depositar a amostra em um recipiente e fazer o aquecimento da mesma através de um aquecedor. A temperatura de aquecimento foi de 70°C. Após o processo de secagem, o material resultante foi caracterizado.

4.4 Caracterização do OGR

4.4.1 Índice de Acidez

A importância da determinação da acidez no OGR é devido ao fato da possibilidade da avaliação do estado de conservação do mesmo, já que o processo de degradação do óleo fritura, seja por aquecimento, fermentação, oxidação ou presença de luz, altera a concentração de íons de hidrogênio e tal fenômeno causa, quase sempre, a rancidez devido à formação de ácidos graxos. O índice de acidez trata-se da quantidade de hidróxido de potássio (KOH) em mg necessária para neutralizar um grama da amostra, nesse caso o óleo. É um importante parâmetro que avalia a viabilidade da utilização do óleo na transesterificação, indicando a presença de ácidos graxos livres

(AGL). Sabe-se que altos teores de AGL inviabilizam a reação. Tal método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios. Segundo a ANP o índice de acidez recomendado é de 0.5 mg KOH/g. Caso haja um alto índice de acidez na amostra, o mesmo é reduzido por uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio. (LEITE, 2008). Segundo metodologia utilizada por SILVA FILHO (2010), o índice de acidez é determinado pela equação (15).

$$I.A.(%) = \frac{V.F.2,82}{P} \quad (15)$$

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

F = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

4.4.2 Umidade

O teor de umidade foi determinado através da análise de uma amostra pesada em uma cápsula de porcelana previamente tarada e aquecida em estufa por 1 hora a 105 °C. Após este período a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e depois pesada. Segundo metodologia utilizada por LEITE (2008), a umidade é calculada de acordo com a equação (16).

$$Umidade \% (m/m) = \frac{100xN}{P} \quad (16)$$

Onde N é o nº de gramas de umidade (perda de massa em g) e P é o nº de gramas da amostra (SILVA FILHO, 2010).

4.5 Produção do Biodiesel de Óleo de Gordura Residual

4.5.1 Planejamento Experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação no processo de produção do biodiesel etílico de OGR, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 com 4 ensaios (2×2) e 3 pontos centrais (PC), totalizando 7 experimentos. A influência dos fatores foi avaliada no programa *Statistica 8.0*, no qual as variáveis independentes foram temperatura e razão molar.

Os experimentos foram realizados segundo a matriz de planejamento, obtendo uma resposta, ou seja, uma variável dependente: o rendimento em ésteres, por análise cromatográfica gasosa.

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

O planejamento fatorial adotado foi o modelo linear (L), com os níveis -1, +1 e 0. Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial foram utilizados os

parâmetros com seus limites de variação mínimos e máximos. Os valores das variáveis independentes selecionadas para cada experimento seguem na Tabela 8.

Tabela 8 - Variáveis independentes de acordo com o planejamento fatorial

Variáveis	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
(T) Temperatura (°C)	35	37.5	40
(RM) Razão Molar	1:6	1:7.5	1:9
Experimento	T	RM	
1	-	-	
2	-	+	
3	+	-	
4	+	+	
5	0	0	
6	0	0	
7	0	0	

4.5.2 Procedimento para produção de biodiesel etílico de OGR

O processo de síntese do biodiesel etílico de OGR consiste nas seguintes etapas: secagem do OGR em estufa a 70 °C durante 1 h; reação do OGR com a mistura álcool/catalisador durante 1h, separação dos ésteres da glicerina, purificação e a secagem do biodiesel. Todo o procedimento é ilustrado na Figura 13.

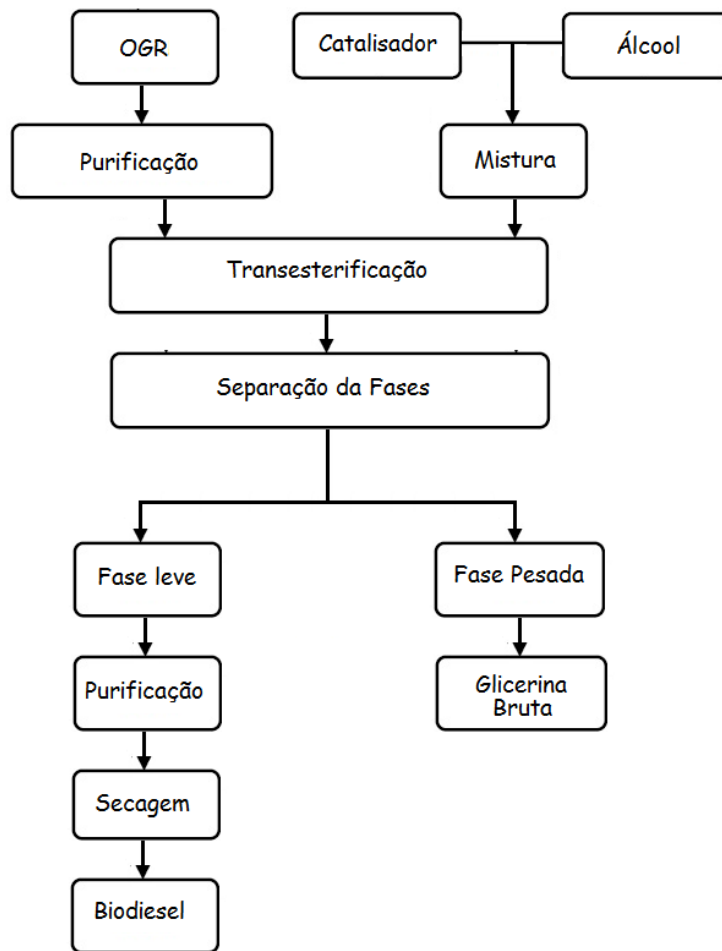


Figura 13 - Fluxograma do processo de produção de Biodiesel

4.5.3 Processo de Transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas em bateladas em um reator de aço-inox encamisado de capacidade de 0.5 L e com agitação eletromecânica a 300 rpm, a pressão ambiente. A este reator foram adicionados 200 mL de óleo de gordura residual devidamente preparado. Houve um pré-aquecimento do óleo a 35 °C, e em seguida, foram adicionados ao óleo 80 mL de etanol anidro 99.5% PA previamente misturado com 1,1 g de NaOH (equivalente a 0,6% da massa do óleo), conforme metodologia testada por BARBOSA *et al.* (2013), mantendo-se uma razão estequiométrica óleo/álcool de 1:6. O início da contagem de tempo do processo aconteceu assim que

todos os reagentes estavam no reator. O experimento foi repetido a uma temperatura de 40 °C. Em seguida foram feitos experimentos utilizando amostras de 200 mL de óleo de gordura residual, pré-aquecido a 35 °C, e adicionado ao óleo 120mL, mantendo-se uma razão estequiométrica óleo/álcool de 1:9 respectivamente, previamente misturado com 1,1g de NaOH. As misturas foram agitadas por 1 h para garantir a completa esterificação do óleo. O experimento foi repetido a uma temperatura de 40 °C. Em seguida foram feitos três experimentos utilizando amostras de 200 mL de óleo de gordura residual, pré-aquecido a 37.5 °C, e adicionado ao óleo 100mL, mantendo-se uma razão estequiométrica óleo/álcool de 1:7.5 respectivamente, previamente misturado com 1,1g de NaOH. As misturas foram agitadas por 1 h para garantir a completa esterificação do óleo. As relações molares e temperaturas são descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Massa, volume e densidade das amostras.

Amostra (biodiesel)	Razão molar (Óleo/Etanol)	Temperatura (°C)
Amostra 1	1:6	35
Amostra 2	1:6	40
Amostra3	1:9	35
Amostra 4	1:9	40
Amostra 5	1:7.5	37.5
Amostra 6	1:7.5	37.5
Amostra 7	1:7.5	37.5

4.5.4 Monitoramento e controle do processo

A temperatura de reação de transesterificação foi monitorada através da inserção de um sensor de temperatura tipo NTC na reação. Os dados eram lidos através do Arduino utilizado no sistema. A programação do microcontrolador foi feita através do software Arduino, versão 1.0.5, possibilitando que o controle de temperatura fosse feito de maneira automática, onde os dados eram lidos do sensor pelo arduino que fazia uma

comparação da temperatura lida com a temperatura desejada. A figura 14 representa o sistema de monitoramento e controle do processo utilizado na planta de produção do biodiesel.

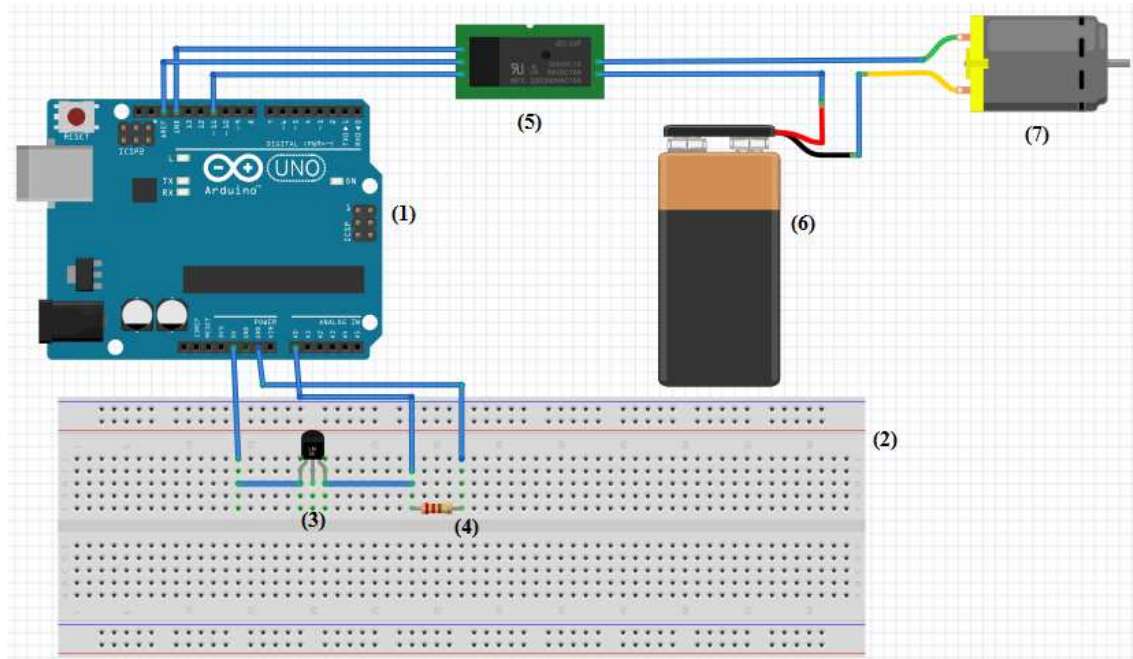


Figura 14 – Hardware do sistema de monitoramento e controle

- 1 – Arduino UNO 2.0
- 2 – Protoboard 360 Pinos
- 3 – Sensor de Temperatura NTC 10K
- 4 – Resistência Elétrica (10k Ω)
- 5 – Relé
- 6 – Fonte de tensão DC 5V
- 7 – Bomba Volumétrica

Caso o controlador obtivesse o sinal com temperaturas diferentes da desejada ele atuava enviando um sinal para o relé, onde este enviaria o sinal para ligar a bomba ou suprimia o sinal para desligar a bomba volumétrica. A bomba volumétrica quando

ativada, retirava a água do reservatório, aquecida através do termossifão solar, e inseria no sistema de encamisamento do reator, aquecendo assim a reação.

4.5.5 Purificação do Biodiesel

4.5.5.1 Separação de Fases

Logo após a produção, a mistura de biodiesel com glicerina, apresentou separação de fases espontânea devido à diferença de densidades. O produto da reação foi armazenado em funil de separação durante 24h para que houvesse decantação. Em seguida foi feita a separação do biodiesel com a glicerina. Um dos produtos apresentando duas fases (biodiesel e glicerina) é mostrado na Figura 15.



Figura 15 – Biodiesel e glicerina

4.5.5.2 Neutralização

A neutralização tem como objetivo anular a ação do catalisador na reação de transesterificação. As substâncias utilizadas para neutralização podem ser ácidas ou básicas, dependendo do tipo de catalisador utilizado. Geralmente, quando o catalisador é básico, utiliza-se ácido sulfúrico ou ácido fosfórico para neutralizar a base. Em contrapartida, quando utiliza-se catalisadores ácidos o agente da neutralização geralmente é o óxido de cálcio (CaO). Para catalisadores heterogêneos (sólidos) o processo de separação é a filtração. Neste trabalho foi utilizado catalisador homogêneo básico (NaOH), sendo, conseqüentemente, utilizado na reação de neutralização do catalisador solução de ácido fosfórico (ZHANG, 2003; SILVA FILHO, 2010). A eliminação de possíveis contaminantes básicos foi feita através da lavagem do biodiesel.

4.5.5.3 Lavagem do Biodiesel

Após a produção do biodiesel, foi necessária a remoção de impurezas que poderiam ficar na fase éster, como sabões, resquícios de catalisador, álcool e glicerol livre. A lavagem do biodiesel com água acidificada é o método mais comumente empregado para a eliminação de contaminantes básicos LEITE (2008).

Na solução de água acidificada, os ácidos utilizados geralmente são ácido sulfúrico, acético, fosfórico ou clorídrico. FERRARI *et al.* (2005) em seu trabalho, depois da obtenção de biodiesel, fizeram a lavagem do mesmo com uma solução contendo água destilada e 0,5% de HCl, para a neutralização do catalisador básico.

No trabalho de SILVA FILHO (2010) O biodiesel etílico de OGR foi lavado com água destilada a 50 °C, e realizada segunda lavagem com solução de H₃PO₄ 0,5 M.

Outras lavagens com água destilada a 50 °C foram feitas até que o pH da água de lavagem ficasse em torno de 7, idêntico ao da água destilada indicando a remoção total do catalisador e do neutralizante.

Após o processo de reação, as amostras foram depositadas em funil de separação, para decantação durante 24h, propiciando a separação do biodiesel produzido com a glicerina. Logo em seguida o biodiesel foi pré-aquecido a uma temperatura entre 50 – 60°C e lavado com uma solução de 50mL de água, aquecida a 70°C, contendo 1 mL de ácido fosfórico. Retirou-se o biodiesel lavado deixando decantar em funil de decantação por 1 hora, e logo em seguida foi feita a separação. A Figura 16 mostra o resultado de uma amostra de biodiesel depois da lavagem.



Figura 16 – Biodiesel e água

4.5.5.4 Secagem do Biodiesel

Após a lavagem, foi feita a separação do biodiesel com a água. Em seguida, foi feita uma etapa de secagem do biodiesel para eliminar resquícios de umidade com aquecimento do mesmo. As secagens foram feitas através do depósito das amostras em um becker, onde foram aquecidas a temperatura de 105°C durante aproximadamente 5 minutos.

4.6 Caracterização do Biodiesel

4.6.1 Cromatografia

Segundo YAHAYA *et al.* (2013), a análise cromatográfica têm sido utilizada em muitas formas para quantificar e identificar individualmente componentes em amostras de biodiesel. A cromatografia é grande importância na análise moderna de controle de qualidade de biodiesel. Devido aos estudos feitos utilizando essa técnica, foi possível o rápido crescimento da produção e análise da qualidade do biodiesel.

MARQUES *et al.* (2010) afirmaram que na determinação do teor de ésteres no biodiesel, várias técnicas cromatográficas têm sido empregadas, possibilitando o entendimento da reação de transesterificação, conseqüentemente, sendo útil na estimação da pureza do produto final. Dentre as técnicas cromatográficas, algumas são mais utilizadas, como a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC), cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (CG/DSM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia líquida com detector seletivo de massas (CL/DSM).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo – ANP regulamenta que, para ser considerado viável, o biodiesel deve possuir características que deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente de métodos específicos, como descreve a Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014. O método que deve ser utilizado para a determinação do teor total de ésteres, segundo a resolução da ANP é a cromatografia gasosa, método NBR 15764. Isso demonstra o quanto é importante essa técnica na determinação da qualidade do biodiesel produzido no país.

4.6.2 Sistema cromatográfico – Análise do éster etílico

Para o preparo da amostra, foram coletados cerca de 100 mg oriundos da separação de biodiesel, glicerol e excesso de álcool, e dispostos em um balão volumétrico de 10 mL, e completado com hexano. Em seguida, 100 µl dessa solução foram transferidos para um balão volumétrico de 1 mL, contendo 100 µl da solução de metil heptadecanoato (padrão interno), com concentração de 2500 ppm. Logo após, 1 µl da amostra foi injetada no cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 da SHIMADZU, equipado com detector espectrométrico de massas (MSD). Para a separação dos compostos foi usada uma coluna DB-waxetr (Ca, EUA) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL min⁻¹. As condições de operação estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições cromatográficas para análise de biodiesel.

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
170	1	10
210	1	5
230	6	-
Split		1:20
Temperatura do injetor e detector (°C)		230

Através dos picos cromatográficos dos ésteres e suas respectivas áreas, foi calculado o percentual de conversão em ésteres através da Equação 17.

$$PE = \frac{SOMA(AT - API) * C * 100}{(API) * (M)} \quad (17)$$

Onde:

PE = percentual de ésteres na amostra;

AT = área total dos picos cromatográficos dos ésteres;

API = área do padrão interno;

C = Concentração do Padrão Interno;

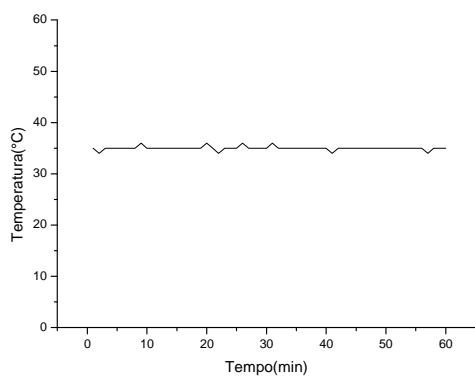
M = massa da amostra

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

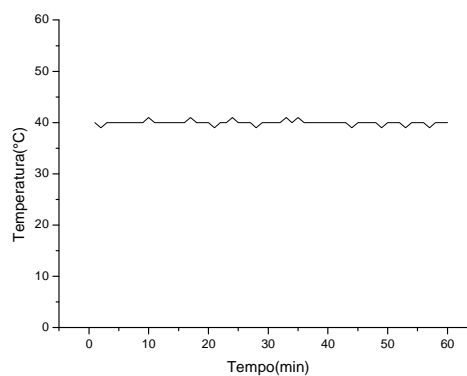
5.1. Comportamento da eficiência do sistema de controle térmico

Os dados obtidos através do monitoramento permitiram verificar que, o sistema de monitoramento e controle de baixo custo projetado, essencial para manutenção dos valores desejados no processo reacionário, manteve a temperatura da reação estável na produção de biodiesel. A planta fazia os ajustes necessários automaticamente até atingir o valor da temperatura desejada quando havia distúrbios externos. Para as amostras onde foi necessária a estabilização da temperatura da reação em 35°C, a variação foi de $35 \pm 1^\circ\text{C}$ e para as reações onde era necessária a estabilização da temperatura da reação em 40 °C, a variação também foi de $40 \pm 1^\circ\text{C}$. O sistema de monitoramento e controle da temperatura também mostrou resultados satisfatórios no controle da temperatura para o ponto central de 37.5°C, com variação de $37.5 \pm 1.0^\circ\text{C}$.

Na Figura 17 estão plotados os dados de aquisição de temperatura, resultantes do controle feito da mesma no sistema reacionário, ao longo do processo de síntese de biodiesel para a amostra de biodiesel produzida à temperatura de 35°C a uma razão molar óleo/álcool 1:6, 40°C a uma razão molar óleo/álcool 1:6, 35°C a uma razão molar óleo/álcool 1:9, 40°C a uma razão molar óleo/álcool 1:9 e 37.5°C a uma razão molar óleo/álcool 1:7.5. Em todos os experimentos foi possível observar que o monitoramento e controle do processo, utilizando o sistema baixo custo, foi satisfatório.



(a)



(b)

Figura 17 (a) e (b) - Dados de aquisição de temperatura, resultantes do controle feito da mesma, ao longo do processo de produção de biodiesel para amostras de biodiesel produzidas a temperatura de 35°C **(a)** e 40°C **(b)** a uma razão molar óleo/álcool 1:6.

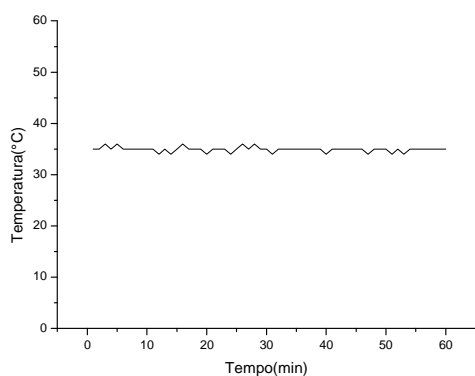


Figura 17 (c) e (d) - Dados de aquisição de temperatura, resultantes do controle

feito da mesma, ao longo do processo de produção de biodiesel para amostras de biodiesel produzidas a temperatura de 35°C **(a)** e 40°C **(b)** a uma razão molar óleo/álcool 1:9.

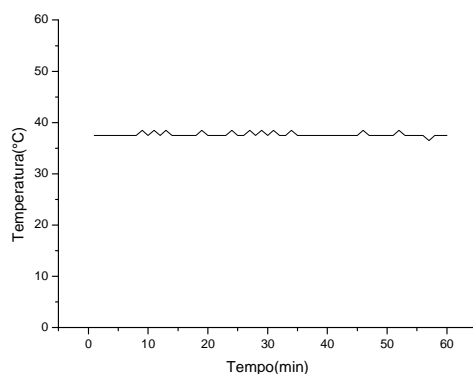


Figura 17 (e) - dados de aquisição da média das temperaturas, resultantes do controle feito da mesma, ao longo do processo de produção de biodiesel para as amostras de biodiesel produzidas à temperatura de 37.5°C a uma razão molar óleo/álcool 1:7.5.

5.2 Propriedades físico-química do OGR

A importância da caracterização do OGR se dá ao fato de que, com o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, é possível verificar se óleo a ser usado é ideal para a produção de biodiesel, pois algumas propriedades do mesmo podem afetar a transesterificação. FILHO (2005) e LEITE (2008), afirmam em seus trabalhos que, altos índices de acidez e umidade, reduzem o rendimento da reação e a caracterização prévia do OGR, pode reduzir os custos do processo, visto que os materiais utilizados na produção de biodiesel não seriam desperdiçados com a utilização de óleo de baixa qualidade.

Os resultados na Tabela 11 mostram o índice de acidez das amostras de OGR utilizadas nesse trabalho estão dentro dos padrões considerados regulares, segundo Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014, assim como o teor de umidade (0.4% óleo e 0.4 %, respectivamente).

Tabela 11 – Propriedades físico-químicas do OGR

Parâmetros	Amostra de OGR
Umidade (%)	0.4
Índice de Acidez (%)	0.4

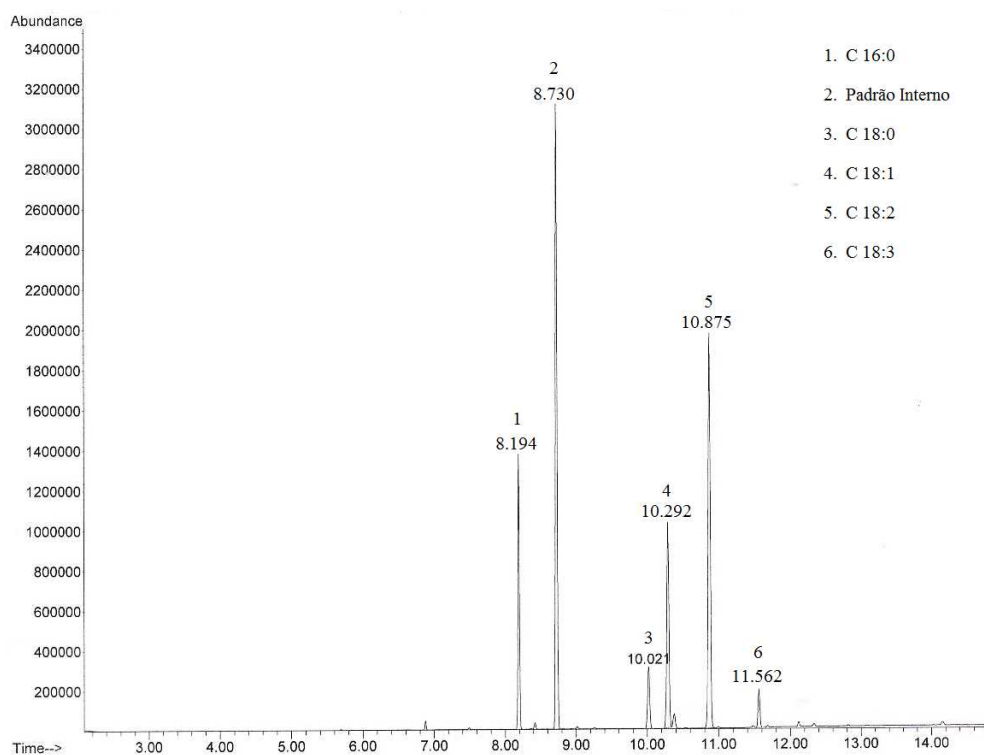
5.3 Análise cromatográfica das amostras de biodiesel etílico produzidas em laboratório

A conversão completa do óleo vegetal, refinado ou usado, depende do tipo de catalisador adotado para a reação de transesterificação. A catálise alcalina foi adotada nestes experimentos devido ao menor tempo de reação e baixa temperatura requerida para a conversão, como constataram FROEHNER & LEITHOLD (2007) e MJALLI *et al.* (2009). Em todas as reações para conversão havia um excesso de etanol anidro para garantir a completa reação de transesterificação.

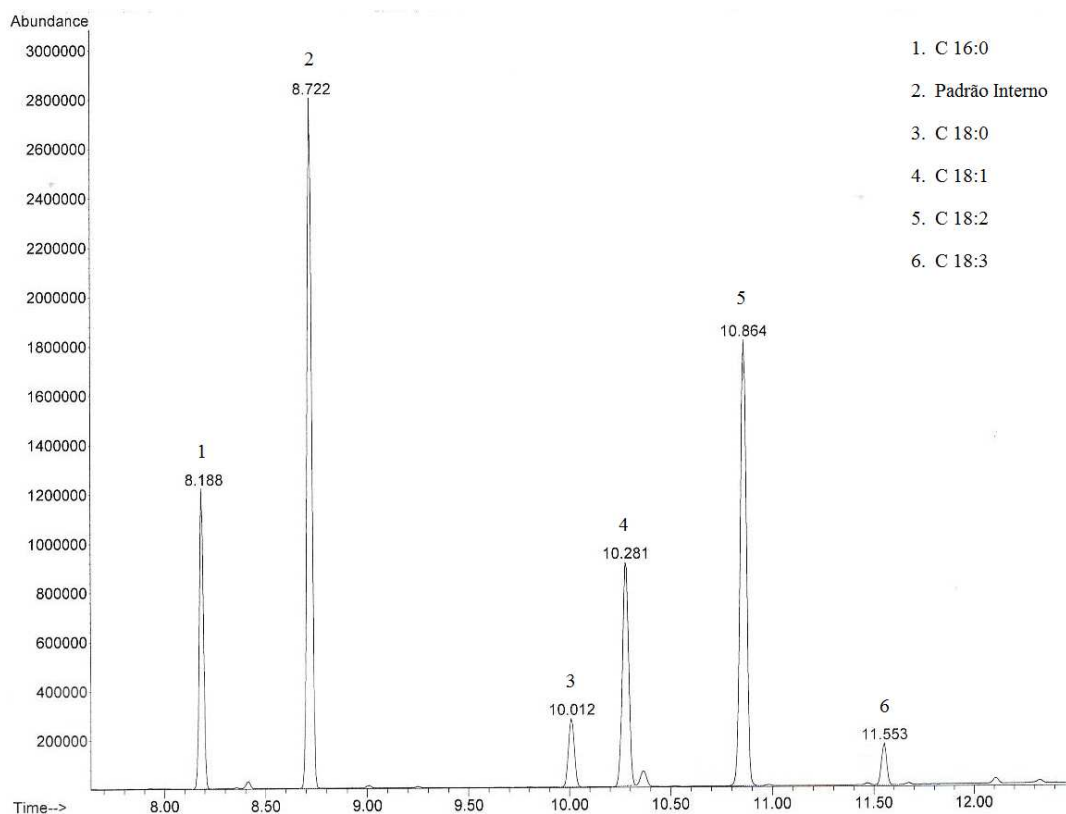
A conversão do OGR em ésteres etílicos pôde ser acompanhada qualitativamente através da análise cromatográfica GC-MSD, bastante eficaz na comprovação, durante a reação, da conversão do óleo vegetal. FERRARI *et al.* (2005) e BALAT & BALAT (2008) em seus trabalhos, afirmam que na composição de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel contém alguns ácidos como ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico, alguns em maior proporção que o outro, dependendo do tipo de óleo utilizado como matéria-prima. A Figura 18 mostra as análises cromatográficas das amostras de biodiesel produzidas. Foram feitos cromatogramas em duplicata, seguindo o planejamento fatorial 2^2 e 3 cromatogramas do ponto central, totalizando 11 cromatogramas. As Tabelas que seguem as Figuras mostram a quantidade em % de ácidos graxos encontrados para cada cromatograma feito.

As Figuras 18 (a) e (b) representam o cromatograma feito em duplicata, para amostra de biodiesel produzida à temperatura de 35°C, com razão molar óleo/álcool 1:6.

O intervalo de 2 a 14 e 2 a 12 min apresentam apenas os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de OGR. O padrão interno utilizado foi o heptadecanoato de metila, para todas as amostras caracterizadas. Os picos encontrados foram atribuídos ao ácido palmítico (8,2 min), padrão interno (8,7 min), ácido esteárico (10,0 min), ácido oléico (10,2 min), ácido linoleico (10,8 min) e ácido linolênico (11,6 min), em ambos os cromatogramas. Sabe-se que, o biodiesel é composto majoritariamente por ésteres de ácidos graxos insaturados, tais como ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico (HUNG *et al.* 2010, MARQUES *et al.*, 2010).



(a)



(b)

Figura 18 (a) e (b) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 35°C e a razão molar de 1:6 óleo\álcool.

As Tabelas 12(a) e 12(b), descrevem o percentual de ácidos graxos encontrados através da cromatografia gasosa. Do resultado obtido, é possível perceber que houve formação dos mesmos, onde dentre eles, o de maior proporção foi o linoléico.

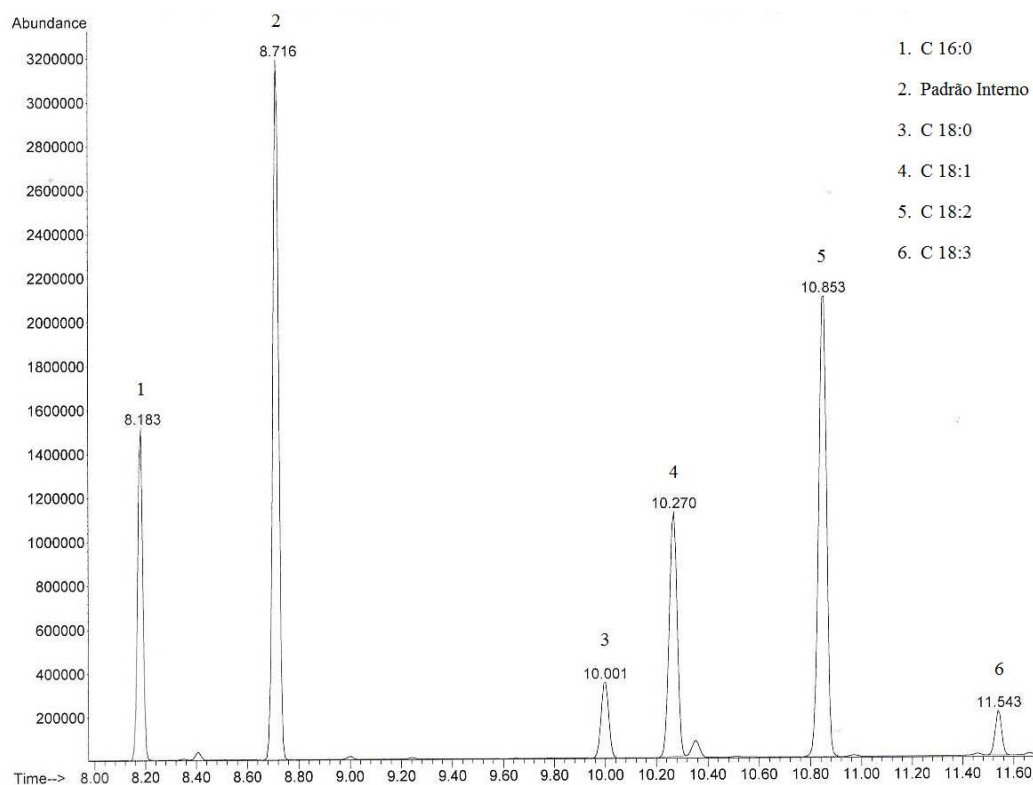
Tabela 12 (a) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão mola 1:6

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	13,436%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	35,244%
C 18:0	Estárico	4,426%
C 18:1	Oléico	15,197%
C 18:2	Linoléico	29,363%
C 18:3	Linolênico	2,334%

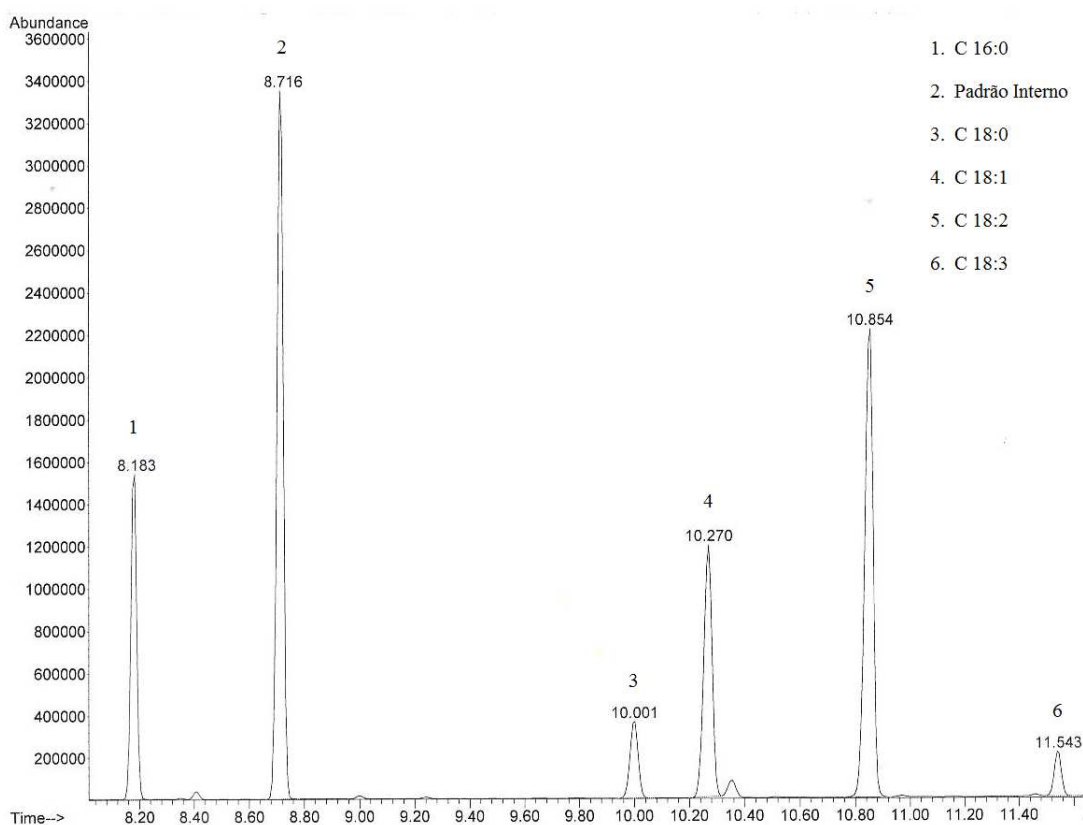
Tabela 12 (b) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão mola 1:6

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	13,536%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	34,561%
C 18:0	Estárico	4,430%
C 18:1	Oléico	15,301%
C 18:2	Linoléico	29,784%
C 18:3	Linolênico	2,360%

As Figuras 18 (c) e (d) representam o cromatograma feito em duplicata, para amostra de biodiesel produzida a temperatura de 40°C, com razão molar óleo/álcool 1:6. O intervalo de 2 a 12 min apresenta apenas os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de OGR. Os picos encontrados foram atribuídos ao ácido palmítico (8,2 min), padrão interno (8,7 min), ácido esteárico (10,0 min), ácido oléico (10,2 min), ácido linoleico (10,8 min) e ácido linolênico (11,5 min), em ambos os cromatogramas.



(c)



(d)

Figura 18 (c) e (d) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 40°C e a razão molar de 1:6 óleo\álcool.

As Tabelas 12(c) e 12(d), descrevem o percentual de ácidos graxos encontrados através da cromatografia gasosa. Do resultado obtido, é possível perceber que houve também formação dos mesmos, onde dentre eles, o de maior proporção foi o linoléico.

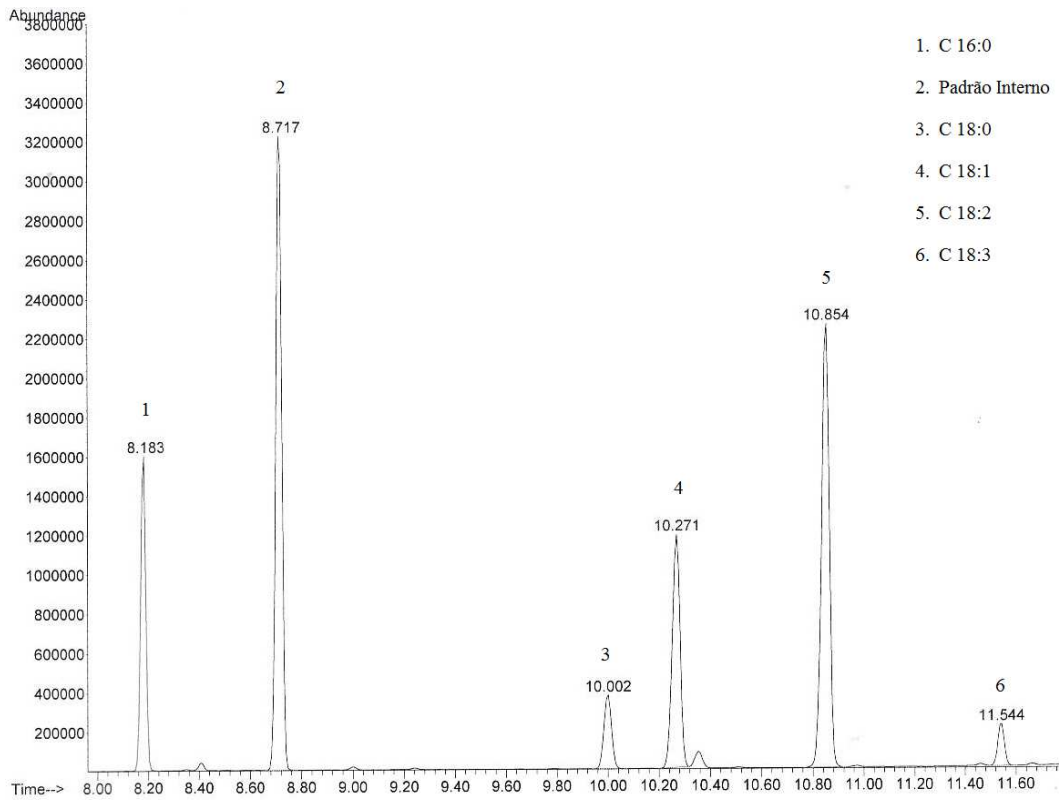
Tabela 12 (c) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão mola 1:6

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	14,169%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	33,377%
C 18:0	Estárico	4,707%
C 18:1	Oléico	15,608%
C 18:2	Linoléico	29,746%
C 18:3	Linolênico	2,394%

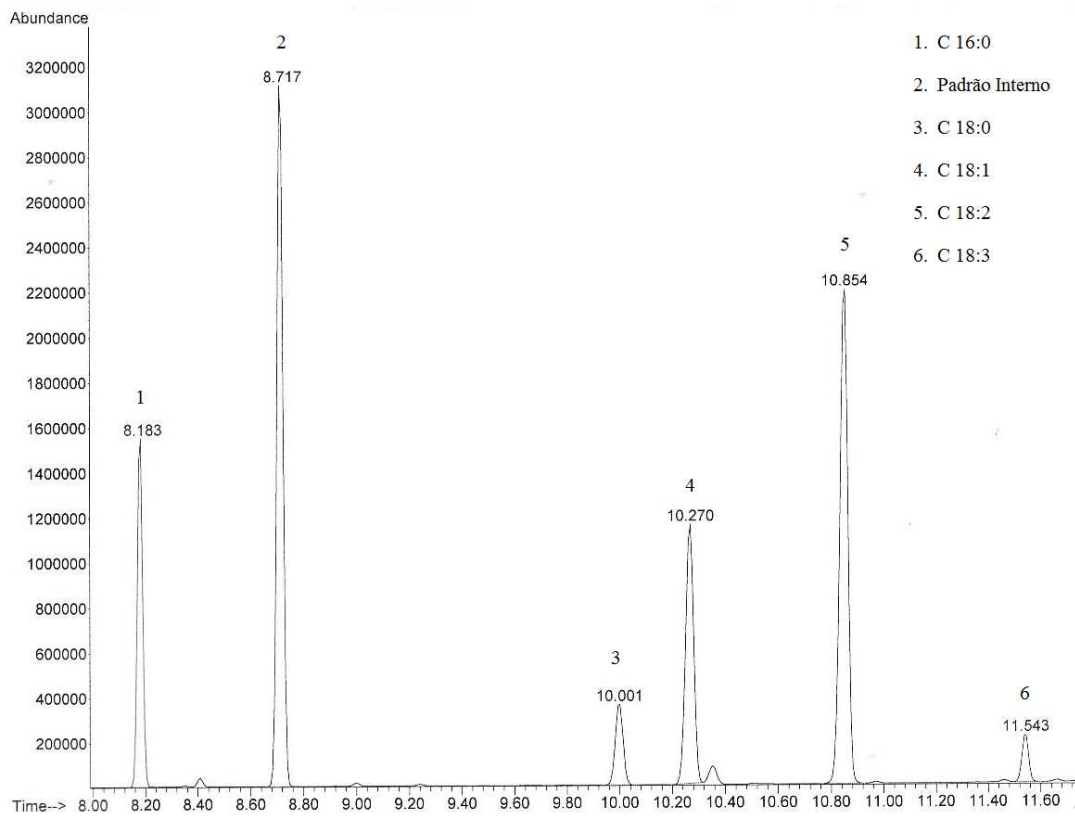
Tabela 12 (d) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão mola 1:6

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	14,143%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	33,547%
C 18:0	Estárico	4,687%
C 18:1	Oléico	15,587%
C 18:2	Linoléico	29,658%
C 18:3	Linolênico	2,378%

As Figuras 18 (e) e (f) representam o cromatograma feito em duplicata, para amostra de biodiesel produzida a temperatura de 35°C, com razão molar óleo/álcool 1:9. O intervalo de 2 a 12 min apresenta apenas os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de OGR. Os picos encontrados foram atribuídos ao ácido palmítico (8,2 min), padrão interno (8,7 min), ácido esteárico (10,0 min), ácido oléico (10,2 min), ácido linoleico (10,8 min) e ácido linolênico (11,5 min), em ambos os cromatogramas.



(e)



(f)

Figura 18 (e) e (f) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 35°C e a razão molar de 1:9 óleo\álcool.

As Tabelas 12(e) e 12(f), descrevem o percentual de ácidos graxos encontrados através da cromatografia gasosa. Do resultado obtido, é possível perceber que houve também formação dos mesmos, onde dentre eles, o de maior proporção foi o linoléico.

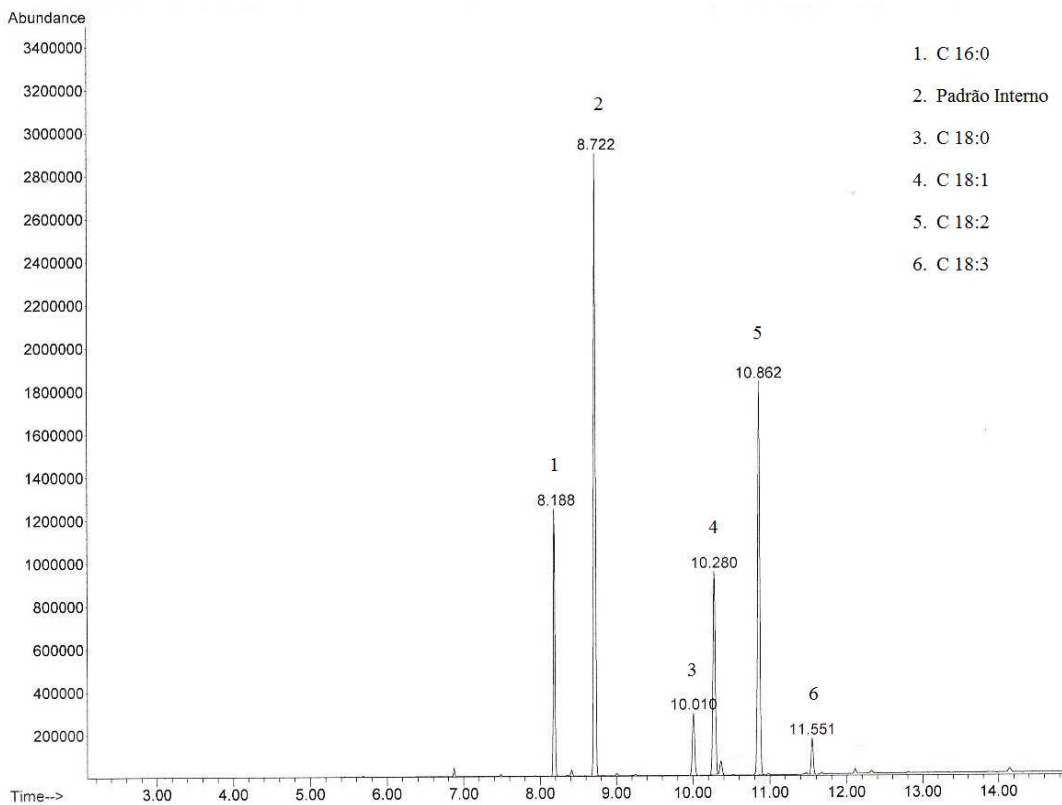
Tabela 12 (e) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão mola 1:9

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	14,308%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	32,619%
C 18:0	Estárico	4,800%
C 18:1	Oléico	15,772%
C 18:2	Linoléico	30,066%
C 18:3	Linolênico	2,435%

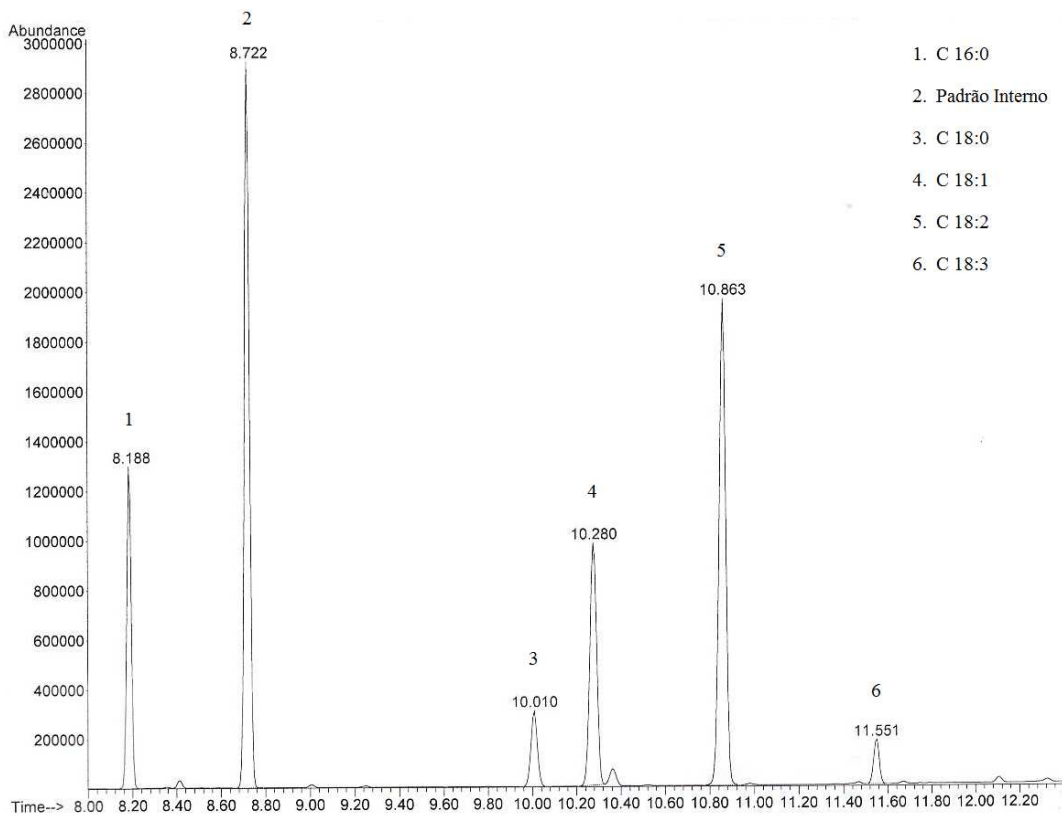
Tabela 12 (f) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 35°C e razão mola 1:9

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	14,336%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	32,529%
C 18:0	Estárico	4,796%
C 18:1	Oléico	15,862%
C 18:2	Linoléico	30,038%
C 18:3	Linolênico	2,439%

As Figuras 18 (g) e (h) representam o cromatograma feito em duplicata, para amostra de biodiesel produzida a temperatura de 40°C, com razão molar óleo/álcool 1:9. O intervalo de 2 a 12 min apresenta apenas os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de OGR. Padrões destes ésteres foram injetados e o tempo de retenção de cada um foi determinado. Assim, os picos encontrados foram atribuídos ao ácido palmítico (8,2 min), padrão interno (8,7 min), ácido esteárico (10,0 min), ácido oléico (10,2 min), ácido linoleico (10,8 min) e ácido linolênico (11,6 min), em ambos os cromatogramas.



(g)



(h)

Figura 18 (g) e (h) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 35°C e a razão molar de 1:9 óleo\álcool.

As Tabelas 12(g) e 12(h), descrevem o percentual de ácidos graxos encontrados através da cromatografia gasosa. Do resultado obtido, é possível perceber que houve também formação dos mesmos, onde dentre eles, o de maior proporção foi o linoléico.

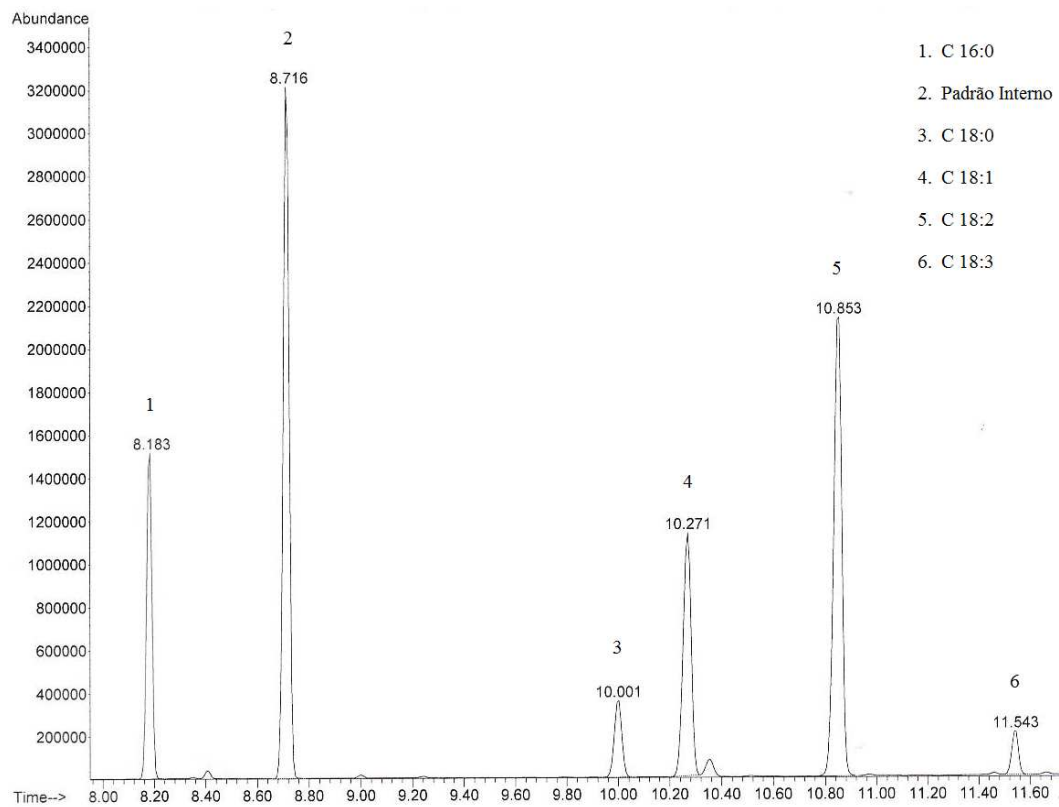
Tabela 12 (g) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão mola 1:9

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	13,468%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	34,675%
C 18:0	Estárico	4,497%
C 18:1	Oléico	15,346%
C 18:2	Linoléico	29,651%
C 18:3	Linolênico	2,364%

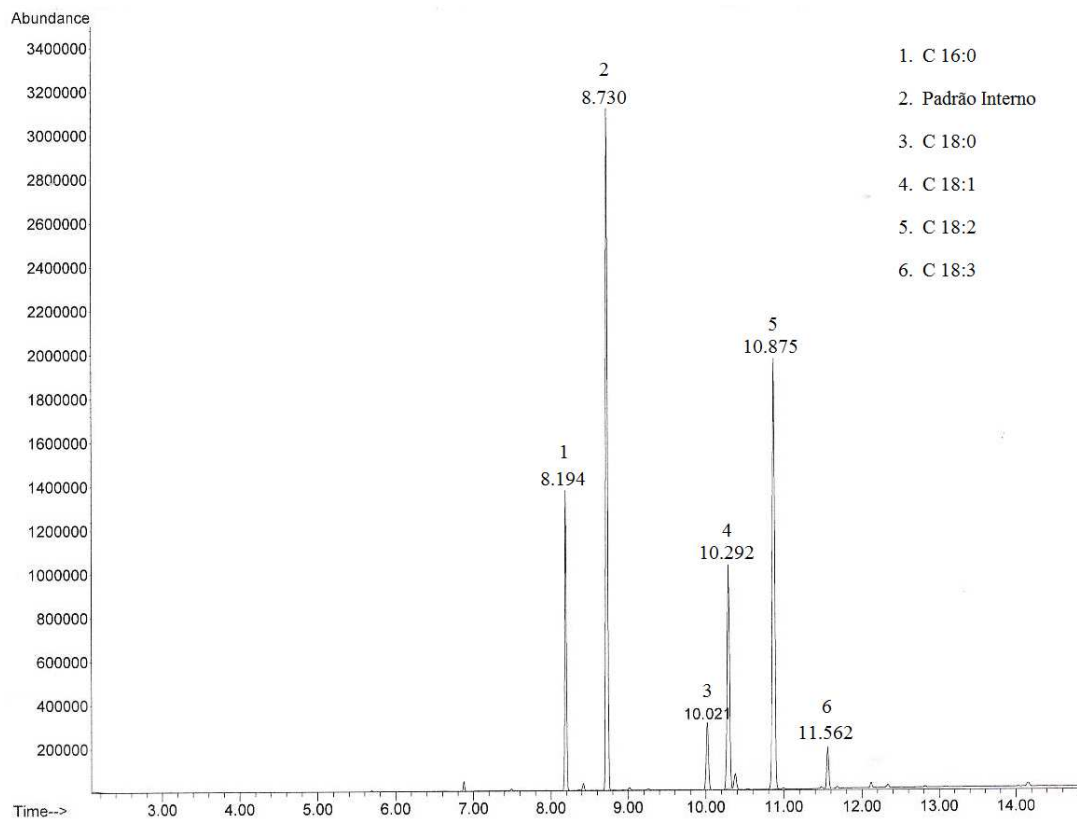
Tabela 12 (h) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 40°C e razão mola 1:9

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	13,713%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	33,821%
C 18:0	Estárico	4,549%
C 18:1	Oléico	15,547%
C 18:2	Linoléico	29,995%
C 18:3	Linolênico	2,375%

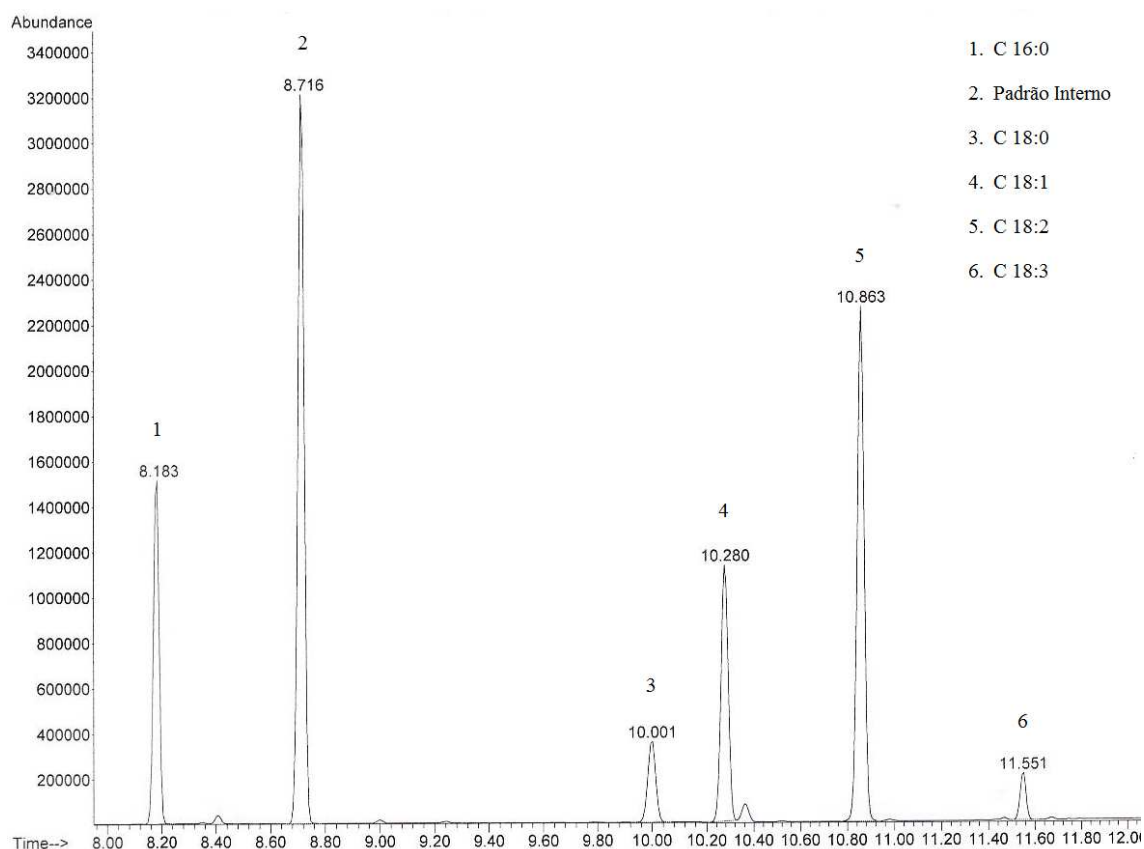
As Figuras 18 (i), (j) e (k) representam o cromatograma feito, para amostras de biodiesel produzidas a temperatura de 37.5°C, com razão molar óleo/álcool 1:7.5. O intervalo de 2 a 12 min apresenta apenas os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de OGR. Os picos encontrados foram atribuídos ao ácido palmítico (8,0 min), padrão interno (8,7 min), ácido esteárico (10,0 min), ácido oléico (10,2 min), ácido linoleico (10,8 min) e ácido linolênico (11,5 min), em ambos os cromatogramas.



(i)



(j)



(k)

Figura 18 (i), (j) e (k) - Análise cromatográfica do biodiesel a temperatura de 37.5°C e a razão molar de 1:7.5 óleo\álcool.

A Tabela 12(i), descreve a média percentual de ácidos graxos encontrados através da cromatografia gasosa das amostras a produzidas a temperatura de 37.5°C e razão molar óleo/álcool 1:7.5. Do resultado obtido, é possível perceber que houve também formação dos mesmos, onde dentre eles, o de maior proporção foi o linoélico.

Tabela 12 (i) – Composição média dos principais ésteres etílicos no biodiesel de OGR para a amostra na temperatura de 37.5 °C e razão mola 1:7.5

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C 16:0	Palmítico	14,233%
C 17:0	Heptadecanoato (P.I.)	32,913%
C 18:0	Estárico	4,771%
C 18:1	Oléico	15,761%
C 18:2	Linoléico	29,901%
C 18:3	Linolênico	2,420%

As condições testadas no planejamento fatorial e os resultados obtidos através das análises cromatográficas estão descritos na Tabela 13. As condições experimentais foram definidas a partir de planejamento fatorial. Neste planejamento foram utilizadas como variáveis principais a: temperatura de reação e a razão molar óleo/álcool, apresentando como variável resposta o rendimento da reação em relação à quantidade de ésteres etílico formado. Com os experimentos planejados, foi possível relacionar o rendimento com a influência das propriedades físico-químicas dos reagentes.

Tabela13 – Matriz do planejamento fatorial 2² e as respostas relacionadas à caracterização do biodiesel produzido.

Experimento	Temp. (°C)	Razão Molar	Rendimento (%)
1	35	1:6	47,54
2	40	1:6	48,94
3	35	1:9	49,66
4	40	1:9	51,85
5	37.5	1:7.5	51,01
6	37.5	1:7.5	50,29
7	37.5	1:7.5	50,73

Na determinação dos teores de éster presentes nos extratos após a lavagem foi observado que os rendimentos da conversão variando de 47,54% na condição 1 (-,-) a 51,85% na condição 4 (+,+). As Figuras 19(a) e 19(b) mostram a representação gráfica dos efeitos individuais e interações das variáveis sobre a resposta rendimento (%) do experimento fatorial da reação de transesterificação.

Considerando-se a influência das variáveis controláveis sobre o rendimento após a lavagem, comprovou-se que o aumento percentual da temperatura e da razão molar apresentou efeito positivo sobre o rendimento, ou seja, quando a temperatura foi elevada de 35°C para 40°C, e a razão molar de 1:6 para 1:9, o rendimento passou de 47,54% para 51,85%, obtendo um aumento de mais de 4%.

Utilizando o programa *Statistica* 8.0 e com os resultados expressos na Tabela 12, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro, temperatura da reação e razão molar, sobre o rendimento de teor de ésteres, como mostram as Figuras 19 (a), (b) e (c).

Na Figura 19 são apresentadas as superfícies de respostas que indica o comportamento para o rendimento da reação, mediante variações nas variáveis estudadas, onde estão diretamente relacionadas com o rendimento da reação. Tais variáveis influenciam no processo transesterificação.

A Figura 19 (a) mostra o efeito da temperatura da reação em relação ao rendimento de conversão, onde percebemos que o aumento da temperatura da reação favorece o surgimento de ésteres etílicos. A Figura 19 (b) mostra o efeito da razão molar em relação ao rendimento de conversão. A partir deste resultado, percebe-se que à medida que há o aumento na razão molar na reação, há um aumento no rendimento, pois o excesso de álcool propicia maior interação com as moléculas de triglicerídeo. Observou-se que a razão molar óleo/etanol exerceu maior influência na produção de biodiesel quando comparada à temperatura da reação, tendo assim um efeito mais significativo do que a temperatura, na síntese de ésteres etílicos. A Figura 19 (c) mostra o efeito da temperatura e da razão molar em relação ao rendimento de conversão. Os resultados para este trabalho demonstram que as melhores condições foram na temperatura de reação de 40°C e na razão molar 1:9 óleo/álcool.

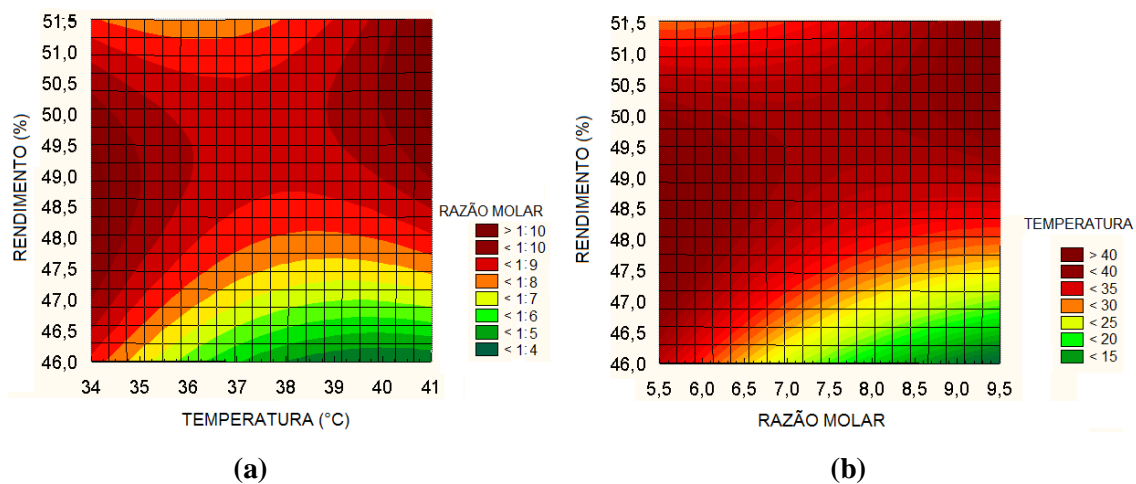


Figura 19 – Superfície de resposta (a) temperatura vs rendimento da reação e (b) razão molar vs rendimento.

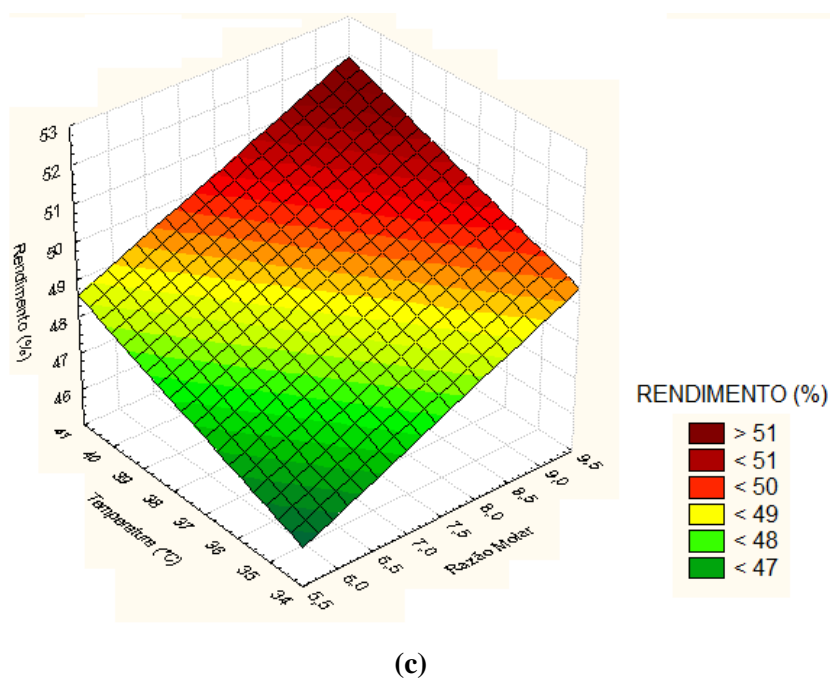


Figura 19 – Superfície de resposta (c) temperatura vs razão molar vs rendimento da reação.

A Figura 20 apresenta o diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura da reação e razão molar óleo/álcool sobre o rendimento da reação. Podemos observar que, apesar dos dois parâmetros serem fatores importantes na reação de transesterificação, há uma maior influência na variação da razão molar em relação ao rendimento final da reação do que para a variação de temperatura.

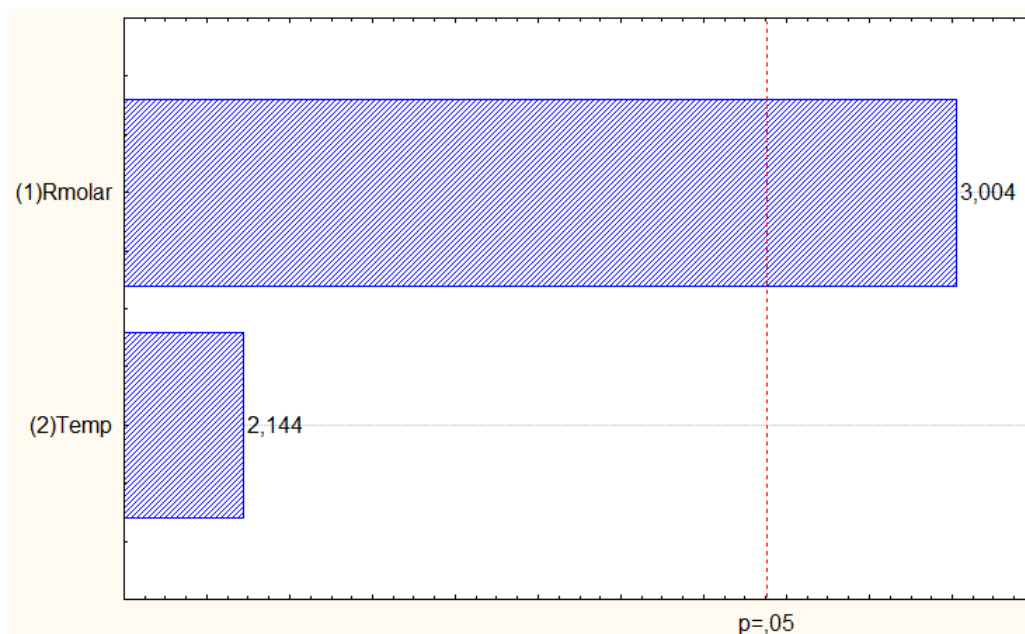


FIGURA 20 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento da reação.

Os dados obtidos para o rendimento foram ajustados por análise de regressão múltipla para um modelo não linear e as funções ajustadas podem ser demonstradas pela Equação 18.

$$\text{Rend} = a_0 + a_1 * \text{Rmolar}^6 + a_2 * \text{Temp} + a_3 * \text{Rmolar} * \text{Temp} \quad (18)$$

A Tabela 14 reúne os dados da análise dos erros-padrão, teste t de Student's e p-valores, para equação proposta. Dentro da região analisada, verifica-se que, dos dois coeficientes estimados para o modelo, em nível de 95% de confiança, apenas a razão molar foi mais significativa em relação a alteração do rendimento final da reação de transesterificação.

Tabela 14 - Efeitos para variáveis significativas obtidas pelo estudo estatístico

Planejamento	Variável	Erro padrão	t-valor	p-valor.
(a)	Rmolar	0,834	3,004	0,039
(b)	Temp	0,834	2,144	0,098

A validade do modelo proposto foi verificada por meio da análise de variância (Tabela 15), na qual se constatou que a regressão obtida foi estatisticamente significativa, em um valor de 95% de confiança, para uma das variáveis de resposta: a razão molar óleo/álcool, apresentando coeficiente de determinação (R^2) de 0.989, indicando que o modelo obtido para estas variáveis podem explicar 98.9% da variabilidade dos resultados experimentais obtidos. Na Figura 21, pode-se observar a correlação entre os dados experimentais e os dados preditos pelos modelos obtidos. Esta correlação já era de se esperar uma vez que a análise estatística (Tabela 13) revelou que os valores de F calculado foram superiores aos valores de F tabelado, mostrando que modelo é estatisticamente significativo e pode ser usado para predição. Sendo assim, podem ser usados para auxiliar a encontrar as condições mais interessantes para a produção de biodiesel de forma a proporcionar melhores respostas no desempenho em relação ao rendimento.

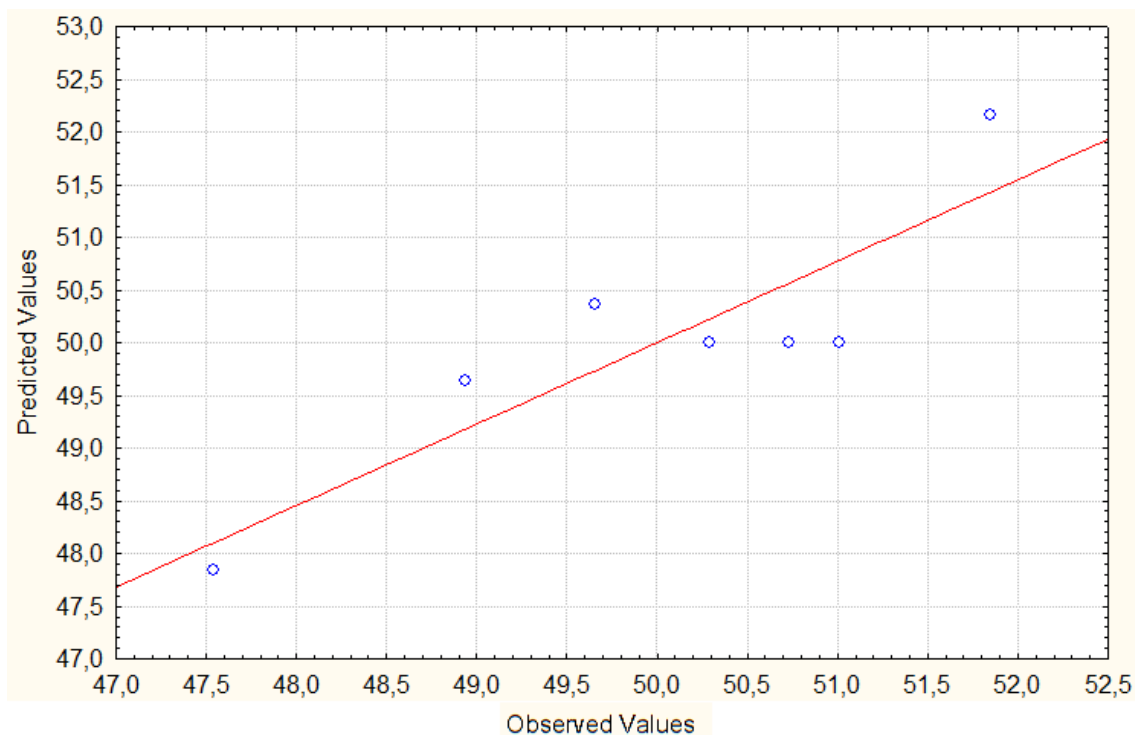


FIGURA 21 – Valores observados versus valores preditos pelo modelo relacionado ao rendimento da reação (%).

Tabela 15 - Análise de Variância para o modelo proposto relacionado ao rendimento (%)

Fator	Soma dos quadrados	Média quadrática	F. calc.	p-valor
Rmolar	6,32523	6,325225	9,026066	0,039
Temp	3,22202	3,222025	4,597814	0,098
Erro	2,80309	0,700774		
$R^2 = 98,87\%$	12,35034			

5.4 Custo do investimento para montagem da planta de biodiesel

Para produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura, foi necessária a montagem de uma planta produtora em escala laboratorial. A relação do custo necessário para montagem apenas da planta de biodiesel está descrita na Tabela 16.

Tabela 16 – Custo dos materiais utilizados na montagem da planta produtora de biodiesel

Item	Custo (R\$)
Reator de aço inox – 0,6L	600,0
Reservatório de água	15,0
Arduino + relé + sensor	60,0
Conjunto Painel Fotovoltaico	1250,0
Cabos, conexões e mangueiras	50,0
Termossifão	65,00
Total	2040,0

Dentre os materiais utilizados, destaca-se o Arduino, vindo a substituir controladores convencionais de alto custo utilizados principalmente em indústrias e o termossifão, que também pode ser encontrado com alto custo no mercado. Ambos os equipamentos podem custar até milhares de reais, cada.

Percebe-se que a produção de biodiesel etílico de OGR, utilizando-se de componentes de baixo custo para sua montagem, é possível. Com isso, famílias de baixa renda podem utilizar a tecnologia para produção de biocombustível, como meio de garantir seu sustento. A tecnologia proposta também pode servir como meio de inclusão social para essas famílias, além de contribuir com a redução de material poluente para o meio ambiente.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas amostras de biodiesel etílico de OGR nas temperaturas de 35°C, 37.5°C e 40°C, nas razões molares óleo/água 1:6, 1:7.5 e 1:9, tendo como catalisador NaOH, utilizando planta de produção de baixo custo com monitoramento e controle de temperatura feitos por um sensor NTC 10k e um Arduino, juntamente com um termossifão também de baixo custo.

Foi possível produzir biodiesel etílico de OGR, utilizando componentes para montagem da planta de produção de baixo custo, como o reator, o sistema de aquecimento térmico e sistema de monitoramento e controle de temperatura.

Houve o estudo da influência das condições experimentais durante a etapa de produção das amostras de biodiesel a partir do estudo estatístico da influência das variáveis tais como, temperatura da reação e razão molar óleo/ácool. O estudo estatístico dos resultados obtidos das caracterizações destaca o benefício do aumento da razão molar, na influencia do aumento de rendimento.

O sistema de monitoramento e controle de temperatura apresentou um comportamento satisfatório, mantendo a temperatura desejada em todos os experimentos, dentro do limite que foi planejada, ou seja, 35°C, 37.5°C e 40°C.

O sistema de painel fotovoltaico apresentou um comportamento satisfatório, visto que, alimentou os equipamentos elétricos da planta de produção em todos os experimentos, sem queda de energia, tornando-a autônoma em termos de energia elétrica.

O termossifão montado para a produção das amostras também possuiu comportamento satisfatório, visto que em todos os experimentos foi possível a

utilização de água aquecida na temperatura desejada, utilizando-se o equipamento montado.

Foi possível observar a correlação entre as principais variáveis na etapa de produção e caracterização, bem como avaliar os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis. Baseando-se nas propriedades físico-químicas, estas condições visam à obtenção de biodiesel com melhores rendimentos. O máximo rendimento obtido de ésteres no biodiesel, através das análises cromatográficas, foi de 51,85% para a temperatura de 40°C e razão molar óleo/álcool de 1:9.

Através da produção de biodiesel etílico de OGR, a tecnologia proposta nesse trabalho colabora com a redução de agentes poluidores do meio ambiente, como monóxido e dióxido de carbono e derivados de enxofre, além de reduzir o descarte inadequado de OGR no meio ambiente. Somando-se a isso, a tecnologia proposta pode ser utilizada como tecnologia de inclusão social, visto que pode trazer renda para famílias mais carentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKIRCI, K. Models of solar radiation with hours of bright sunshine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13; p. 2580–2588, 2009.

BALAT, M., BALAT, H. A Critical Review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy conversation and management*, v 49, p. 2727-2741, 2008.

BENAVIDES, P. T., DIWEKAR, U. Optimal Control of Biodiesel Production in a Batch Reactor Part I: Deterministic Control. *Fuel*, v. 94, p. 211-217, 2012.

BOUCHER, M. B., UNKER, S. A., HAWLEY, K. R., WILHITE, B. A., STUART, J. D., PARNAS, R. S. Variables affecting homogeneous acid catalyst recoverability and reuse after esterification of concentrated omega-9 polyunsaturated fatty acids in vegetable oil triglycerides. *Green Chemistry.*, v. 10, 1331–1336, 2008.

BRANKER, K., PATHAK, M. J. M., PEARCE, J. M. A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4470-4482, 2011.

BOLETIM ENERGÉTICO NACIONAL – 2013, Ministério de Minas e Energia

BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL – 2014, Ministério e Minas e Energia

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPUCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos Para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). *Química Nova*, v. 34, nº3, p. 477-486, 2011.

DHOLAKIYA, B.Z. Super Phosphoric Acid Catalyzed Biodiesel Production from Low Cost Feed Stock, *Scholars Research Library*, v. 4, p. 551-561, 2012.

DINCER, I; ROSEN, MA. Thermodynamic aspects of renewable and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*: 9(2), p.169–89, 2005.

DUFFIE, J.A.; BECKMAN, W.A. Solar engineering of thermal processes. 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

DURÃES, F. O. M. Agroenergia para o Biodiesel. *Revista de Política Agrícola*, nº 1, 2009.

ENDALEW, A.K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO), *Energy*, p. 1-8, 2011.

EMAMI, M. R. S. Mathematical Modeling of Thermosyphon Heat Exchanger for Energy Saving, *The Journal of Mathematics and Computer Science*, v. 5, p. 271-279, 2012.

ENWEREMADU, C. C.; RUTTO, H. L., PELEOWO, N. Performance Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Methyl Ester of shea Butter. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. v.5, 5(7), p. 101-105, 2011

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABLO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, p.19-13, 2005.

FILHO, J. B. S. Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR, Curitiba, 57f, 2010.

FJERBAEK, L.; CHRISTENSEN, K., V.; NORDDAHL, B. A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 102, p. 1289-1315, 2009.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J. Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada de Densidade. *Química Nova*, v. 30, nº. 8, p. 2016-2019, 2007.

GANDURE, J.; KETLOGETSWE, C.; TEMU, A. Fuel properties of biodiesel produced from selected plant kernel oils indigenous to Botswana: A comparative analysis, *Renewable Energy*, v. 68, p. 414-420, 2014.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007.

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. Biodiesel e sua Sustentabilidade. EMBRAPA, 2010.

GONÇALVES, Y. K.; FAVARETO, A.; ABRAMOVAY, R. Estruturas sociais no semiárido e o mercado de biodiesel. *CRH*, vol.26, n.68, p. 347-36, 2013.

GUERREIRO, J.; LOURENÇO, A.; SILVA, H.; FRED, A. Performance Comparison of Low-cost Hardware Platforms Targeting Physiological Computing Applications. *Procedia Technology*. v. 17, p. 399-406, 2014.

HUNG, Y. S.; CHEN, Y. H.; SHANG, N. C.; CHANG, C. H.; LU, T. L.; CHANG, C. Y.; SHIE, J. L. Comparison of Biodiesels Produced from Produced from Waste and Virgin Vegetable Oils. *Sustain. Environ. Res.*, 20 (6), p. 417-422, 2010.

IGNAT, R.; KISS, A. A. Optimal design, dynamics and control of a reactive DWC for biodiesel production, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 91, p. 1760-1767, 2013.

INNOCENT, D. S.; SYLVESTER, O. P.; YAHAYA, M. F.; NWADIKE, Y.; OKORO, L. N. Comparative Analysis of Biodiesel and Petroleum Diesel. *International Journal of*

Education and Research. v. 1, p. 1-8, 2013.

KALOGIROU, S. A.; TRIPANAGNOSTOPOULOS, Y. Hybrid PV/T solar systems for domestic hot water and electricity production. *Energy Conversion & Management*, v. 47, p. 3368-3382, 2006.

KISS, A. A.; IGNAT, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. *Applied Energy*, v. 99, p. 146-153, 2012.

KULKARNI, M.G., DALAI, A.K. Waste Cooking Oil – An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem.* v., 45, p. 2901-2913, 2006.

LEITE C.V.C. Produção de Biodiesel Usando Misturas de Óleos Virgens e Residuais: Purificação com Adsorventes. Dissertação de Mestrado em Engenharia, UTFPR, Curitiba, 126f, 2008.

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

LIMA, P. C. R. O Biodiesel e a Inclusão Social, *Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados*, 2004.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A., GOODWIN JR., J. G. Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; 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, 2010.

MCRBERTS, M. *Arduino Básico*. 1ª edição. São-Paulo, Editora Novatec Ltda, 454 p.p., 2011.

MENG, Y.; WANG, G.; YANG, N.; ZHOU, Z.; LI, Y.; LIANG, X.; CHEN, J.; LI, Y.; LI, J. Two-step synthesis of fatty acid ethyl ester from soybean oil catalyzed by *Yarrowia lipolytica* lipase, *Biotechnology for Biofuels*, v. 4, p. 2-9, 2011.

MIDILLI, A.; DINCER, I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption. *International Journal of Hydrogen Energy* 33; p. 4209 – 4222, 2008.

MILES, R. W., HYNES, K.M, FORBES, I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues, v. 51, p. 1-42, 2005.

MJALLI, F. S., SAN, L. K., YIN, K. C., HUSSAIN, M. A. Dynamics And Control of a Biodiesel Transesterification Reactor. *Chem. Eng. Technol.*, v. 32, p. 13-26, 2009.

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M., NACIUK, F. F., SANTOS, V. O. B.; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V. Obtenção de Biodiesel por

Transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Quimica Nova*, vol. 36, No. 5, 734-737, 2013

PLSEK, S., VLASEK, V. The Control System for the Production of Biodiesel. *International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing*. vol. 6, p. 342-349, 2012.

RAZYKOV, T. M., FERKIDS, C.S., MOREL, D., STEFANAKOS, E., ULLAL, H.S., UPADHYAYA, H.M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, v. 85, p. 1580-1608, 2011.

REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica*, v. 27, p. 60-67, 2007.

REICHLSTEIN, S., YORSTON, M. The prospects for cost competitive solar PV power, *Energy Policy*, p. 1-11, 2012.

RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014

ROSEN, MA; DINCER, I. Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development. *Exergy, An International Journal*. v. 1, p. 3-13, 2001.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from *Pongamia pinnata* Oil. *Energy & Fuels*. v. 24, 3223-3231, 2010

SHEN, Y. H.; CHENG, J. K.; WARD, J. D.; YU, C. C. Design and control of biodiesel production processes with phase split and recycle in the reactor system, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 741-750, 2011.

SINGH, P. *International Journal of Emerging trends in Engineering and Development*, v. 5, p. 239-248, 2013.

SOUZA, A. R.; PAIXÃO, A. C.; UZÊDA, D. D.; DIAS, M. A., DUARTE, S.; AMORIM, H. S. A placa Arduino: uma opção de baixo custo para experiências de física assistidas pelo PC. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 33, n. 1, 1702, 2011.

TEKARI, P.; NAJJAR, R. P.; MALKKI, H.; KNOBLAUCH, K.; DUMORTIER, D.; GRONFIER, C.; COOPER, H. M. An inexpensive Arduino-based LED stimulator system for vision research. *Journal of Neuroscience Methods*. v. 211, nº 2, p 227-236, 2012.

THANH, L. T.; OKITSU, K.; BOI, L. V.; MAEDA, Y. Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review. *Catalyst*. v. 2, p. 191-222, 2012.

TRIYNO, S.; BAMBANG, J.; SYOUFIAN, A. Fractionation Of Medium Chain Fatty Acid Ethyl Esters From Virgin Coconut Oil Via Transesterification and Distillation Under Reduced Pressure, *International Journal of Basic & Applied Sciences*, v. 13, p. 60-64, 2013.

VARELLA, F. K. O. M. **Tecnologia Solar Residencial: Inserção de Aquecedores Solares de Água no Distrito de Barão Geraldo - Campinas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, UNICAMP, São Paulo, 136f, 2004.

WALI, W. A., CULLEN, J.D., BENNET, S., AL-SHAMMA'A, A. I. Intelligent PID Controller for Real Time Automation of Microwave Biodiesel Reactor, *Measurement*, v. 2, p. 809-814, 2013.

YAHAYA, M. F.; DEMSHEMINO, I.; NWADIK, I.; SYLVESTER, O. P.; OKORO, L. N. A review on the Chromatographic Analysis of Biodiesel. *International Journal of Education and Research*, vol. 1, nº. 8, p. 1-12, 2013.

ZHANG, Y; DUBÉ, M. A; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource technology*, n.90, p. 229-240, 2003.