



# SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA E METANOL EM MEIO ALCALINO – MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO MEIO REACIONAL E CONVERSÃO

Gabriella Silva Francisco Pereira  
Nathália Salles Ruivo de Barros  
Nívea Ferreira Robertson

## Projeto de Final de Curso

Orientadores:  
Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.  
Prof. Donato A. Gomes Aranda, D.Sc.

Setembro de 2010

# **SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA E METANOL EM MEIO ALCALINO – MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO MEIO REACIONAL E CONVERSÃO**

***Gabriella Silva Francisco Pereira  
Nathália Salles Ruivo de Barros  
Nívea Ferreira Robertson***

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Decente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

---

Erika Christina Ashton N. Chrisman, D.Sc.

---

Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

---

Michelle Mendes da Rocha Gomes, M. Sc.

Orientado por:

---

Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

---

Prof. Donato A. Gomes Aranda, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Setembro de 2010

Pereira, Gabriella Silva Francisco; Barros, Nathália Salles Ruivo de; Robertson, Nívea Ferreira.  
Síntese de Biodiesel a Partir de Óleo de Soja e Metanol em Meio Alcalino – Monitoramento de Propriedades Reológicas do Meio Reacional e Conversão/  
Gabriella Silva Francisco Pereira, Nathália Salles Ruivo de Barros e Nívea Ferreira Robertson. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2010.  
x, 53p; il.  
(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.  
Orientadores: Prof. Ricardo Pires Peçanha e Prof. Donato A. Gomes Aranda.  
1. Biodiesel. 2. Conversão. 3. Viscosidade. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Ricardo Pires Peçanha e Donato A. Gomes Aranda. I. Síntese de Biodiesel a Partir de Óleo de Soja e Metanol em Meio Alcalino – Monitoramento de Propriedades Reológicas do Meio Reacional e Conversão

Aos nossos pais, professores e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela presença constante na minha vida. Aos meus pais, que amo incondicionalmente e me ensinaram a acreditar nos meus sonhos. Ao meu irmão, Gabriel, por ser um grande irmão em todos os sentidos. Aos meus familiares, que me incentivaram e apoiaram em todos os momentos dessa difícil jornada, em especial, ao meu avô, João, que tanto me ajudou nas idas e vindas à universidade. Ao Bernardo, pelo amor, companheirismo e compreensão.

Aos meus amigos, pelos momentos de alegria e descontração e pelas dicas e matérias emprestadas. Às companheiras de projeto final, Nathália e Nívea, por todo afinho e dedicação. Aos professores e orientadores que fizeram parte da minha história, pela confiança e pelos ensinamentos que guardarei eternamente.

### **Gabriella Silva Francisco Pereira**

A Deus, por conduzir minha vida e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

Aos meus pais pela tamanha dedicação a cada dia, por terem se sacrificado para que hoje eu pudesse estar realizando este nosso sonho e, principalmente por ensinarem os valores que guiam a minha caminhada. Aos meus irmãos Leonardo e Diego pela amizade e pela alegria que acrescentam todos os dias, a minha vida. Ao meu avô Bernardo, por todo o amor e o imenso carinho. À minha madrinha por sempre ter sido uma segunda mãe. Ao Vinícius pelo companheirismo e compreensão durante todos os difíceis anos de faculdade.

Aos amigos que fiz durante esses últimos anos que compartilharam tantas risadas e bons momentos. Em especial à Nívea e à Gabi por não terem desanimado mesmo durante as dificuldades que sugeriram. Aos professores que nos passaram ensinamentos não só de Engenharia, mas também de vida.

### **Nathália Salles Ruivo de Barros**

Agradeço aos meus pais, Rosa e Robson, por me ensinarem que o conhecimento é a única coisa que ninguém pode tirar de mim e por entenderem que são as nossas diferenças que nos fazem especiais e únicos. Às minhas irmãs, Rachel e Bruna, pelas risadas e pelo apoio incondicional. Ao Filipe por todo amor, compreensão e paciência nesses cinco anos de graduação. À Gabriella e à Nathália pela dedicação e por tornarem esse desfecho possível.

### **Nívea Ferreira Robertson**

Agradecemos também ao Professor Márcio Nele e ao Professor Donato Aranda por disponibilizarem seus laboratórios e equipamentos para a realização deste projeto. Gostaríamos de agradecer a todos os profissionais dos laboratórios que nos auxiliaram de alguma forma, em especial à Rosana Maurício e ao Fernando Feitosa que realizaram as nossas análises no reômetro ARES.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de engenheiro químico.

## **SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA E METANOL EM MEIO ALCALINO – MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO MEIO REACIONAL E CONVERSÃO**

Gabriella Silva Francisco Pereira (bibipereira@yahoo.com.br)  
Nathália Salles Ruivo de Barros (nath-salles@hotmail.com)  
Nívea Ferreira Robertson (nivea.robertson@gmail.com)

Setembro/2010

Orientadores: Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.  
Prof. Donato A. Gomes Aranda. D.Sc.

O presente trabalho visou acompanhar a conversão da reação de transesterificação, para obtenção de biodiesel, através do comportamento da viscosidade do meio reacional. As reações foram realizadas, em batelada a 20°C e 40°C, na proporção de 100g de óleo de soja, 35g de metanol e 0,8g de hidróxido de sódio, sendo retiradas amostras em triplicata e em tempos pré-determinados para as análises de conversão e viscosidade, em um espectrofotômetro e um reômetro, respectivamente.

Os perfis obtidos pelos gráficos de viscosidade são caracterizados pela presença de um pico em ambas as temperaturas. A 40°C, esse comportamento ocorre em menor tempo de reação que a 20°C, devido à influência do aumento da temperatura na velocidade da reação. Tais picos revelam um aumento na concentração de mono- e di-glicerídeos (alta viscosidade), devido à reação dos tri-glicerídeos com o álcool gerando biodiesel, mono- e di-glicerídeos no meio.

Pela análise do Método Glicerol Enzimático, foi possível observar que a quantidade de glicerol total é decrescente ao longo da reação, visto que se refere à quantidade de mono-, di-, e triglicerídeos livres. Além disso, o percentual de glicerol livre torna-se praticamente constante a partir de vinte minutos de reação, indicando que o mesmo comportamento ocorre com a conversão.

Com base nos dados obtidos, a correlação entre viscosidade e conversão foi estabelecida, de modo a facilitar a verificação da conversão longo da reação de transesterificação. Dessa forma, podemos evitar perdas desnecessárias de tempo, tendo em vista que a análise de viscosidade é rápida e simples. Esse fator pode ser importante para a redução no consumo de energia e custos.

## ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução .....</b>	<b>1</b>
I.1 – Motivação para o Estudo .....	1
I.2 – Objetivo do Estudo .....	2
I.3 – Estrutura do Trabalho .....	2
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
II.1 – Biodiesel .....	3
II.1.1 – Produção Industrial .....	5
II.2 – Matérias-Primas .....	7
II.2.1 – Oleaginosas .....	7
II.2.2 – Catalisador .....	8
II.2.3 – Álcool .....	9
II.3 – Ciclo de Vida do Biodiesel .....	11
II.4 – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) .....	14
II.4.1 – Selo Combustível Social .....	15
II.5 – Viscosidade .....	16
II.6 – Fluido Newtoniano <i>versus</i> Fluido Não-Newtoniano .....	17
<b>Capítulo III – Transesterificação .....</b>	<b>20</b>
III.1 – Reação de Transesterificação .....	20
III.1.1 – Subproduto Glicerina .....	22
III.2 – Proporções dos Reagentes .....	22
<b>Capítulo IV – Metodologia Experimental .....</b>	<b>24</b>
IV.1 – Dados de Referência .....	24
IV.2 – Reações .....	25
IV.3 – Viscosidade no Reômetro ARES .....	26
IV.4 – Análise da Conversão de Reações em Bécher .....	28
IV.4.1 – Método Glicerol Enzimático .....	31
<b>Capítulo V – Discussão dos Resultados .....</b>	<b>33</b>
V.1 – Teste para definição do tipo de fluido .....	33
V.1.1 – Geometria Couette .....	34
V.2 – Obtenção da Viscosidade Aparente .....	35
V.3 – Análises de Viscosidade .....	37
V.4 – Análises de Conversão .....	40
V.5 – Correlação entre conversão e viscosidade .....	44
<b>Capítulo VI – Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>47</b>
VI.1 – Conclusões .....	47
VI.2 – Sugestões .....	47
<b>Capítulo VII – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>48</b>

VII.1 – Livros .....	48
VII.2 – Artigos Científicos .....	48
VII.3 – Sites .....	51
<b>Apêndice 1 – Manual de Operação do ARES .....</b>	<b>52</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura II.1</b>	Esquema da produção industrial de biodiesel	6
<b>Figura II.2</b>	Distribuição de oleaginosas por região	8
<b>Figura II.3</b>	Reação de saponificação	9
<b>Figura II.4</b>	Cadeia produtiva do biodiesel	12
<b>Figura II.5</b>	Fluxograma de ACV	13
<b>Figura II.6</b>	Representação da rota produtiva do biodiesel	14
<b>Figura II.7</b>	Logo do Biodiesel do Governo Federal	15
<b>Figura II.8</b>	Deformação de um fluido submetido a uma tensão cisalhante	16
<b>Figura II.9</b>	Reogramas para diferentes tipos de fluidos	18
<b>Figura III.1</b>	Esquema geral da reação de transesterificação	20
<b>Figura III.2</b>	Mecanismo de transesterificação por catálise básica	20
<b>Figura III.3</b>	Efeito de dois tipos de catalisadores sobre as propriedades do éster	23
<b>Figura IV.1</b>	Ilustração do sistema reacional a 40°C	26
<b>Figura IV.2</b>	Reômetro ARES	27
<b>Figura IV.3</b>	Balança AY220 Shimadzu	28
<b>Figura IV.4</b>	Lavagem das amostras	30
<b>Figura IV.5</b>	Kit para quantificação de glicerol enzimático	31
<b>Figura IV.6</b>	Reações referentes ao método de glicerol enzimático	31
<b>Figura IV.7</b>	Exemplos do resultado do método do glicerol enzimático a ser quantificado no espectrofotômetro	32
<b>Figura V.1</b>	Reograma para reação a 20°C	33
<b>Figura V.2</b>	Reograma para reação a 40°C	34
<b>Figura V.3</b>	Geometria Couette	35
<b>Figura V.4</b>	Gráfico típico dos patamares obtidos em cada análise realizada	36
<b>Figura V.5</b>	Gráfico viscosidade aparente x tempo para reação a 20°C	39
<b>Figura V.6</b>	Gráfico viscosidade aparente x tempo para reação a 40°C Gráfico viscosidade aparente x tempo para reação a 40°C acrescido do ponto	39
<b>Figura V.7</b>	6 min	40
<b>Figura V.8</b>	Gráfico Glicerol total (%) x tempo (min) para reação a 20°C	41
<b>Figura V.9</b>	Gráfico Glicerol total (%) x tempo (min) para reação a 40°C	41
<b>Figura V.10</b>	Confirmação da ordem da reação a 20°C	43
<b>Figura V.11</b>	Confirmação da ordem da reação a 40°C	44
<b>Figura V.12</b>	Viscosidade Aparente x Conversão a 20°C	45
<b>Figura V.13</b>	Viscosidade Aparente x Conversão a 40°C	46

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II.1</b>	Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns	7
<b>Tabela II.2</b>	Comparação etanol <i>versus</i> metanol	9
<b>Tabela IV.1</b>	Propriedades das matérias-primas utilizadas nos experimentos	24
<b>Tabela IV.2</b>	Análises físico-químicas do óleo de soja	25
<b>Tabela IV.3</b>	Ensaio físico-químico do biodiesel de soja	25
<b>Tabela V.1</b>	Dados típicos obtidos em cada análise realizada	35
<b>Tabela V.2</b>	Dados utilizados no cálculo da viscosidade aparente	37
<b>Tabela V.3</b>	Viscosidade aparente da reação a 20°C	38
<b>Tabela V.4</b>	Viscosidade aparente da reação a 40°C	38
<b>Tabela V.5</b>	Dados referentes à cinética de segunda ordem a 20°C	42
<b>Tabela V.6</b>	Dados referentes à cinética de segunda ordem a 40°C	43
<b>Tabela V.7</b>	Correlação entre conversão e viscosidade aparente da reação a 20°C	44
<b>Tabela V.8</b>	Correlação entre conversão e viscosidade aparente da reação a 40°C	45

## NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento	$[T^{-1}]$
$\tau$	Tensão Cisalhante	$[ML^{-1}T^{-2}]$
$\mu$	Viscosidade	$[ML^{-1}T^{-1}]$
$\nu$	Viscosidade cinemática	$[L^2T^{-1}]$
$\rho$	Densidade	$[ML^{-3}]$
A	Área	$[L^2]$
H	Altura	[L]
F	Força	$[MLT^{-2}]$
V	Velocidade	$[LT^{-1}]$

# **CAPÍTULO I**

## **Introdução**

### **I. 1 – Motivação para o Estudo**

Projeta-se uma demanda crescente de biodiesel no Brasil e no mundo para os próximos anos. Isso ocorre devido à busca por novas fontes de energia renovável, dada a preocupação com o meio ambiente, principalmente, em relação às emissões oriundas de derivados de petróleo.

Outros fatores contribuem para esse fato, como o caráter social que envolve a produção de biodiesel, possibilitando a produção e comercialização de oleaginosas por pequenos produtores, gerando renda e inclusão social.

No Brasil, em especial, foi desenvolvido, pelo governo, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), cujo foco envolve aspectos energéticos, ambientais e sociais. O Programa obteve sucesso na implementação de um parque industrial capaz de atender cerca de dois bilhões e meio de litros de biodiesel.

O PNPB que objetivava adicionar 5% do biodiesel ao diesel mineral (B5) em 2013, antecipou para o ano de 2010 sua implementação, tamanha velocidade de expansão da capacidade produtiva do novo combustível.

Em decorrência desse cenário, nota-se a importância de investimento em pesquisas que visem o desenvolvimento de práticas cada vez mais eficazes para a produção desse combustível que, atualmente, possui grande valor de mercado e proporciona economia de divisas, já que o país importa um volume significativo de diesel mineral.

## **I. 2 – Objetivo do Estudo**

O presente trabalho visa a apresentar uma metodologia que comprove a relação entre uma propriedade reológica do meio reacional durante a síntese de biodiesel, a partir de óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio, e a conversão da reação.

Dessa forma, este trabalho propõe um método simples de acompanhamento da cinética da reação de transesterificação através do estudo do comportamento da viscosidade do meio reacional. Para tanto, foram realizadas análises experimentais com o auxílio de um reômetro (ARES) e de um espectrofotômetro.

## **I. 3 – Estrutura do Trabalho**

Neste trabalho, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre: biodiesel, conjuntura do cenário brasileiro e mundial, matérias-primas e parâmetros reacionais no Capítulo II. Em seguida, o Capítulo III refere-se ao tipo de reação abordada, seu mecanismo e subproduto. No Capítulo IV, a metodologia experimental é detalhadamente descrita.

Os resultados obtidos, bem como sua discussão, encontram-se no Capítulo V. As conclusões e sugestões para estudos futuros estão abordadas no Capítulo VI.

## **CAPÍTULO II**

### **Revisão Bibliográfica**

#### **II. 1 – Biodiesel**

Nas últimas décadas, com a crescente preocupação em relação ao caráter finito dos combustíveis fósseis, o desenvolvimento de combustíveis gerados a partir de fontes renováveis vem recebendo grande destaque no mercado energético mundial. Além disso, é importante destacar que os denominados biocombustíveis agregam benefícios ao meio ambiente quanto à redução das emissões gasosas e até mesmo, diminuição do efeito estufa.

Como nos últimos anos, as alterações climáticas tomaram maior dimensão no contexto da Organização das Nações Unidas (ONU), cento e oitenta e seis países formularam a Convenção do Clima, uma proposta de ação para a estabilização da evolução das emissões dos gases geradores do efeito estufa. No Japão, na cidade de Kyoto, em Dezembro de 1997, uma reunião da Conferência das Partes (COP), promoveu a adesão dos países a um protocolo denominado como Protocolo de Kyoto. O Protocolo de Kyoto estabeleceu um compromisso de redução de emissões totais dos gases geradores do efeito estufa, com metas que variam de país a país, a serem cumpridas entre os anos de 2008 e 2012, para níveis inferiores em, pelo menos, 5% dos praticados em 1990. (CEBDS, 2002)

Pelas regras do tratado, 30 países na fase inicial comprometem-se a reduzir 5,5 bilhões de toneladas de emissões de CO<sub>2</sub>, considerado como o principal gás causador do efeito estufa. (INFORMATIVO INTERAÇÃO, 2005)

O Brasil é um forte atrativo de investimentos dentro do contexto do Protocolo de Kyoto, pela diversidade de oportunidades que oferece para a produção de biodiesel, tais como a geração de energia elétrica renovável, modificações de combustíveis nos meios de transportes e mudanças em processos produtivos industriais.

Países como o Brasil, desobrigados de metas de redução de gases de efeito estufa, reguladas pelo Protocolo de Kyoto, podem beneficiar-se largamente com a implantação de projetos que não estejam voltados somente para a preservação do meio ambiente, como, também para gerar receitas adicionais através da venda de créditos de carbono, gerados por esses projetos, para países obrigados a reduzirem suas próprias emissões. (SILVA, 2007).

Os primeiros estudos visando à aplicação de fontes de energia renováveis sugeriram o emprego de óleos vegetais como uma alternativa ao diesel mineral em motores de ignição por combustão. Contudo, observou-se que a aplicação direta de óleos vegetais era dificultada pelo fato destes apresentarem propriedades físicas que prejudicavam a combustão dos mesmos dentro dos motores. Dentre essas propriedades, podemos citar: alta viscosidade, baixa volatilidade e o seu caráter poliinsaturado, implicando em uma combustão incompleta. (FERRARI, 2005).

Com a finalidade de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, têm sido desenvolvidos diferentes métodos, dos quais podemos citar: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol, propanol e butanol).

Atualmente, o método mais utilizado é a transesterificação com metanol ou etanol, uma vez que este é um método simples e que pode ser reproduzido com facilidade em escalas maiores. Além de ser realizada a partir de matérias-primas de fontes renováveis (óleos vegetais), a transesterificação pode dar uso a materiais residuais, como gorduras animais ou óleos utilizados em frituras, minimizando os impactos ecológicos e econômicos.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos (como em caminhões, tratores, camionetas ou automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade e calor, por exemplo). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel e apresenta várias aplicações em cada caso. As diversas proporções existentes são denominadas como B2, B5, B20 e B100. A letra B vem do inglês *Blend* e o número subsequente corresponde à porcentagem de biodiesel empregada ao diesel. Em

baixas proporções, o biodiesel é utilizado como aditivo, aumentando as características de lubrificação do óleo, já em médias proporções é utilizado para formar uma mistura combustível com o diesel de origem fóssil. O biodiesel puro pode ser utilizado como combustível sem a necessidade de modificação do motor. No primeiro momento de uso, por ser um excelente solvente, o biodiesel retira incrustações presentes no sistema, acarretando em alguns transtornos, como a troca de filtro.

Além de ser um combustível obtido a partir de fontes renováveis, o biodiesel apresenta vantagens em relação ao diesel mineral que incentivam a sua aplicação. Pode-se destacar a redução nas emissões de alguns poluentes. Alguns estudos demonstram que o biodiesel de soja apresenta uma redução de 1,85% na emissão de CO<sub>2</sub> e de 17,13% na emissão de CO, além do aumento de 10,45% nos índices de NOx quando comparado ao diesel mineral. Contudo, foi observado que o consumo específico total de motores a compressão apresentou um aumento de 13,64% em relação ao diesel (SANTOS,2007).

Outros autores comprovaram que em misturas de diesel com até 20% de biodiesel, o consumo foi menor do que o observado para o diesel mineral puro. Entretanto, em misturas superiores a 20% de biodiesel, foi observada uma elevação no consumo do combustível utilizado. Estes estudos constataram que, apesar do maior consumo, o desempenho dos motores utilizando biodiesel em suas diversas proporções apresentou a mesma eficiência térmica do diesel e que, portanto, o maior consumo poderia ser atribuído ao menor poder calorífico do biodiesel (FERRARI, 2005).

## **II. 1.1 – Produção Industrial**

Atualmente, a maior parte das plantas de biodiesel do país funciona utilizando três reatores sem série, alimentados através de tubulações dotadas de chicanas que promovem um escoamento turbulento e, conseqüentemente, maior mistura entre os componentes. Este arranjo pode ser observado a seguir.



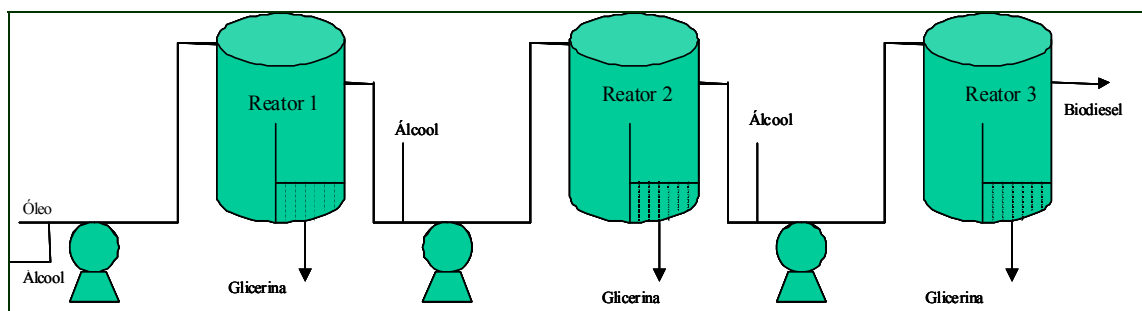


Figura II.1. Esquema da produção industrial de biodiesel.

Com a finalidade de favorecer a reação em questão, é retirado de cada reator o subproduto glicerina. Isto é possível devido à existência de uma região de baixa turbulência no interior dos reatores, na qual a glicerina decanta e é retirada pelo fundo; outra maneira de deslocar o equilíbrio termodinâmico é acrescentar mais álcool à mistura na entrada de cada reator.

Segundo a Resolução nº42 da ANP, existe um teor mínimo de ésteres a ser atingido, em torno de 97%. Estes reatores foram elaborados visando a atingir tais especificações. Os conceitos de transferência de massa e termodinâmica adotados acima permitem que seja obtida uma conversão de aproximadamente 90% no primeiro reator, 97,5% no segundo e praticamente 99% no terceiro, para sistemas de produção com óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio.

Observa-se, no segundo reator, que a especificação desejada já pode ser atingida e a reação, conseqüentemente, poderia ser interrompida. Contudo, como a análise que avalia o percentual de ésteres leva cerca de uma hora para ser realizada, um procedimento mais conservador prevê a utilização do terceiro reator para garantir que a especificação necessária seja alcançada.

A produção em escala industrial de biodiesel utiliza-se do método de derivatização na realização das análises que determinam o percentual de ésteres ao longo da reação. Uma vez que o biodiesel é um excelente solvente, torna-se necessária prévia reação para que a integridade da coluna cromatográfica seja mantida. Essa reação emprega um reagente caro para geração de silanos, que determinam os níveis de mono-, di- e triglicérides na amostra.

## II. 2 – Matérias-Primas

### II. 2.1 – Oleaginosas

Grande parte do biodiesel produzido atualmente no mundo é proveniente do óleo de soja. Porém, todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos (triglicerídeos), podem servir de matéria-prima para o biodiesel. São fatores como a geografia, o clima e a economia que vão determinar qual será o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis, em cada região.

No Brasil, os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante, são: soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande de óleo, pois quase 90% da produção de óleo no país é derivada dessa leguminosa. A produção mundial de soja da safra 00/01 situou-se em 174,3 milhões de toneladas, patamar 9,0% maior que da safra 99/00 (159,85 milhões). (FERRARI, 2005)

Cerca de 99% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos esteáricos (3,7%), linolênico (8,6%), palmítico (10,2%), oleico (22,8%) e linoleico (53,7%). (FERRARI,2005)

Tabela II.1. Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns.

Ácidos graxos	Nomenclatura IUPAC	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Araquídico	Eicosanóico	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Behênico	Docosanóico	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Ligonocérico	Tetracosanóico	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Oleico	Cis-9-Octadecenóico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	Cis-9, cis-12 cis15-Octadecatrienóico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Erúcico	Cis-13-Docosenóico	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

(SRIVASTAVA, 1999)



(Biodiesel. O Novo Combustível do Brasil.)

Figura II.2. Distribuição de oleaginosas por região.

Através da Figura II.2, podemos observar que o tipo de oleaginosa cultivada depende de fatores como o clima, a geografia e a economia de cada região. Um exemplo da influência exercida por estes fatores pode ser constatado pela predominância do biodiesel de milho nos Estados Unidos. Além disso, observa-se que a soja é cultivada em praticamente todas as regiões do território brasileiro.

## II. 2.2 - Catalisador

Com relação aos tipos de catalisadores, temos que a reação de transesterificação pode ser realizada em meio alcalino ou ácido. Contudo, estudos comprovaram que esse tipo de reação ocorre mais rapidamente em meio alcalino do que na presença de mesma quantidade de catalisador ácido. Além disso, observa-se maior rendimento e seletividade e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos em meios alcalinos (FERRARI, 2005).

Ao considerarmos a produção de biodiesel via transesterificação, observa-se que os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, sendo o primeiro mais utilizado devido à sua facilidade de obtenção no mercado e o baixo preço.

Porém, a escolha de um catalisador alcalino apresenta a desvantagem atrelada à ocorrência da reação de saponificação.

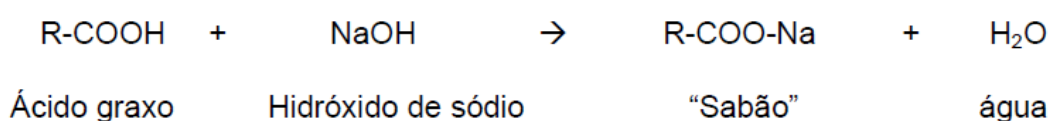


Figura II.3. Reação de saponificação.

Além de prejudicar o rendimento da reação de transesterificação através do consumo do catalisador, a reação de saponificação também provoca a formação de uma emulsão, que dificulta a separação do biodiesel da glicerina formada.

### II.2.3 – Álcool

O tipo de álcool utilizado na produção de biodiesel varia de acordo com as características prioritárias em cada processo. Contudo, na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol.

Uma análise comparativa das vantagens e desvantagens de cada álcool foi realizada a seguir, na Tabela II.2.

Tabela II.2. Comparação etanol *versus* metanol.

Etanol	Metanol
<b>Vantagens</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção alcooleira no Brasil já consolidada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O consumo de metanol é cerca de 45% menor que o do etanol anidro.</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico.</li> <li>• Se for feito a partir da biomassa (como é o caso da quase totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável.</li> <li>• Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural.</li> <li>• Gera ainda mais economia de divisas.</li> <li>• Não é tóxico como o metanol e tem menor risco de incêndios.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Normalmente, o preço do metanol é inferior ao do etanol.</li> <li>• Para as mesmas taxas de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação é menos da metade do tempo quando se emprega etanol.</li> <li>• É mais reativo.</li> <li>• Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica e, o consumo de eletricidade é menos da metade.</li> <li>• Os equipamentos de processo são cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> </ul>
--	---

Etanol	Metanol
--------	---------

### **Desvantagens**

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação.</li> <li>• O etanol possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso, sua desidratação requer maiores gastos energéticos e com equipamentos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente sintetizado a partir do gás natural, produto fóssil.</li> <li>• É bastante tóxico e tem maior risco de incêndios (mais volátil). Chama invisível.</li> </ul>
--	--

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Os equipamentos de processo da planta com rota etílica requerem um volume cerca de quatro vezes maior que dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> <li>• Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas.</li> <li>• Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.</li> </ul>
--	--

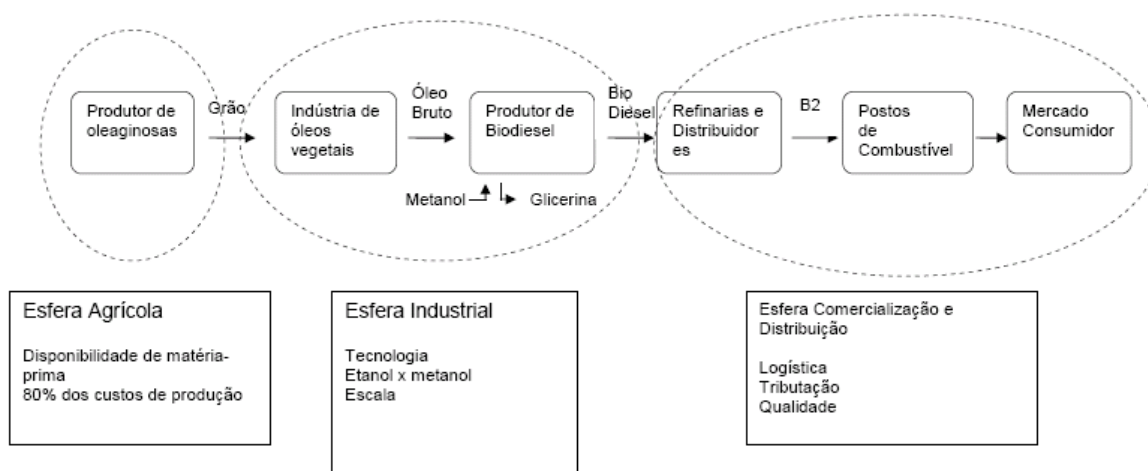
(Faça Biodiesel)

No presente trabalho, utilizamos o metanol, visando priorizar as características que melhor se aplicassem para estabelecer a rota de produção mais eficiente, ou seja, maior reatividade e menor tempo de reação.

### II.3 – Ciclo de Vida do Biodiesel

A cadeia produtiva do biodiesel a partir de óleos vegetais é constituída por etapas do processo de transformação dos insumos em produtos intermediários e destes nos produtos finais. Estas etapas envolvem: a produção agrícola dos óleos vegetais, a produção agroindustrial do óleo e a produção industrial do biodiesel e da glicerina, que podem ser agrupadas em três esferas, as quais são apresentadas na Figura II.4.

### CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL

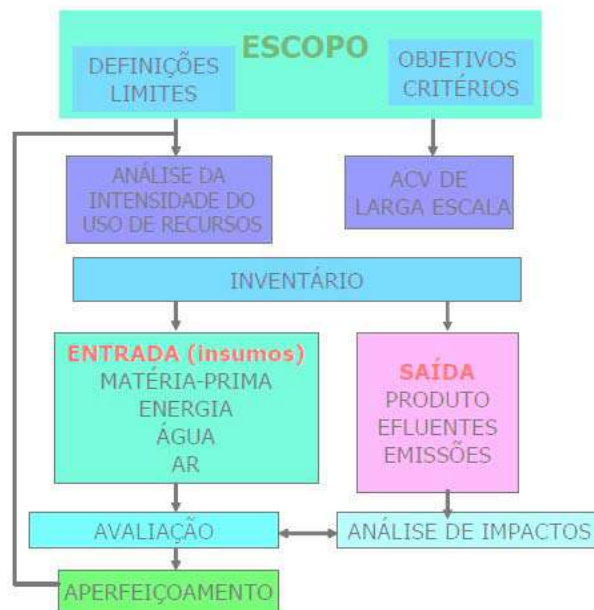


(DA SILVA, 2008)

Figura II.4. Cadeia produtiva do biodiesel.

Um sistema de gestão eficiente deve propor uma solução ambientalmente sustentável, que minimize os impactos associados às cargas ambientais originadas por uma determinada atividade. Essa minimização deve ser dirigida tanto às emissões na biosfera, quanto à conservação dos recursos energéticos e materiais. Uma das técnicas usadas para quantificar de forma global e objetiva as cargas ambientais de uma atividade é ACV - Análise do Ciclo de Vida. (COSTA, 2007)

A Análise do Ciclo de Vida é uma ferramenta para planejamento com ênfase na redução tanto do consumo de recursos naturais quanto na emissão de poluentes, orientando as decisões presentes para que no futuro sejam as mais adequadas do ponto de vista de minimização dos impactos ambientais. É também, de grande valia na análise da eficiência energética da cadeia de suprimentos e uso final de energia do biodiesel.



(COSTA, 2007)

Figura II.5. Fluxograma de ACV.

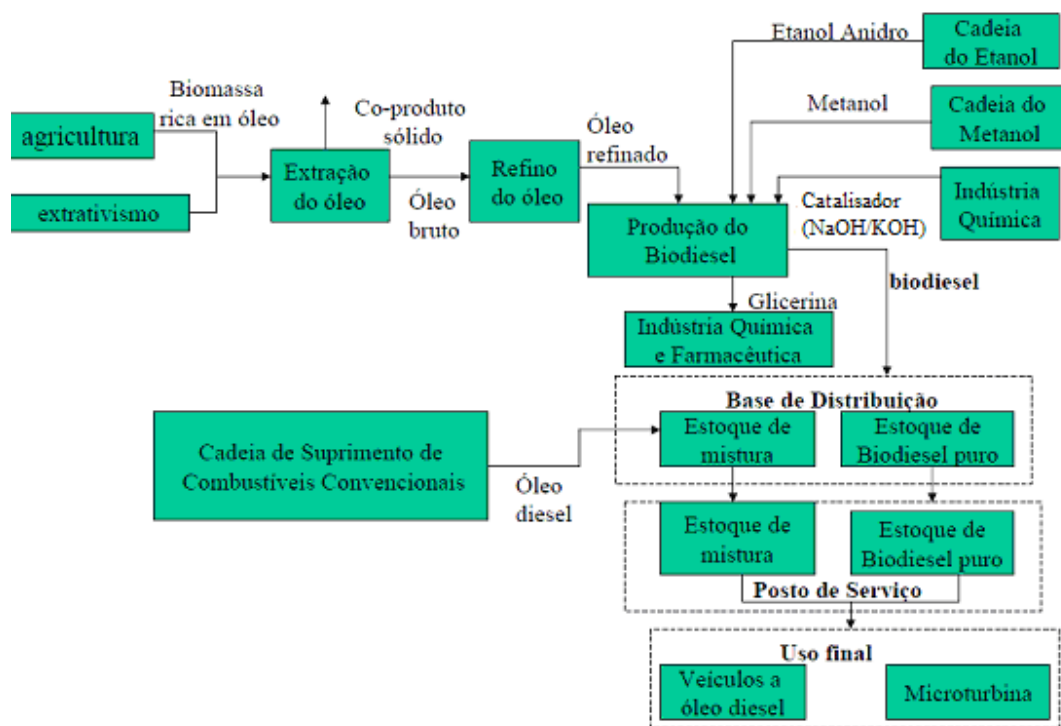
Com o objetivo de realizar a análise do ciclo de vida para o biodiesel, tomou-se por base a rota metálica de produção de biodiesel a partir do óleo de soja. As seguintes etapas durante a produção do biodiesel a partir do óleo de soja foram selecionadas.

- Produção da soja
- Transporte da soja até a usina de beneficiamento (moenda dos grãos)
- Produção do óleo de soja
- Transporte do óleo de soja para um processo industrial de fabricação de biodiesel
- Conversão do óleo de soja para biodiesel
- Transporte do biodiesel combustível até o ponto de uso
- Uso do combustível em um veículo a diesel.

A partir da seleção das etapas envolvidas no processo, é necessária a realização de balanços de massa e energia de forma a quantificar toda a energia consumida na produção de uma determinada quantidade de biodiesel e toda a energia e matéria obtida ao final do processo. Além disso, é preciso realizar uma análise dos impactos ambientais de cada



produto e subproduto. Vale ressaltar que esses dados dependerão do tipo de óleo utilizado na síntese do biodiesel, do tipo de processo escolhido e até mesmo da localização do sistema de produção.



(COSTA, 2007)

Figura II.6. Representação da rota produtiva do biodiesel.

A partir do diagrama acima, inicia-se a análise do consumo de energia e matéria-prima em cada etapa.

#### II.4 – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi criado em 06 de Dezembro de 2004 pelo Governo Federal com a finalidade de atender a crescente demanda por combustíveis de origem renovável, gerando empregos e renda na agricultura familiar e melhorando as condições ambientais.

Dessa forma, o Governo pretende reduzir as disparidades regionais, contribuindo para a economia de divisas. O incentivo aos produtores familiares tem como objetivo manter essas famílias nas regiões agrícolas, através do desenvolvimento das mesmas.



(PNPB)

Figura II.7. Logo do Biodiesel do Governo Federal.

## II. 4.1 Selo Combustível Social

O Selo Combustível Social é um certificado concedido aos produtores de biodiesel que se vinculam à Agricultura Familiar, de acordo com as regras do Programa Nacional de Agricultura Familiar (PRONAF).

De acordo com as Instruções Normativas MDA n<sup>os</sup> 01 e 02 (2005), o Selo Combustível Social é concedido pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA) apenas aos produtores de biodiesel habilitados pelas leis brasileiras a operar na produção e comercialização desse novo combustível e, que atendam aos requisitos apresentados a seguir:

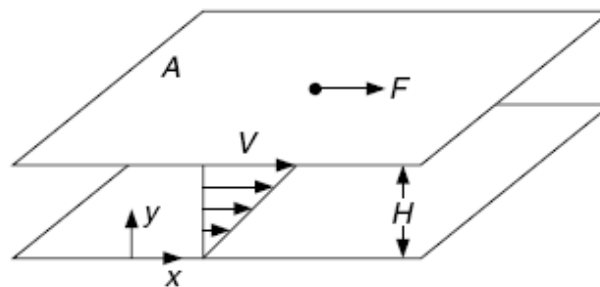
- Os produtores devem adquirir percentuais mínimos de matéria-prima dos agricultores familiares, sendo estes dependentes da região em questão.
- Os produtores devem possuir contratos com os agricultores familiares, nos quais estejam especificados os prazos e condições de entrega da matéria-prima, assim como os seus respectivos preços. Além disso, devem prestar assistência técnica aos agricultores familiares.

As empresas que atenderem às condições citadas anteriormente podem se tornar detentoras do Selo Combustível Social, podendo ter redução parcial ou total de tributos

federais, conforme definido no modelo tributário relacionado ao biodiesel. Além disso, essas empresas podem participar dos leilões de compra de biodiesel e utilizar esse certificado para diferenciar a origem/marca do seu biodiesel no mercado.

## II.5 – Viscosidade

Um fluido pode ser definido como uma substância que sofre contínua deformação quando submetido à uma tensão cisalhante, conforme esquema apresentado na Figura II.8.



(GREEN, 2008)

Figura II.8. Deformação de um fluido submetido a uma tensão cisalhante.

Dessa forma, temos que a tensão cisalhante é definida como a razão entre a força aplicada e a área da superfície em questão.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

A partir da condição de aderência, temos que, em contato com uma parede sólida, um fluido apresentará a velocidade da parede, ou seja, não há velocidade relativa entre o fluido e a parede. Dessa forma, temos que as partículas do fluido em contato com a superfície fixa apresentam velocidade nula e as partículas em contato com a superfície móvel apresentam mesma velocidade da superfície.

Com isso, e partindo de um perfil linear de velocidade, temos que a taxa de cisalhamento pode ser definida como o gradiente de velocidade, conforme apresentado a seguir.

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy}$$

Com os conceitos de tensão cisalhante e taxa de cisalhamento, pode-se definir a viscosidade absoluta (ou viscosidade de cisalhamento) como a razão destes.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

A viscosidade cinemática pode ser obtida como a razão entre a viscosidade absoluta e a densidade do fluido em questão, sendo apresentada a seguir.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

No caso de fluidos não-newtonianos, temos que a viscosidade, definida como a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, é comumente nomeada de viscosidade aparente, a fim de explicitar a distinção deste fluido com relação a um fluido newtoniano. A diferença entre esses tipos de fluidos será explicitada no item subsequente.

No caso de cilindros concêntricos como as superfícies em questão, temos novamente que um destes permanecerá fixo enquanto o outro se movimentará. Contudo, este fluxo pode ser visualizado como o deslocamento de camadas concêntricas, situadas uma no interior da outra.

## **II.6 – Fluido Newtoniano *versus* Fluido Não-Newtoniano**

Normalmente, a deformação de um fluido é mais complexa do que o perfil apresentado anteriormente. Dessa forma, temos que a reologia se destaca como o ramo da

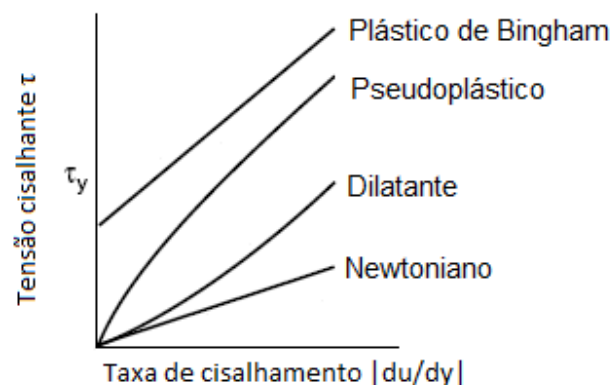
mecânica dos fluidos responsável por determinar essa relação entre deformação de um fluido e tensão.

Os fluidos podem ser divididos em dois grandes grupos, apresentados a seguir:

- Fluidos Puramente Viscosos – são fluidos que não apresentam comportamento elástico, não retornando à sua forma inicial após a remoção da tensão cisalhante.
- Fluidos Viscoelásticos – são os fluidos que apresentam propriedades viscosas e elásticas, simultaneamente.

Com relação aos fluidos puramente viscosos, sabe-se que estes podem também ser classificados em dependentes e independentes do tempo, sendo que nestes últimos a tensão cisalhante depende apenas da taxa de cisalhamento instantânea.

A partir destes conceitos, podem ser gerados os reogramas (tensão cisalhante *versus* taxa de cisalhamento) dos fluidos puramente viscosos e independentes do tempo, conforme apresentado a seguir.



(GREEN, 2008)

Figura II.9. Reogramas para diferentes tipos de fluidos.

Pode-se observar que o reograma característico de um fluido newtoniano é representado por uma reta, passando pela origem. Para este tipo de fluido, temos que a

viscosidade é a inclinação da reta obtida no reograma. Neste caso, sabe-se que a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento, dependente da temperatura e pode depender da pressão do sistema. (Perry, 8ª Ed.)

A Lei de Newton pode ser obtida a partir da fórmula apresentada para a viscosidade absoluta, ao considerarmos esta constante, conforme pode ser observado a seguir.

$$\tau = \mu\dot{\gamma} = \mu \frac{du}{dy}$$

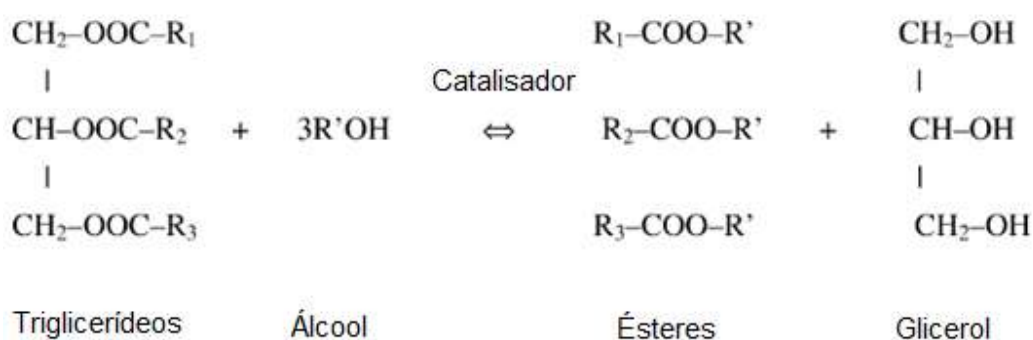
Dessa forma, temos que os fluidos não-newtonianos podem ser definidos como aqueles nos quais a viscosidade varia de acordo com a taxa de cisalhamento.

## CAPÍTULO III

### Transesterificação

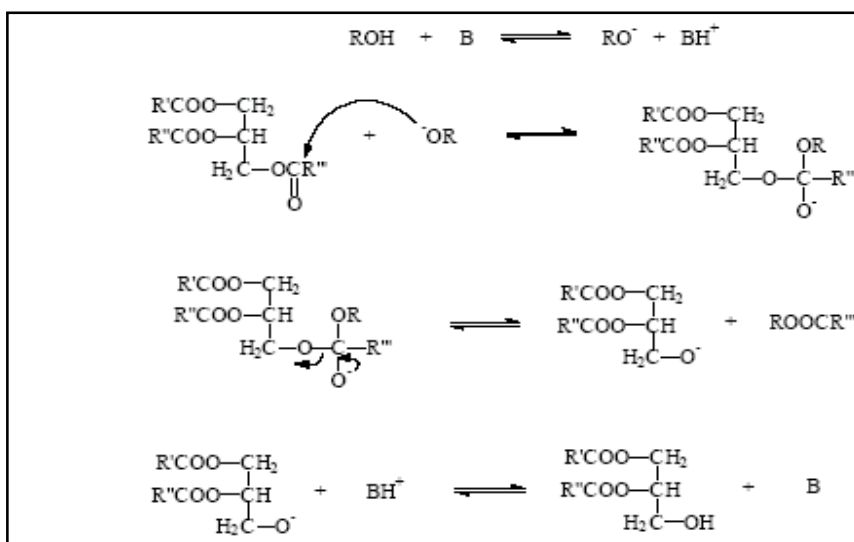
#### III. 1 – Reação de transesterificação

A reação de transesterificação pode ser esquematizada conforme apresentado a seguir.



(ELLIS, 2008)

Figura III.1. Esquema geral da reação de transesterificação.



R''= glicerídeo

R'= cadeia carbônica de ácidos graxos

R= grupo alquil do álcool

(SCHUCHARD, 1998)

Figura III.2. Mecanismo de transesterificação por catálise básica.

A reação de transesterificação pode apresentar alterações em seus resultados de acordo com as condições de processo utilizadas e a forma com que a reação é conduzida. Desta forma, temos que o curso da reação pode ser influenciado por diversos fatores, tais como o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), a razão molar álcool/óleo vegetal, a temperatura, a pureza dos reagentes (principalmente com relação ao conteúdo de água) e o teor de ácidos graxos livres.

A transesterificação via catálise básica foi selecionada por apresentar melhores resultados quando comparada à catálise ácida, podendo ser destacados: melhor rendimento e seletividade, menor tempo de reação, além de evitar problemas relacionados à corrosão.

Com relação ao tempo de reação, a literatura indica que a reação de transesterificação ocorre rapidamente, sendo a conversão de ésteres etílicos próxima ao seu valor máximo em torno de 5 a 10 minutos de reação, estabilizando após 20 a 30 minutos. Alguns autores relatam a existência de di- e monoglicerídeos em concentrações de 2 e 4%, respectivamente, no equilíbrio. (FERRARI, 2005)

A literatura apresenta também relatos indicando que a alcoólise alcalina de óleos vegetais gera bons resultados quando realizada em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool. Além disso, fatores indicam que a temperatura pode ser relacionada ao tempo de reação. Contudo, alguns autores relatam que temperaturas muito elevadas, superiores a 60°C, tendem a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes do término da alcoólise. Conversões satisfatórias podem ser obtidas para a reação de transesterificação conduzidas a temperatura ambiente. (SERDARI, 1999)

Outro valor de temperatura que se destaca no ramo da produção de biodiesel é o de reações conduzidas a 40°C, uma vez que esta é a temperatura utilizada nas análises relacionadas a viscosidade do biodiesel pela ANP. (RESOLUÇÃO ANP, 2004)



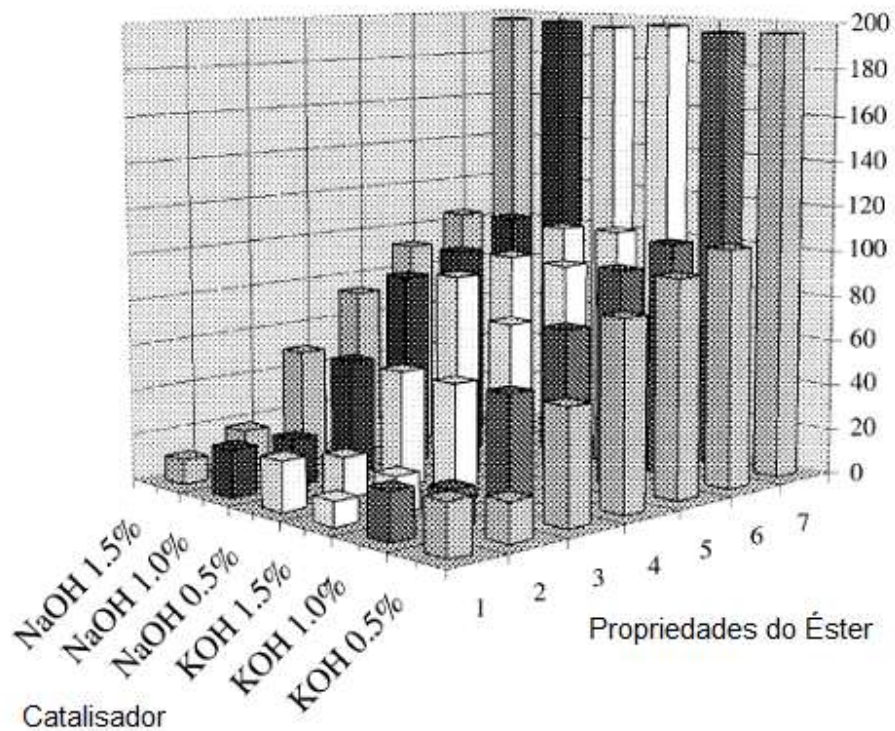
### **III. 1.1 – Subproduto Glicerina**

A glicerina bruta oriunda do processo de transesterificação para obtenção do biodiesel apresenta água, álcool, sabão e impurezas inerentes à matéria-prima. Portanto, para que esta possa ser comercializada em mercados nobres, precisa passar por um processo de purificação. No processo convencional utilizando catálise básica homogênea, a purificação começa com a adição de um ácido inorgânico para neutralizar o catalisador. São então obtidas duas fases: a menos densa onde se encontram os ácidos graxos, produto da reação do sabão com ácido inorgânico e; a fase mais densa composta de glicerina, que contém ainda sais proveniente da reação do ácido com o catalisador básico, álcool e água. Após a centrifugação dessa mistura tem-se uma glicerina denominada loira que passará pelo processo de destilação a vácuo para resultar em um produto com 99% de pureza (PARENTE,2003).

Provavelmente, o aumento da oferta de glicerina deverá implicar, em um primeiro momento, redução do seu preço e, até mesmo, fechamento de algumas plantas de produção. Dessa forma, diante da possibilidade de ocorrência de uma oferta excessiva de glicerina no mercado com a produção em larga escala de biodiesel, torna-se prudente considerar a glicerina produzida na transesterificação, para fins de análise de viabilidade do projeto de biodiesel, como um subproduto de baixo valor agregado [[www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br)].

### **III. 2 – Proporções dos reagentes**

A proporção dos reagentes a ser utilizada nas reações foi estabelecida de acordo com a literatura (TOMASEVIC, 2003). Uma vez que esta cita como ideal a proporção de catalisador entre 0,5 a 1,% em relação à quantidade de óleo utilizada (ver Figura III.3), escolhemos utilizar 0,6%, que dentre a faixa de proporção foi a que forneceu melhores resultados quanto à conversão.



(TOMASEVIC, 2003)

Figura III.3. Efeito de dois tipos de catalisadores sobre as propriedades do éster (razão molar óleo:álcool = 1:6, temperatura = 25°C, tempo de reação = 30 min); (1) acidez  $\times 10^2$ , (2) peróxido (3) índice de cetano, (4) viscosidade ( $\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-6}$ )  $\times 10^1$ , (5) teor de éster (% em base de óleo), (6) índice de iodo, (7) saponificação.

Com relação à quantidade de metanol utilizada, a literatura cita como ideais valores de razão molar entre 1:4 e 1:10 (óleo:álcool). Sendo que a máxima conversão foi obtida para a razão de 1:10 (QUINTELA, 2007).

## CAPÍTULO IV

### Metodologia Experimental

#### IV. 1 – Dados de Referência

Com base em estudos anteriores, as condições utilizadas para os testes foram definidas, buscando observar o comportamento da viscosidade em paralelo com a conversão do óleo de soja em biodiesel durante seu processo de produção.

Para isto, tomamos como base a seguinte razão molar 1:10:0,2 óleo:metanol:NaOH, correspondente à proporção de 100 g de óleo de soja, 35 g de metanol e 0,8 g de hidróxido de sódio.

-Tempos de coleta de amostras: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 32 e 64 minutos

-Temperaturas de análise: 20 e 40°C

Tabela IV.1. Propriedades das matérias-primas utilizadas nos experimentos.

	<b>Óleo</b>	<b>Metanol</b>	<b>NaOH</b>
<b>PM (g/mol)</b>	900	32,04	40
<b>Massa(g)</b>	100,0	35,5	0,8
<b>Volume (mL)</b>	108,7	44,9	0,4
<b>Densidade (g/mL)</b>	0,92	0,79	2,13
<b>Mols</b>	0,11	1,11	0,02
<b>Razão Molar</b>	1,0	10,0	0,2

A seguir são apresentados dados do óleo de soja e do biodiesel de soja para fins comparativos.

Tabela IV.2. Análises físico-químicas do óleo de soja.

Ensaio	Óleo de soja
Umidade e matéria volátil (%)	0,059
Índice de Acidez (mg KOH / g óleo)	0,039
Porcentagem de AGL (dado como ácido oléico)	0,020
Índice de peróxido (meq / kg)	0,266
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	39,140
Massa específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	0,920

(BRANDÃO, 2006)

Tabela IV.3. Ensaio físico-químico do biodiesel de soja.

Ensaio	Biodiesel de soja	
	Rota metilica	Rota etilica
Massa específica 25°C ( Kg/m <sup>3</sup> )	869,48	880,3
Viscosidade Cinematica mm <sup>2</sup> /s	5,890	5,732
Ponto de fulgor (°C)	153	140
Destilação a 50% v/v ( °C)	-	279
Destilação a 90% ( °C)	-	365
Glicerina livre (%)	0,0124	0,0234
Ésteres (%)	98,92	96,78
Índice de acidez mgKOH/g	-	0,29

(BRANDÃO, 2006)

## IV.2 – Reações

A reação de transesterificação em bécheres foi realizada com agitação promovida por um agitador magnético. O cronômetro foi disparado assim que a solução de metanol e hidróxido de sódio foi vertida no óleo de soja e a agitação foi iniciada. Para que variações de temperatura fossem evitadas, foi realizado um controle rígido da mesma ao longo da reação, sendo a temperatura a 20°C mantida com banhos de gelo e a 40°C com aquecimento através de placa de aquecimento 771996 Fisatom, e agitação magnética.

O sistema descrito anteriormente pode ser visualizado na Figura IV.1 a seguir.



Figura IV.1. Ilustração do sistema reacional a 40 °C.

### **IV.3 – Viscosidade no Reômetro ARES**

Foram realizados testes com a reação ocorrendo em bécheres e, posterior análise das amostras no ARES. Esse tipo de ensaio fez-se necessário uma vez que a agitação proporcionada pela rotação do cilindro no reômetro pode não ser suficiente para promover a mistura necessária para que uma reação *in situ* seja completa. Além disso, dado o longo tempo de permanência da reação no reômetro, um possível acúmulo de glicerol no fundo do aparelho provocaria uma leitura errada por parte do reômetro.

O manual de operação do reômetro (ARES), Figura IV.2, assim como os parâmetros definidos no mesmo para esse experimento, encontram-se no Apêndice 1.



Figura IV.2. Reômetro ARES.

A retirada das amostras do meio reacional foi realizada com o auxílio de seringas para que fossem obtidos os exatos 15 mL necessários para a análise do reômetro.

As amostras foram injetadas no reômetro imediatamente após a sua retirada. Esse procedimento fez-se necessário uma vez que não foram realizadas a neutralização e a lavagem das amostras, garantindo a parada da reação. Esses procedimentos alterariam a viscosidade do meio reacional, impedindo a leitura de interesse.

Uma vez que são necessários cerca de 8 minutos para que uma amostra seja analisada, removida do reômetro, a geometria seja limpa e a calibração seja feita, não foi possível retirar todos os pontos definidos anteriormente de uma mesma reação. Portanto, foram feitas diversas reações idênticas, das quais foram colhidas amostras em triplicata para cada ponto previamente estipulado. No caso de pontos inconsistentes, as análises foram repetidas até a obtenção de pelo menos três pontos próximos.

#### IV.4 – Análise da Conversão de Reações em Bécher

Nesta etapa, o procedimento experimental realizado foi similar ao do item IV.3, sendo a massa da amostra colhida de 10 g. Para a retirada das amostras, foi utilizada uma balança AY220 da marca Shimadzu, ilustrada na Figura IV.3.



Figura IV.3. Balança AY220 Shimadzu.

Após a coleta das amostras, foram realizados os procedimentos de neutralização e lavagem das mesmas para que a reação fosse interrompida, permitindo uma leitura da conversão no tempo de coleta das amostras.

A neutralização das amostras foi realizada a partir da adição de cada alíquota retirada sobre 0,12 mL de HCl (37%), com agitação manual para permitir o contato de toda amostra com o ácido.

Os cálculos necessários a esta etapa de neutralização encontram-se demonstrados a seguir.

-dados:

densidade do HCl = 1,19g/mL

HCl sol = 37%

PM HCl = 36,5g/mol

PM NaOH = 40g/mol

Massa total = 100g de óleo + 35g de metanol + 0,8g de NaOH = 135,8g

-moles de NaOH utilizados na reação:

40g de NaOH — 1 mol de NaOH

0,8g de NaOH — x

x = 0,02mol de NaOH

-massa de HCl necessária para neutralizar 0,02 mol de NaOH:

1mol de HCl — 36,5g de HCl

0,02mol — y

y = 0,73g de HCl

-volume de HCl correspondente à massa de 0,73g de HCl:

1,19g de HCl — 1mL

0,73g de HCl — z

z = 0,61mL

-volume de HCl (37%) correspondente à massa de 0,73g de HCl:

0,61mL — 37%HCl

w — 100%

w = 1,6mL de HCl

-volume de HCl (37%) correspondente à aliquota de 10g de amostra:



135,8g — 1,6mL

10g — t

t = 0,12mL de HCl por alíquota

Em seguida, as amostras foram lavadas com 20% em massa de água destilada em funil de decantação. Foi realizada uma agitação manual e as amostras ficaram então em repouso para que houvesse uma separação eficiente das fases. A fase inferior, contendo o sal formado durante o processo de neutralização, foi então descartada e o biodiesel restante foi aquecido até que a amostra ultrapassasse 100°C. Essa etapa fez-se necessária para que houvesse a remoção de qualquer resquício da água utilizada na lavagem. A Figura IV.4 a seguir ilustra o processo de lavagem das amostras.



Figura IV.4. Lavagem das amostras.

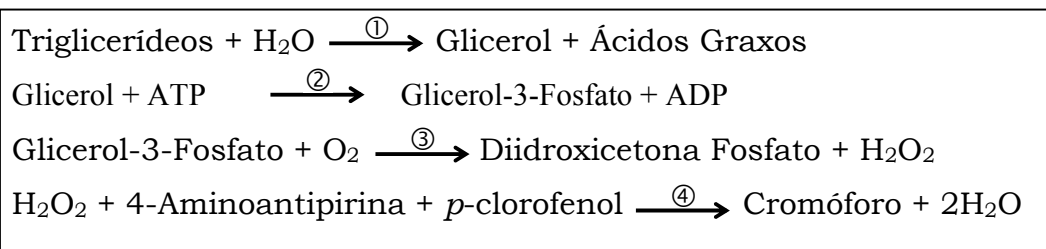
#### IV.4.1 – Método Glicerol Enzimático

A análise das amostras foi realizada em um espectrofotômetro GC 2014 da Shimadzu, de acordo com o método de quantificação espectrofotométrica de glicerol em biodiesel, segundo a patente PI 0504024-8 depositada em 15 de Agosto de 2005.



Figura IV.5. Kit para quantificação de glicerol enzimático.

Neste método, retira-se uma alíquota de 10 $\mu$ l de amostra, a mesma passa por uma hidrólise catalisada por enzimas, conforme descrito na Figura IV.6, o produto dessa hidrólise reage com a 4-aminoantipirina e o *p*-clorofenol para formação de um cromóforo de coloração rosa e então é conduzido a uma análise espectrofotométrica.



- |   |
|---|
| <p>① Lipase<br/>② Glicerol quinase<br/>③ Glicerol 3-fosfato oxidase</p> |
|---|

Figura IV.6. Reações referentes ao método de glicerol enzimático.

O Teste de glicerol enzimático, ou glicerol livre, quantifica na amostra, mono-, di-, e triglicerídeos, ou seja, a quantidade de matéria prima ainda disponível para formar biodiesel e o glicerol (glicerina), que é o triglicerídeo cujos três radicais já foram substituídos por um radical OH.



Figura IV.7. Exemplos do resultado do método do glicerol enzimático a ser quantificado no espectrofotômetro.

O resultado obtido em absorbância é colocado em uma curva de calibração e então é fornecido o resultado de glicerol total (GT) em percentual. Como a percentagem do glicerol total no triglicerídeo é em torno de 10,5%, pode-se mensurar a conversão de triglicerídeos a ésteres através da equação abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{10,5 - \text{GT}}{10,5} \times 100$$

## CAPÍTULO V

### Discussão dos Resultados

#### V. 1 – Teste para definição do tipo de fluido

Foram realizados dois testes iniciais no reômetro ARES, um a 20°C e um a 40°C, nos quais foram obtidos os reogramas correspondentes a um biodiesel comercial gerado a partir de óleo de soja, metanol e utilizando como catalisador hidróxido de sódio.

Uma vez que este biodiesel comercial possuía as mesmas especificações do biodiesel que seria produzido durante os nossos experimentos, esta análise foi utilizada como base para definição do tipo de fluido com o qual estávamos lidando. Esta informação fez-se necessária para a definição do teste a ser realizado no reômetro ARES. Os resultados obtidos encontram-se a seguir.

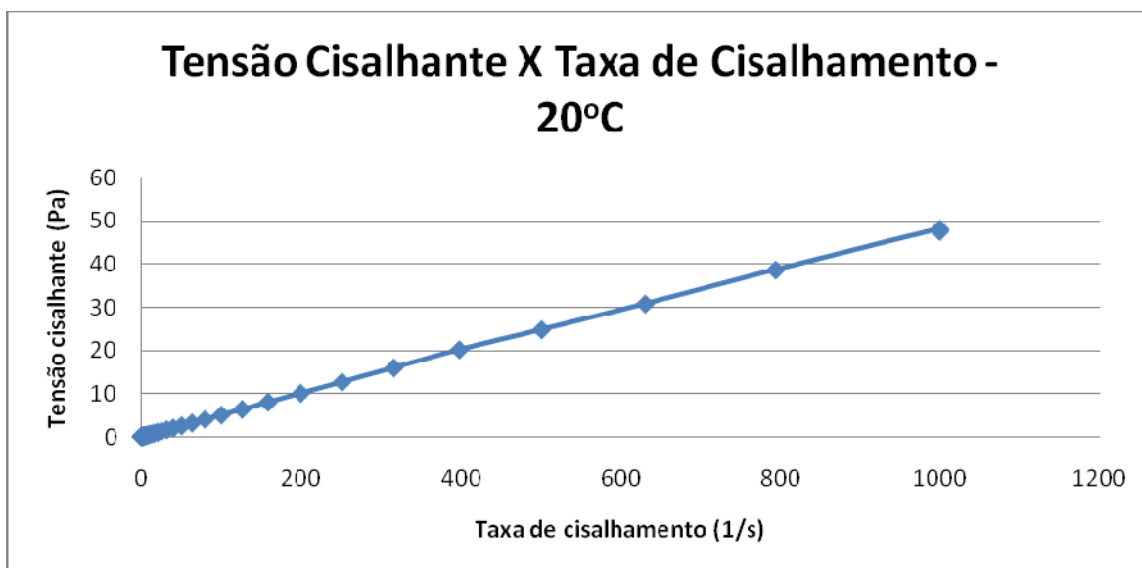


Figura V.1. Reograma para reação a 20°C.

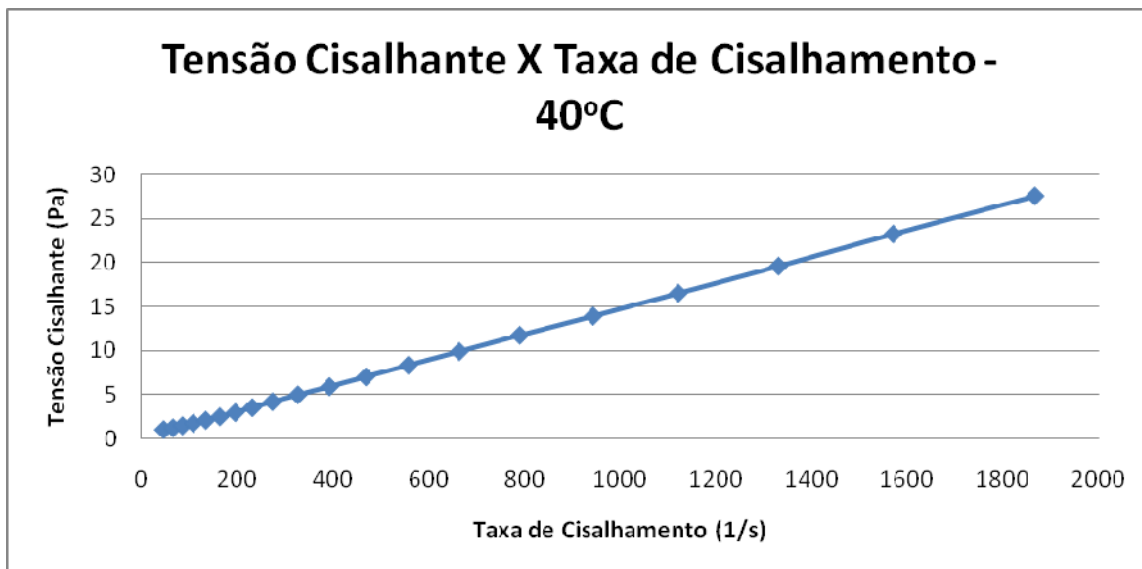


Figura V.2. Reograma para reação a 40°C.

A partir dos perfis observados acima e com a teoria apresentada no item II.6, foi possível identificar o biodiesel comercial de soja/metanol/NaOH como um fluido newtoniano. Contudo, as análises presentes neste projeto não foram realizadas para o biodiesel puro, as amostras foram retiradas do meio reacional contendo biodiesel, mono- e di-glicerídeos, além do glicerol gerado.

Dessa forma, temos que a geometria selecionada para as análises no reômetro foi a Couette, porém a mistura analisada a seguir não é necessariamente um fluido newtoniano.

### V. 1.1 – Geometria Couette

A geometria utilizada nas análises realizadas no reômetro ARES foi a Couette, Figura V.3, sendo esta composta por cilindros concêntricos. Este tipo de geometria é característico pela atuação do rotor sobre o cilindro externo, enquanto o torque relacionado à viscosidade é medido na haste do cilindro interno.

Uma vez que o motor presente no cilindro interno (sensor) é controlado com a finalidade de garantir que o contador de torque impeça a rotação deste cilindro, temos que as leituras de viscosidade são obtidas através de uma relação com a potência deste motor.



Figura V.3. Geometria Couette.

## V. 2 – Obtenção da Viscosidade Aparente

Para cada ponto analisado no reômetro ARES, foi obtida uma série de dados conforme exemplificado na Tabela V.1 a seguir.

Tabela V.1. Dados típicos obtidos em cada análise realizada.

Reação a 20°C - Teste 2 - 04/08/2010	
Tempo de Análise (s)	Viscosidade Aparente (Pa.s)
0,01	0,00028
0,02	0,00236
0,03	0,00473
0,04	0,00635
0,05	0,00733
0,07	0,00765
0,11	0,00786
0,17	0,00786
0,25	0,00789
0,37	0,00793
0,57	0,00793
0,86	0,00797
1,31	0,00802
1,99	0,00802
3,03	0,00804
4,61	0,00803

7,02	0,00801
10,70	0,00798
16,31	0,00793
24,85	0,00789

Dessa forma, foi possível plotar um gráfico com o perfil similar ao mostrado na Figura V.4.

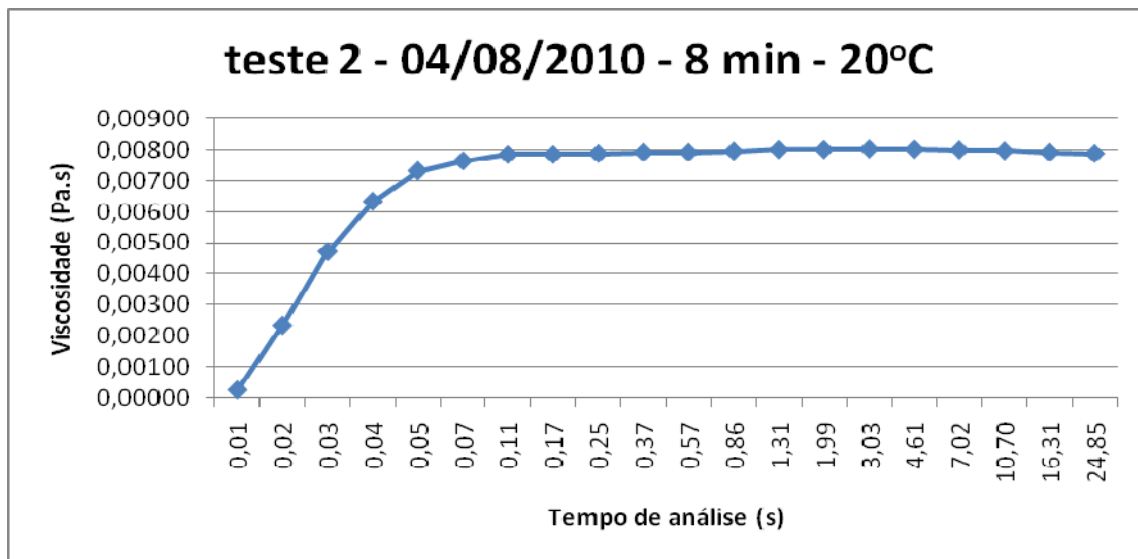


Figura V.4. Gráfico típico dos patamares obtidos em cada análise realizada.

A partir do perfil apresentado anteriormente, observa-se a formação de um patamar após 0,11 segundos de análise. O aumento inicial dos valores de viscosidade aparente pode ser atribuído à aceleração inicial do cilindro externo do reômetro no início da análise, conforme descrito no item V.1.1.

Com isso, temos que os valores de interesse na obtenção da viscosidade aparente são os obtidos com torque constante, contidos no patamar do perfil apresentado acima. Dessa forma, temos que estes foram os valores utilizados no cálculo da viscosidade aparente para cada análise realizada, conforme exemplificado na Tabela V.2.

Tabela V.2. Dados utilizados no cálculo da viscosidade aparente.

Reação a 20°C - Teste 2 - 04/08/2010	
Tempo de Análise (s)	Viscosidade Aparente (Pa.s)
0,01	0,00028
0,02	0,00236
0,03	0,00473
0,04	0,00635
0,05	0,00733
0,07	0,00765
0,11	0,00786
0,17	0,00786
0,25	0,00789
0,37	0,00793
0,57	0,00793
0,86	0,00797
1,31	0,00802
1,99	0,00802
3,03	0,00804
4,61	0,00803
7,02	0,00801
10,70	0,00798
16,31	0,00793
24,85	0,00789
<b>Média</b>	<b>0,0080</b>

Este procedimento foi então repetido até a obtenção de três análises com valores de média próximos para cada tempo de reação considerado. Foi realizada, então, uma nova média dessa triplicata, sendo este resultado final o valor considerado como a viscosidade aparente do tempo de reação em questão.

### V. 3 – Análises de viscosidade

Com a metodologia apresentada anteriormente, foi possível obter o valor médio da viscosidade para cada tempo de reação previamente estipulado. Os dados obtidos pelas análises realizadas são apresentados a seguir.



Tabela V.3. Viscosidade aparente da reação a 20°C.

<b>Reação a 20°C</b>	
<b>Tempo de Reação (min)</b>	<b>Viscosidade Aparente (Pa.s)</b>
1	0,0251
2	0,0083
4	0,0044
8	0,0074
16	0,0039
24	0,0028
32	0,0023
64	0,0021

Tabela V.4. Viscosidade aparente da reação a 40°C.

<b>Reação a 40°C</b>	
<b>Tempo de Reação (min)</b>	<b>Viscosidade Aparente (Pa.s)</b>
1	0,0036
2	0,0019
4	0,0014
6	0,0013
8	0,0011
16	0,0011
24	0,0010
32	0,0010
64	0,0010

Com isso, foram obtidos os perfis apresentados nas Figuras V.5 e V.6 a seguir.

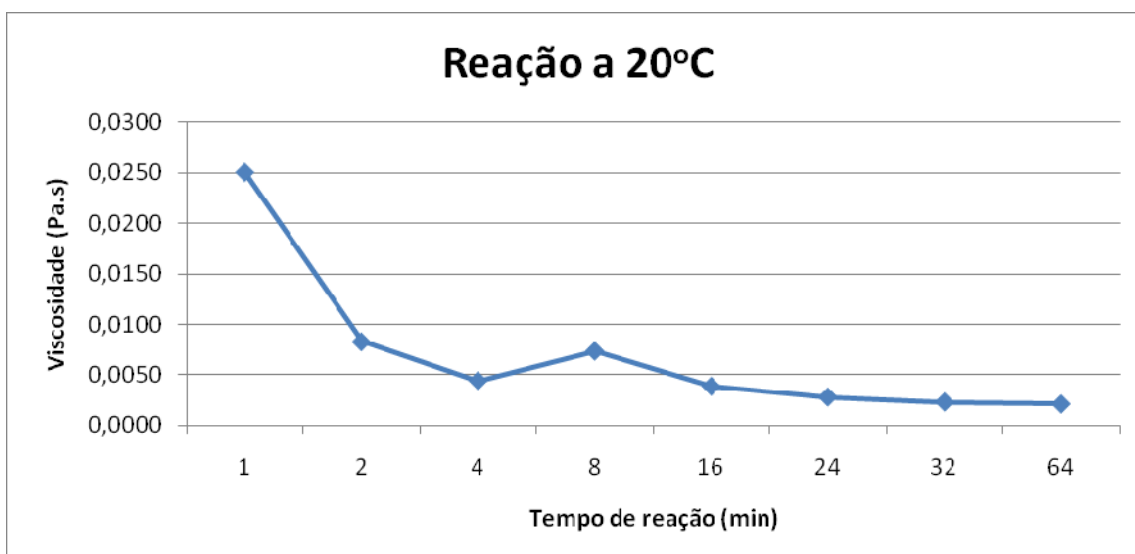


Figura V.5. Gráfico viscosidade aparente x tempo para reação a 20°C

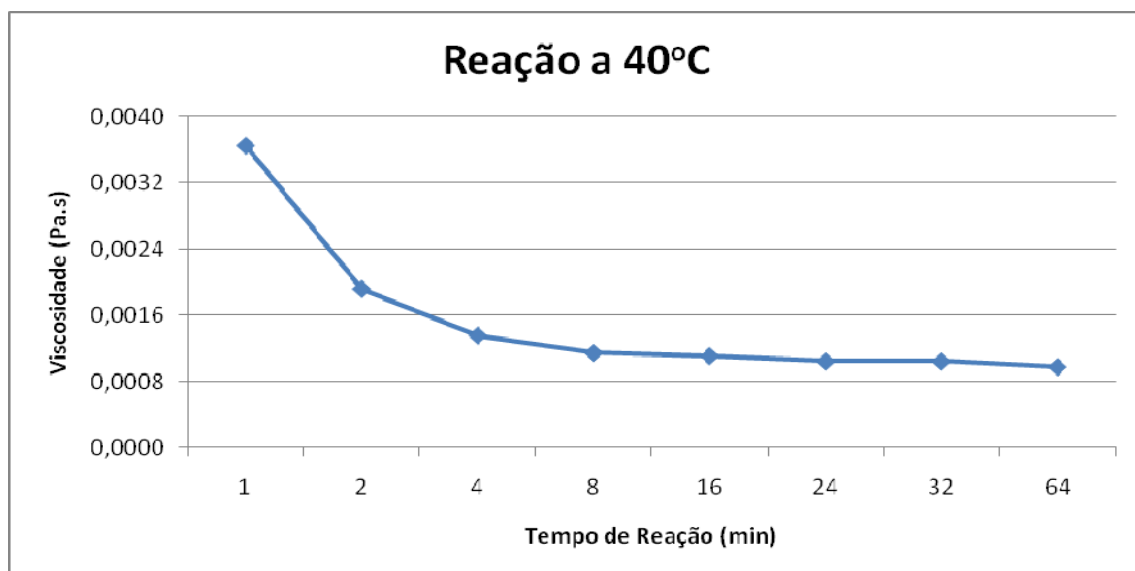


Figura V.6. Gráfico viscosidade aparante x tempo para reação a 40°C

Para o perfil na temperatura de 20°C, foi possível observar um pico de viscosidade no tempo de 8 minutos, o que não ocorreu na reação a 40°C. Devido a essa disparidade nos dois perfis, foi acrescentado um ponto intermediário, 6 minutos, nas análises a 40°C, a fim de investigar se a existência deste mesmo pico estava sendo prejudicada pelos tempos de coleta previamente definidos. O seguinte perfil, mostrado na Figura V.7, foi obtido.

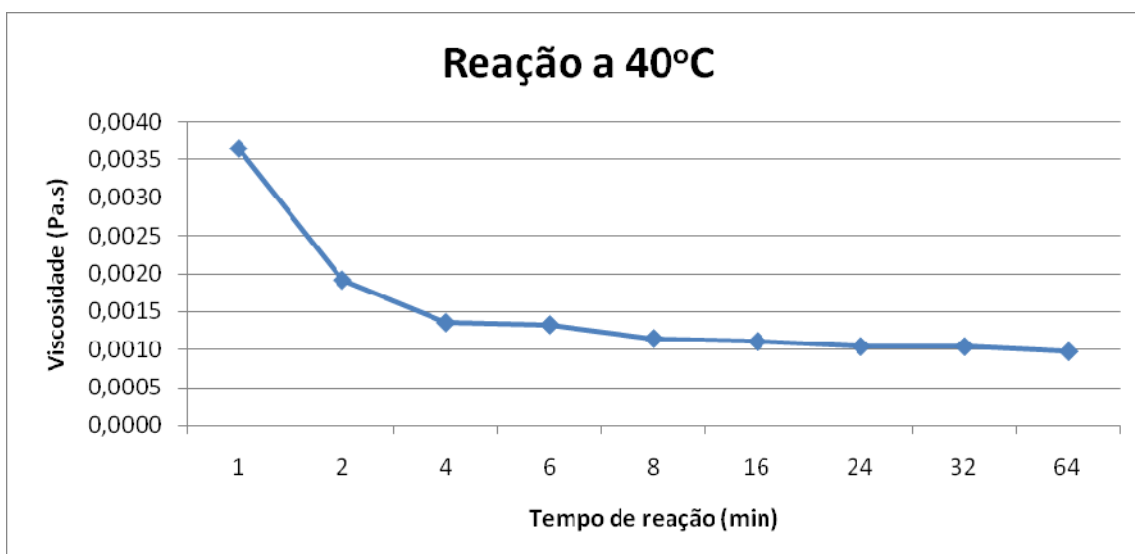


Figura V.7. Gráfico viscosidade aparente x tempo para reação a 40°C acrescido do ponto 6 minutos.

Como podemos observar na Figura V.5, o pico de viscosidade, a 40°C se dá em 6 minutos. Este resultado era esperado, visto que o aumento da temperatura acelera a velocidade da reação. Dessa forma, o pico deveria ser observado num tempo inferior ao que obtivemos para a análise a 20°C.

Tais picos revelam um aumento na concentração de mono- e di-glicerídeos (alta viscosidade), devido à reação dos tri-glicerídeos com o álcool gerando biodiesel, mono- e di-glicerídeos.

Outra observação importante é o fato da viscosidade ter permanecido praticamente constante após o tempo de 24 minutos para ambas as temperaturas. Isso evidencia que após esse tempo, a reação praticamente já atingiu a conversão de equilíbrio nas condições operacionais especificada.

#### V. 4 – Análises de conversão

Com a metodologia apresentada no item IV.4.1, foi possível obter os valores de glicerol total para cada tempo de reação previamente estipulado. Com isso, foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras V.8 e V.9 a seguir.

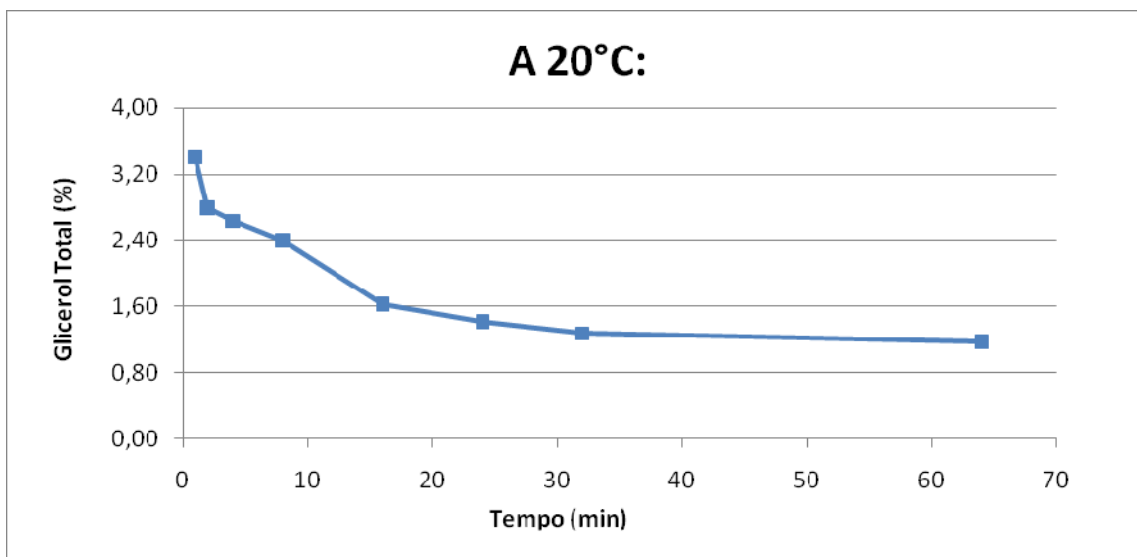


Figura V.8. Gráfico Glicerol total (%) x tempo (min) para reação a 20°C.

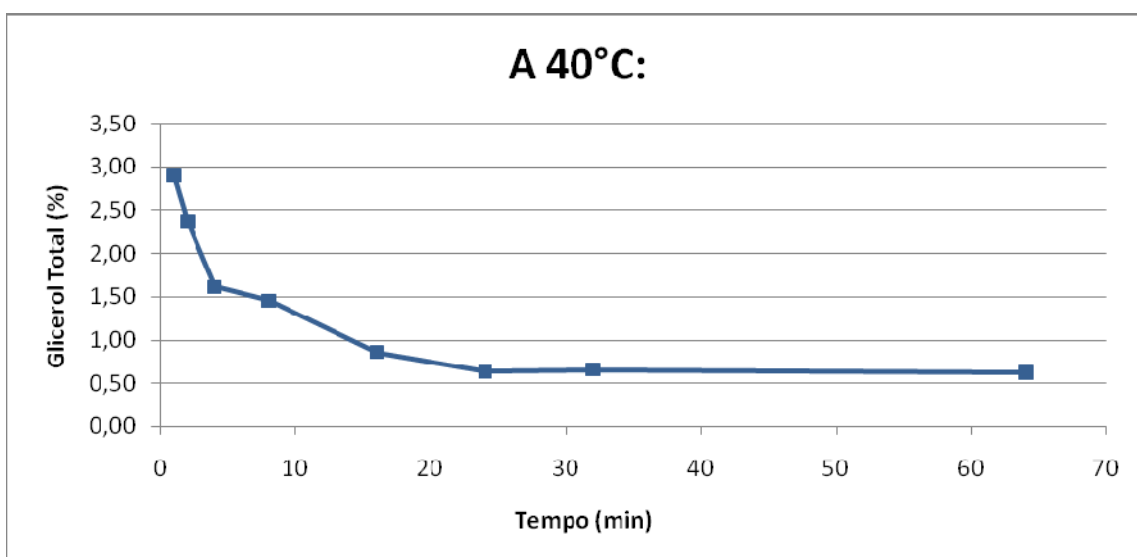


Figura V.9. Gráfico Glicerol total (%) x tempo (min) para reação a 40°C.

A quantidade de glicerol total refere-se à quantidade de mono-, di-, e triglicerídeos livres representando a fração não reagida do óleo, ou que apresente ainda algum radical na cadeia que possa vir a reagir com álcool formando biodiesel.

Como também podemos observar, após o período de 20-30 minutos, o percentual de glicerol livre torna-se praticamente constante, enfatizando o que havíamos observado com a análise de viscosidade.

De estudos anteriores (FREITAS, 2008) sabemos que a reação de formação do biodiesel apresenta cinética de segunda ordem com relação ao óleo. A fim de comprová-la, realizamos os cálculos especificados nas Tabelas V.5 e V.6, que foram aplicados na construção dos gráficos ilustrados na sequência. O cálculo da concentração inicial foi estabelecido através dos dados apresentados na Tabela IV.1 e a conversão foi calculada com base na equação do Método Glicerol Enzimático.

Tabela V.5. Dados referentes à cinética de segunda ordem a 20°C.

20°C					
Glicerol Total (%)	Conversão	Conversão (%)	Tempo (min)	Concentração Molar de Óleo (Ca)	(1/Ca)-(1/Cao)
-	0,00	0,00	0	0,70	0,00
3,41	0,68	67,52	1	0,23	2,97
2,79	0,73	73,43	2	0,19	3,95
2,64	0,75	74,90	4	0,18	4,26
2,40	0,77	77,17	8	0,16	4,83
1,63	0,85	84,51	16	0,11	7,79
1,41	0,87	86,53	24	0,09	9,18
1,27	0,88	87,88	32	0,08	10,36
1,18	0,89	88,81	64	0,08	11,34

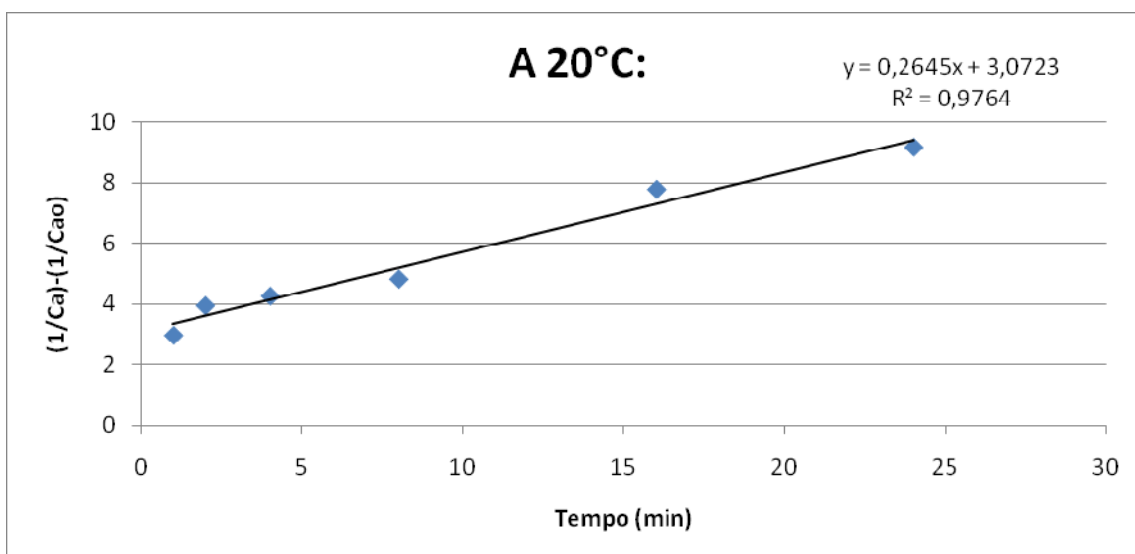


Figura V.10. Confirmação da ordem da reação a 20°C.

Tabela V.6. Dados referentes à cinética de segunda ordem a 40°C.

40°C					
Glicerol Total (%)	Conversão	Conversão (%)	Tempo (min)	Concentração Molar de Óleo (Ca)	(1/Ca)-(1/Cao)
-	0,00	0,00	0	0,70	0,00
2,91	0,72	72,33	1	0,19	3,73
2,37	0,77	77,41	2	0,16	4,90
1,62	0,85	84,60	4	0,11	7,85
1,46	0,86	86,13	8	0,10	8,87
0,86	0,92	91,81	16	0,06	16,01
0,64	0,94	93,90	24	0,04	22,01
0,66	0,94	93,71	32	0,04	21,30
0,62	0,94	94,06	64	0,04	22,64

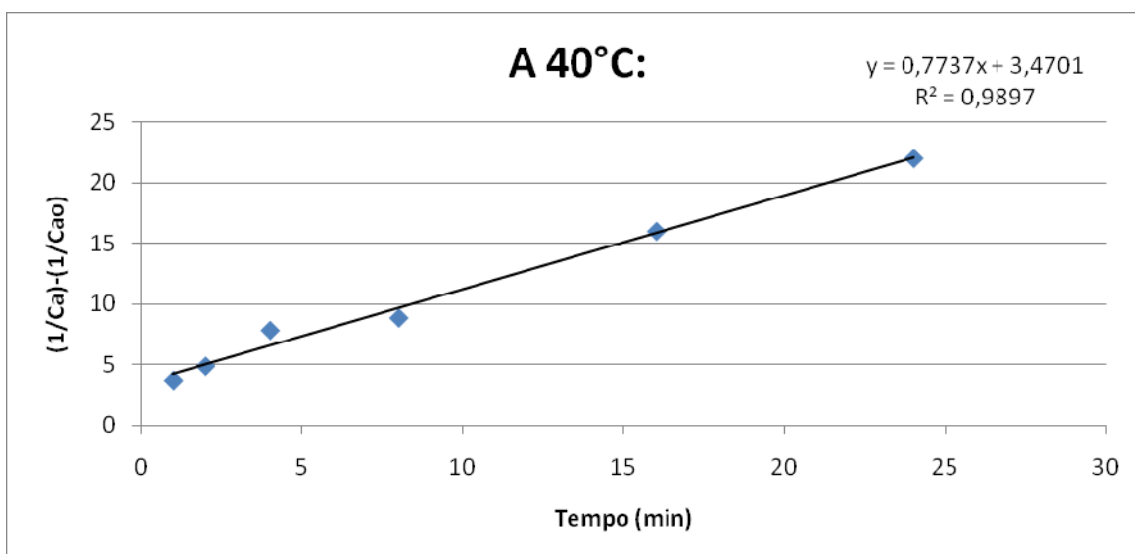


Figura V.11. Confirmação da ordem da reação a 40°C

Para melhor ajuste das retas, os dois últimos pontos encontrados foram descartados, visto que a partir de 24 minutos, a conversão está praticamente constante. Esse fato interfere diretamente no cálculo da concentração.

### V. 5 – Correlação entre conversão e viscosidade

Com base nos dados obtidos pelos perfis de conversão e viscosidade, a correlação entre essas duas grandezas pode ser estabelecida a fim de facilitar a verificação da conversão através de análises de viscosidade.

Tabela V.7. Correlação entre conversão e viscosidade aparente da reação a 20°C.

Reação a 20°C		
Tempo de Reação (min)	Conversão (%)	Viscosidade Aparente (Pa.s)
1	67,52	0,0251
2	73,43	0,0083
4	74,90	0,0044
8	77,17	0,0074
16	84,51	0,0039
24	86,53	0,0028
32	87,88	0,0023
64	88,81	0,0021

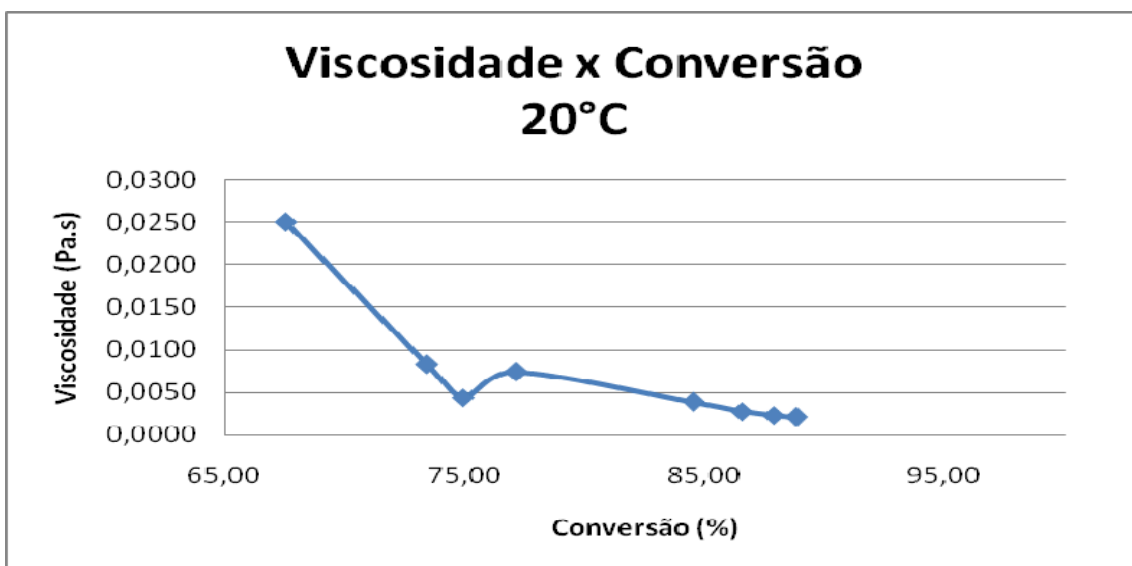


Figura V.12. Viscosidade Aparente x Conversão a 20°C.

Tabela V.8. Correlação entre conversão e viscosidade aparente da reação a 40°C.

<b>Reação a 40°C</b>		
<b>Tempo de Reação (min)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Viscosidade Aparente (Pa.s)</b>
1	72,33	0,0036
2	77,41	0,0019
4	84,60	0,0014
8	86,13	0,0011
16	91,81	0,0011
24	93,90	0,0010
32	93,71	0,0010
64	94,06	0,0010



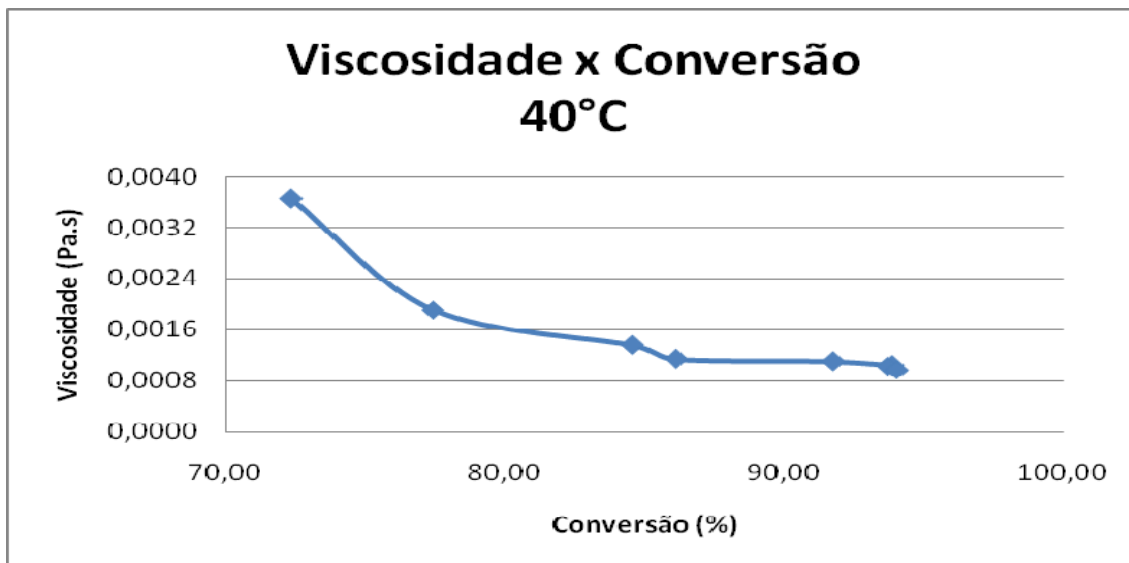


Figura V.13. Viscosidade Aparente x Conversão a 40°C.

Através da correlação estabelecida, podemos retirar amostras da reação ainda em ocorrência e constatar, pela análise da viscosidade, a conversão em determinado tempo. Além disso, observa-se que tanto a viscosidade como a conversão tendem a permanecer constantes quanto maior o tempo de reação.

## **CAPÍTULO VI**

### **Conclusões e Sugestões**

#### **VI. 1 – Conclusões**

Concluimos que a conversão apresenta relação com o comportamento da viscosidade do meio reacional para obtenção de biodiesel. Visto que a análise de viscosidade é de fácil realização e aplicação na indústria, a correlação entre essas duas grandezas pode ser viável como um método alternativo ao empregado atualmente para especificação do produto. Retirando-se uma amostra com a reação ainda em curso, podemos determinar se a conversão desejada já foi atingida pela análise de viscosidade. Com isso, evitamos perdas desnecessárias de tempo o que significa, também, redução no consumo de energia, impactando positivamente para redução de custos.

#### **VI. 2 – Sugestões**

Para trabalhos futuros, sugerimos que sejam realizados testes a fim de validar esta correlação em escala ampliada, estabelecer a correlação utilizando rota etanólica e quantificar os mono-, di- e triglicérides, ao longo da reação, em especial, nas proximidades dos picos de viscosidade, empregando-se técnicas de cromatografia para comprovar os resultados.

## CAPÍTULO VII

### Referências Bibliográficas

#### VII.1 – Livros e Resoluções

GREEN, Don W.; PERRY, Robert H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 8ªEd., 2008.

Resolução ANP N° 42, de 24/11/2004

SCHRAMM, Gethabhard. *Reologia e Reometria – Fundamentos Teóricos e Práticos*. 2ª Ed., 2006.

#### VII.2 – Artigos Científicos

COSTA, Rosélis Ester da. *Inventário do Ciclo de Vida do Biodiesel obtido a partir do óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Itajubá. 2007.

ÇELIKTEN, İsmet; KOCA, Atilla; ARSLAN, Mehmet Ali. *Comparison of performance and emissions of diesel fuel, rapeseed and soybean oil methyl esters injected at different pressures*. *Renewable Energy* 35, 814-820, 2010.

DA SILVA, Carla Cristina Costa Macedo. *Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Soja utilizando Hidrotalcita como catalisador*. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ, 2008.

ELLIS, Naoko; GUAN, Feng; CHEN, Tim; POON, Conrad. *Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer*. *Chemical Engineering Journal* 138, 200-206, 2008.

ENCINAR, J. M.; GONZALÉZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; *Energy Fuels*, 16-443, 2002.

FERRARI, Rosa Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. *Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia*. Química Nova, vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

FREITAS, Isabelle Cândido. *Estudo cinético na produção de biodiesel através da catálise homogênea ácida e básica utilizando as rotas metanólica e etanólica*. XXX Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural, 2008.

JANAUN, Jidon; ELLIS, Naoko. *Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 1312-1320, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. *Transesterification of Vegetable Oils: A Review*. Journal of Brazilian Chemical Society, V. 9, N. 1, P. 199-210, 1998.

SERDARI, A.; EURIPIDES, L.; STOURNAS, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 38-3543, 1999.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S.. *Methanolysis of used frying oil*. Fuel Processing Technology 81, 1-6, 2003.

Os artigos a seguir foram obtidos no site: <http://www.biodiesel.gov.br/>

ALBUQUERQUE, G. A.; SOUZA, M. A. F.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, M. B.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.. *Compatibilidade Térmica dos Biodieseis de Canola, Milho, Soja e Misturas – Uma Avaliação Termogravimétrica*. LACOM, Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB. Centro de Formação de Professores, Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cajazeiras, Cajazeiras, PB, 2007.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M.. *Otimização do Processo de Produção de*

*Biodiesel Metílico e Etílico de Soja*. Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Campus Bacanga, São Luís, MA. Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus I, João Pessoa, PB, 2006.

PENTEADO, R. A. N.; CUNHA, R. B. C.; PENTEADO, A. P.. *Biodiesel – Uma Sinopse das Conjunturas Brasileira e Mundial*. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Centro Politécnico da UFPR, Jardim das Américas, Curitiba, PR, 2007.

QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.. *Estudo das Variáveis Operacionais no Processo de Produção do Biodiesel de Soja em Escala Piloto*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Cidade Universitária, Maceió, AL, 2007.

REZENDE, Daniela Rodrigues de; FLEURY FILHO, Nélcio; ANTONIOSI FILHO, Nelson Roberto. *Acompanhamento Cromatográfico da Produção de Biodiesel pela Conversão de Triacilglicerídeos em Diacilglicerídeos, Monoacilglicerídeos e Ésteres de Ácidos Graxos*. Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus II, Samambaia, Goiânia (GO), 2007.

SANTOS, D. C.; PEIXOTO, L. B.; TORRES, E. A.. *Análise de Emissões e de Consumo Específico de um Motor Diesel Operando com Biodiesel de Soja e de Óleos e Gorduras Residuais*. Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2007.

SANTOS, R. B. dos; SERRATE, J. W.; CALIMAN, L. B.; LACERDA JR., V.; CASTRO, E. V. R.. *Avaliação do Uso de Óleo Residual Usado em Fritura para a Produção de Biodiesel e Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Alcoóis de Cadeia de até Quatro Carbonos*. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2007.

SILVA, Wilson Sotero Dália da; DÁLIA, Dian Correia Sotero. *A Produção do Biodiesel e o Mercado de Créditos de Carbono: Ganhos Financeiros Adicionais Protegendo o Meio Ambiente*, 2007.

VALE, J. P. C.; SILVA, L. G.. *Estudo Comparativo das Características Físico-Químicas do Biodiesel Produzido a Partir de Diferentes Oleaginosas*. Estadual Vale do Acaraú (UVA), Sobral, CE, 2007.

### **VII.3 – Sites**

Biodiesel. O Novo Combustível do Brasil. -

[http://www.biodiesel.gov.br/docs/Apres\\_MinistraME\\_06-12-04.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Apres_MinistraME_06-12-04.pdf), acesso em 22 de Junho de 2010.

Carta Maior -

[http://www.cartamaior.com.br/templates/materiaMostrar.cfm?materia\\_id=16702](http://www.cartamaior.com.br/templates/materiaMostrar.cfm?materia_id=16702), acesso em 28 de Agosto de 2010.

Faça Biodiesel –

<http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/> acesso em 20 de Agosto de 2010.

Portal do BIODIESEL –

<http://www.biodiesel.gov.br/> acesso em 26 de Junho de 2010.

Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel -

[http://www.biodiesel.gov.br/docs/Folder\\_biodiesel\\_portugues\\_paginado.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Folder_biodiesel_portugues_paginado.pdf), acesso em 22 de Junho de 2010.

## Apêndice 1 – Operação do ARES

### Manual Prático do reômetro ARES

1. Abrir o gás, verificando se as pressões são as especificadas para o equipamento.  
Transdutor: 40 psi  
Motor: 60 psi
2. Ligar o banho.
3. Destruar o transdutor e ligar o Reômetro.
4. Ligar o computador.
5. Selecionar o programa TA Orchestrator.
6. Clicar em *Contro Panel* (termômetro no alto da tela) para selecionar o tipo de aquecimento e a temperatura do teste.
7. Clicar em *Utilities* (barra de ferramentas) e selecionar *Calibrate Instrument* para escolher o transdutor.
8. Clicar em *Set Gap*.
9. Marcar o valor da posição zero e clicar em *zero fixture*.
10. Clicar em *send to top* e injetar a amostra no Reômetro.
11. Clicar em *Set Gap*.
12. Clicar em *Control* (barra de ferramentas) e selecionar *Edit/Start test* para iniciar o teste.
13. Digitar o nome do teste e clicar em *save as* para salvar os dados
14. Selecionar o tipo de geometria em *Geometry* e de teste em *Test Setup*.
15. Clicar em *Edit Test* para editar os parâmetros do teste.
16. Clicar em *Begin Test* para iniciar o teste.
17. Ao final do teste, desmontar o sistema usado e desligar o computador. Os equipamentos devem ser desligados na seguinte ordem:  
Desligar o Reômetro e depois travar o transdutor.  
Desligar o banho.  
Fechar o gás.

### Parâmetros utilizados em cada análise

#### • Teste a 20°C

```
Save Data As = 8 min _E4_20°C
Operator = Rosana
AutoSave ...: Automatic Data Save at End of Test = On
= ;
Geometry Type = Couette (Couette )
Cup Diameter = 34.0 [mm]
Bob Diameter = 32.0 [mm]
Bob Length = 33.0 [mm]
Tool Serial Num = 0000
Tool Inertia ..... = 0.0 [g·cm2]
Change Gap to Match Tool Thermal Expansion = Off
Tool Thermal Expansion Coefficient = 0.0 [•m/°C]
Fluid Density..... = 1.0 [g/cm3]
Fixture Compliance = 0.0 [•rad/g-cm]
```

```

-----
Test Type = Step Rate (Transient) (Step Rate)
Temperature = 20.0 [°C]
Sampling Mode = Log
Points Per Zone = 20 []
Shear Rate = 100.0, 0.0, 0.0, 0.0 [1/s]
Zone Time = 30, 0, 0, 0 [s or h:m:s]
Direction = Clockwise
Options = AutoStrain
Delay Before Test = Off
Automatically start test when on Temperature = Off
ElectroRheology Mode = Off
Turn OFF Motor = No
Turn Hold ON = No
Turn OFF Temp Controller = No
Set End of Test Temp = No
Analog Data Collection = Off

```

• **Teste a 40°C**

```

Save Data As = 6 min_E3 _40°C
Operator = Rosana
AutoSave ...: Automatic Data Save at End of Test = On
= ;
Geometry Type = Couette (Couette )
Cup Diameter = 34.0 [mm]
Bob Diameter = 32.0 [mm]
Bob Length = 33.0 [mm]
Tool Serial Num = 0000
Tool Inertia ..... = 0.0 [g·cm²]
Change Gap to Match Tool Thermal Expansion = Off
Tool Thermal Expansion Coefficient = 0.0 [°m/°C]
Fluid Density..... = 1.0 [g/cm³]
Fixture Compliance = 0.0 [°rad/g-cm]

```

```

-----
Test Type = Step Rate (Transient) (Step Rate)
Temperature = 40.0 [°C]
Sampling Mode = Log
Points Per Zone = 20 []
Shear Rate = 100.0, 0.0, 0.0, 0.0 [1/s]
Zone Time = 30, 0, 0, 0 [s or h:m:s]
Direction = Clockwise
Options = AutoStrain
Delay Before Test = Off
Automatically start test when on Temperature = Off
ElectroRheology Mode = Off
Turn OFF Motor = No
Turn Hold ON = No
Turn OFF Temp Controller = No
Set End of Test Temp = No
Analog Data Collection = Off

```