

UNESP
FACULDADE DE ENGENHARIA DO CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

GUARATINGUETÁ
2012

LUIZ FERNANDO TEIXEIRA SOARES RIBEIRO

ANÁLISE DO APROVEITAMENTO DO GLICEROL NO MERCADO
BRASILEIRO

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de
Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Christian R. Coronado

Guaratinguetá

2012

Ribeiro, Luiz Fernando Teixeira Soares

R484a

Análise do aproveitamento do glicerol no mercado brasileiro /
Luiz Fernando Teixeira Soares Ribeiro. - Guaratinguetá: [s.n.], 2012

89 f.: il.

Bibliografia: f. 82-89

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2012

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior

Co-orientador: Prof Dr. Christian J. Coronado Rodrigues

1. Combustão 2. Biodiesel I. Título

CDU 662.9

LUIZ FERNANDO TEIXEIRA SOARES RIBEIRO

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

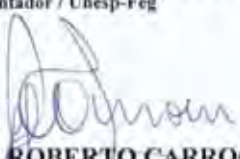
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

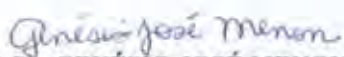
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI
Unesp-Feg


Prof. Dr. JOSÉ NEDILO CARRINHO DE CASTRO
Unesp-Feg


Prof. Dr. MARCO ANTONIO ROSA DO NASCIMENTO
UNIFEI


Prof. Dr. GENÉSIO JOSÉ MENON
UNIFEI

Agosto de 2012

DADOS CURRICULARES

LUIZ FERNANDO TEIXEIRA SOARES RIBEIRO

NASCIMENTO	10/03/1963- Cruzeiro / SP
FILIAÇÃO	Francisco Jairo Araújo Ribeiro Marly Teixeira Soares Ribeiro
1985/1989	Graduado em Engenharia Química Industrial Escola de Engenharia de Lorena/USP
1994/1995	Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Qualidade, na Escola de Engenharia de Lorena/USP.
2005/2007	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, nível de Mestrado, na Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo.
2007/2012	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

em especial, a minha esposa, com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela minha vida, por tudo o que sou e por todas as possibilidades que eu possa vir a ter.

Agradeço à minha família, por todo apoio e por me ajudarem a superar as adversidades impostas pela vida.

A minha esposa, por toda felicidade que sempre me proporcionou.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior por ter acreditado em mim, por sua dedicação, sua generosidade e pelo incentivo durante todo o meu curso de doutorado.

Sou muito grato também ao Prof. Dr. Christian Coronado, pelo auxílio a mim dispensado, por sua amizade e pelo seu interesse pelo desenvolvimento deste estudo.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Hécio, chefe do Departamento de Química da Escola de Engenharia de Lorena/USP, pela grandiosidade de caráter e pelo auxílio fundamental no processo técnico de análise das substâncias químicas. Deixo aqui meu muito obrigado.

Agradeço a Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá por viabilizar os meus estudos, da qual recebi total apoio quanto às instalações e equipamentos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço a Salete pela boa vontade e dedicação nas análises de Mecânica de Fluidos que contribuíram muito para o meu doutorado.

A equipe do INPE, que participaram como auxiliares deste estudo, obrigado pela colaboração e pela paciência durante a análise de dados. Agradeço também ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e em especial ao Sr. José Carlos e aos técnicos pela colaboração e disponibilidade durante todo o estudo piloto dos resíduos. Sem eles tudo teria sido muito mais difícil.

Enfim, agradeço a todos que sempre torceram por mim, principalmente ao Prof. Dr. João Alberto de Oliveira (in memoriam), grande companheiro e amigo de caminhada.

Leve um punhado de terra todos os dias e logo terás uma montanha.

Confúcio

RIBEIRO, L.F.T.S. Análise do Aproveitamento do Glicerol no Mercado Brasileiro 2012. 89 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Este estudo avalia um sistema de aproveitamento de resíduo de biodiesel para produzir um novo combustível. O resíduo considerado na análise foi resultante de um biodiesel produzido a partir de óleo de soja, ambos produzidos com álcool e catalisador via processo biossônico. Para tanto, são aplicadas ao sistema de produção do biodiesel algumas metodologias para recuperação e reaproveitamento dos resíduos de maneira a viabilizar a produção deste novo combustível. Esta mistura contabilizou em sua análise tanto os recursos econômicos quanto os ecológicos. Os processos naturais, agrícolas e industriais empregados na produção do biodiesel, inclusive, os poluentes emitidos, são avaliados quanto ao impacto provocados na natureza. Dentre as maiores vantagens do biodiesel podem ser citadas a redução das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) e suas conseqüências para o efeito estufa. Por outro lado, o custo de produção do biodiesel pode ser considerado o maior obstáculo para sua comercialização. O objetivo deste trabalho é utilizar um resíduo como combustível, puro ou a partir da mistura dos resíduos com álcool. A possibilidade de reaproveitar estes resíduos pode ser uma nova alternativa para uso em equipamentos de queima, bem como, na redução da emissão de poluentes.

PALAVRAS-CHAVE: combustão, biodiesel, resíduos.

RIBEIRO, L.F.T.S. Analysis of the Utilization of Glycerol in the Brazilian market in 2012. 89f. (Doctorate in Mechanical Engineering) - College of Engineering Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

This study evaluated a system of production residue to produce a new biodiesel fuel. The residue was considered in the analysis of the resulting biodiesel an from waste of soybean oil, both alcohol and catalyst produced through the biosonic process. For both, were applied the system of production of biodiesel some methodologies for the recovery and reuse of waste so as to enable the production of a new fuel. This mixture recorded in its analysis both the ecological and economic resources. Natural processes, agricultural and industrial used in the production of biodiesel, including pollutants were evaluated the impact caused in nature. Among the biggest advantages of the biodiesel can be cited the reduction of global emissions of carbon dioxide (CO₂) and its consequences for the greenhouse effect. On the other hand, the production cost of biodiesel can be considered the biggest obstacle to its commercialization. The objective of this study was to develop a fuel mixture from the final residues from the production of biodiesel with alcohol. The possibility of reusing these wastes can be a new alternative for using in burning equipments, as well as in reducing emissions.

KEYWORDS: combustion, biodiesel, waste.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Transesterificação de um triglicerídeo com metanol	26
FIGURA 2 -	Processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação etílica do óleo residual de soja	27
FIGURA 3 -	Produção do etanol a partir do glicerol, gerando um ciclo.....	39
FIGURA 4 -	Eficiência ecológica do glicerol USP, gás natural, B20, diesel, glicerol demetilado e metilado	56
FIGURA 5 -	Variação da eficiência ecológica em função da eficiência da caldeira	56
FIGURA 6 -	Planta bioossônica	57
FIGURA 7 -	Tanque de filtragem de óleo.....	58
FIGURA 8 -	Tanque de armazenamento (1), tanque de processamento (2) e tanque de decantação (3).....	59
FIGURA 9 -	Bomba bioossônica	59
FIGURA 10 -	Coluna trocadora de íons.....	60
FIGURA 11 -	Reator químico do processo	65
FIGURA 12 -	Reator químico e fluxos de processo	72
FIGURA 13 -	Decantador.....	75
FIGURA 14 -	Comparação do custo dos combustíveis para geração de vapor.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Porcentagem de ácidos graxos na composição de alguns óleos e gorduras.....	20
TABELA 2 -	Potencial energético dos vegetais oleaginosos	22
TABELA 3 -	Comparação entre transesterificação convencional e supercrítica	30
TABELA 4 -	Características de combustíveis virtuais	46
TABELA 5 -	Substâncias e eficiência ecológica.....	47
TABELA 6 -	Porcentagem em massa dos produtos da combustão	51
TABELA 7 -	Fatores de emissão e eficiência ecológica.....	55
TABELA 8 -	Dados para o balanço de energia.....	71

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANP	Agência Nacional de Petróleo
BIOBRAS	Biodiesel Brasil S.A
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COMGÁS	Companhia de Gás do Estado de São Paulo
CTA	Centro Tecnológico Aeroespacial
CENPES	Centro de Pesquisa em Petróleo
CERBIO	Centro de Referência em Biomassa
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Agropecuária
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FDA	Food and Drug Administration
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GRAS	Generally Regrated as Safe
HPA	Heteropoliácidos
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPCC	Painel Governamental de Mudanças Climáticas
LADETEL	Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas
MCI	Motores de Combustão Interna
MDL	Movimento de Desenvolvimento Limpo
Mtep	Milhões de Tonelada Equivalente de Petróleo
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
PROBIODIE SEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel
TECPAR	Tecnologia do Paraná
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USP	Universidade de São Paulo

LISTAS DE SÍMBOLOS

B2	Mistura com 2% de biodiesel
B5	Mistura com 5% de biodiesel
B10	Mistura com 10% de biodiesel
B20	Mistura com 20% de biodiesel
CO ₂	Dióxido de carbono
μ	Viscosidade
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Z	Constante característica do conjunto de cilindros escolhidos do Viscosímetro ($\text{dina/cm}^2 \cdot 1/\text{SKT}$).
α	Leitura do valor de escala do instrumento (SKT)
ΔH_f	Entalpia de formação da espécie em consideração (kJ/kg)
C_p	Calor específico médio da espécie em consideração (kJ/°C.mol)
dT	Diferença de temperatura da corrente (°C)
ΔH_c	Entalpia de combustão, também chamada de poder calorífico do combustível (kJ)
ΔH_r	Entalpia dos reagentes da reação de combustão (kJ)
ΔH_p	Entalpia dos produtos da reação de combustão (kJ)
ΔH_{ci}	Entalpia padrão de combustão da espécie i (kJ/mol)
ΔH_{fi}	Entalpia padrão de formação da espécie i (kJ/mol)
Δ_i	Coeficiente estequiométrico da espécie i
$m_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Vazão mássica total de metanol (kg/h)
$M_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Massa Molar de metanol (g/mol)
$M_{\text{óleo}}$	Massa Molar do óleo de soja (g/mol)
$m_{\text{óleo}}$	Vazão mássica do óleo (kg/h)
E_{term}	Potência Térmica do glicerol
PCI	Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)
m_{Glic}	Vazão mássica do glicerol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo gerais.....	19
1.1.2	Objetivo específicos.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	ÓLEOS VEGETAIS.....	20
2.1.1	Substituição do óleo diesel pelo óleo vegetal	23
2.1.2	Matéria prima de destaque para obtenção de biodiesel	24
2.2	DEFINIÇÃO DE BIODIESEL	25
2.2.1	Técnicas utilizadas para obtenção do biodiesel.....	25
2.2.2	Reação de transesterificação	25
2.2.3	Influência do catalisador no processo de transesterificação.....	27
2.2.3.1	Transesterificação via catálise ácida.....	28
2.2.3.2	Transesterificação via catálise básica	28
2.2.3.3	Transesterificação supercrítica com metanol.....	29
2.2.4	Tipos de álcoois utilizados no processo de transesterificação.....	30
2.2.4.1	Rota etílica e a produção de biodiesel.....	31
2.2.5	Influência da temperatura no processo de transesterificação.....	32
2.2.6	Influência dos reagentes no biodiesel	33
2.3	ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA	33
2.3.1	Processo de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura.....	34
2.4	BIODIESEL, QUESTÕES AMBIENTAIS E ENERGÉTICAS.....	36
2.4.1	Biodiesel no Brasil	36
3	POTENCIAL TECNOLÓGICO DO GLICEROL	38
3.1	HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE GLICEROL.....	38
3.1.1	Estudos do aproveitamento do glicerol.....	38

3.1.2	Problemas e custos do resíduo.....	41
3.2	BENEFÍCIOS AMBIENTAIS E SOCIAIS.....	42
3.2.1	Benefícios ambientais.....	42
3.2.2	Benefícios sociais.....	43
4	EMISSIONES DA QUEIMA DO GLICEROL E EFICIÊNCIA ECOLÓGICA.....	44
4.1	INTRODUÇÃO.....	44
4.2	O DIÓXIDO DE CARBONO EQUIVALENTE.....	44
4.3	EFICIÊNCIA ECOLÓGICA.....	45
4.4	METODOLOGIA.....	47
4.4.1	Glicerol.....	48
4.4.2	Glicerol USP.....	48
4.4.3	Glicerol demetilado.....	49
4.4.4	Glicerol metilado.....	49
4.5	DIESEL.....	50
4.6	GÁS NATURAL.....	51
4.7	BIODIESEL (Metil Éster).....	52
4.8	O CASO DO CARBONO NO GLICEROL E NO BIODIESEL.....	53
4.9	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA ECOLÓGICA.....	54
5	AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DA QUEIMA DE GLICEROL EM PLANTAS DE BIODIESEL-ESTUDO DE CASO.....	57
5.1	PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELO MÉTODO BIOSSÔNICO.....	57
5.1.1	Descrição do processo.....	58
5.2	AVALIAÇÃO ENERGÉTICA.....	60
5.2.1	Composição do Óleo Vegetal e do Biodiesel.....	60
5.2.2	Balanco de massa.....	61
5.2.3	Balanco de Energia.....	62
5.3	Cálculo da entalpia de formação.....	64
5.4	Método do cálculo do balanço de massa.....	64
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.1	MASSA MOLECULAR DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL.....	69

6.2	CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO.....	69
6.2.1	Óleo de Soja.....	69
6.2.2	Biodiesel.....	70
6.3	BALANÇO DE ENERGIA.....	70
6.3.1	Reator.....	70
6.3.2	Decantador.....	74
6.3.3	Potencial energético do glicerol.....	76
6.4	CÁLCULO DO CUSTO DE GERAÇÃO DE VAPOR A PARTIR DO GLICEROL.....	77
6.4.1	Cálculo da vazão mássica do vapor.....	77
6.4.2	Cálculo do custo de geração de vapor da unidade estudada.....	78
6.4.3	Comparação com outros combustíveis.....	78
6.4.3.1	Glicerol.....	78
6.4.3.2	Óleo combustível.....	79
6.4.3.3	Gás natural.....	79
6.4.3.4	Biodiesel.....	79
6.4.3.5	Diesel.....	79
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7.1	CONCLUSÕES.....	81
7.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Os óleos extraídos de diferentes tipos de sementes e, utilizados como fonte de alimentos são produtos de grande interesse econômico, fator que inclui a implementação de investigações científicas com vista a sua valorização e conseqüente comercialização. São misturas de substâncias gordurosas (ácidos graxos) de origem vegetal ou animal e têm aplicações restritas (animal) e amplas (vegetal), na alimentação humana.

O óleo de soja vem sendo alvo de investigações científicas no Brasil, as quais propõem vários métodos para obtenção do biodiesel. A utilização deste biocombustível (biodiesel) mostra que as características de desempenho energético, quando avaliadas, são consideradas semelhantes ao diesel convencional, oriundos do petróleo. Apesar deste fato, é comum a utilização de misturas de diesel convencional e do biodiesel, pois este último apresenta valores de densidade e viscosidade superiores, quando comparado ao combustível fóssil (BARROS et al.,2008).

O biodiesel constitui um combustível alternativo que pode ser obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, juntamente com um álcool, para produzir ésteres e o glicerol.

No capítulo 2 são apresentadas as técnicas para produção e utilização referentes ao biodiesel no Brasil e no mundo. Também, a reação de transesterificação como principal método de conversão de óleos e/ou gorduras em biodiesel e glicerol.

No capítulo 3 são apresentados o histórico, as características, o potencial tecnológico e os benefícios ambientais e sociais do glicerol.

No capítulo 4 utiliza o conceito de eficiência ecológica para avaliar o impacto ambiental causado pelas emissões do CO₂, SO₂, NO_x e material particulado (MP) a partir da queima do glicerol em comparação com os combustíveis tradicionais.

No capítulo 5 são descritos o processo de produção de biodiesel pelo método biossônico, avaliação energética e os métodos de cálculo utilizados para

obter o consumo energético na planta de biodiesel e o aproveitamento de glicerol para suprir a demanda energética da planta.

Finalmente no capítulo 6 são mostrados os resultados do aproveitamento do potencial energético do glicerol e, os resultados obtidos pela geração de energia do glicerol foram comparados com a geração de energia provindas de outros combustíveis tradicionais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Apresentar uma revisão da literatura científica em relação à produção de glicerol como subproduto da produção de biodiesel principalmente a partir de óleo de soja por meio de um processo bioessônico.

1.1.2 Objetivos específicos

- ❖ Verificar o aproveitamento de um resíduo da produção de biodiesel para avaliação térmica de uma planta de biodiesel.
- ❖ Apresentar os cálculos dos produtos de exaustão e a eficiência ecológica provenientes da queima deste glicerol.

2 REVISÃO DE LITERATURA

No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica bem como são apresentadas as técnicas para produção e utilização do biodiesel no Brasil e no mundo. Também, é apresentado a reação de transesterificação como principal método de conversão de óleos e/ou gorduras em biodiesel e glicerol.

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Rivaldi et al. (2007) comentam que os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos, que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol. Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres (originados dos processos de extração dos óleos vegetais), esteróis, fosfolipídeos e tocoferóis. A Tabela 1 traz a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.

Tabela 1- Porcentagem de ácidos graxos na composição de alguns óleos e gorduras. (Adaptado de RIVALDI et al., 2007).

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico $C_{12}H_{24}O_2$	Mirístico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Esteárico $C_{18}H_{34}O_2$	Oléico $C_{18}H_{32}O_2$	Linoléico $C_{18}H_{30}O_2$	Linolênico $C_{18}H_{28}O_2$
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0-11,4	3,0-6,0	42,3-61	13-33,5	-
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8	-
Coco	44-51	13-18,5	7,5-11	1-3	5-8,2	1,0-2,6	-
Dendê	-	0,6-2,4	32-45	4,0-6,3	38-53	6-12	-
Girassol	-	-	3,6-6,5	1,3-3	14-43	44-68	-
Linhaça	-	-	6	4	13-37	5-23	26-58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7-16	1,4-3,3	64-84	4-15	-
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5
Sebo	-	3-6	25-37	14-29	26-50	1-2,5	-

Comumente, os ácidos graxos que constituem os triglicerídeos apresentam de 12 a 18 átomos de carbono. Entretanto, outros ácidos graxos com menor ou maior número de átomos de carbono ou ainda contendo a função álcool também podem ser encontrados em vários óleos e gorduras (RIVALDI et al., 2007). Ainda segundo os autores um exemplo interessante é o óleo de mamona, que apresenta o ácido ricinoléico, $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, como maior constituinte de seus triglicerídeos (aproximadamente 80%).

Os óleos vegetais apresentam várias vantagens para uso como combustível, entre elas o elevado poder calorífico, a ausência de enxofre em sua composição e são de origem renovável. Por outro lado, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático devido a sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade (PINTO et al., 2005). Essas características geram vários problemas como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição do glicerol.

Diferentes abordagens têm sido consideradas para contornar esses problemas. A transformação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal em ésteres de álcoois de cadeia curta é de grande importância para o setor energético, pois possibilita a obtenção de um produto, o biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel. Os óleos vegetais são formados por uma grande variedade de triglicerídeos, cuja composição depende fortemente do tipo de matéria-prima utilizada e das características de cada safra. O ponto de fusão dos triglicerídeos depende da quantidade de insaturações em seus ácidos graxos. Os triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, que apresentam elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados; os triglicerídeos sólidos ou pastosos à temperatura ambiente são conhecidos como gorduras, havendo a predominância de ácidos graxos saturados (RIVALDI et al., 2007).

O Brasil tem um grande potencial para produzir biodiesel a partir de óleos vegetais, devido a sua localização geográfica a sua vocação agrícola e também, à grande diversidade em termos de oleaginosas. O aproveitamento energético de óleos

vegetais possibilita a geração de novos postos de trabalho principalmente na área rural, além de aumentar a oferta da fração protéica das oleaginosas, importante insumo para as indústrias de alimentos e ração animal (KNOTHE, 2005; LAGO, 1997). Podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, as seguintes espécies vegetais oleaginosas: soja, amendoim, dendê, coco, algodão, babaçu, girassol, mamona, colza, maracujá, abacate, linhaça, pequi, buriti, macaúba, indaiá, entre outras (KARAOGLU, 1996; WUST, 2004). A Tabela 2 relaciona alguns vegetais oleaginosos com potencial de uso energético no Brasil.

Tabela 2- Potencial energético de vegetais oleaginosos.(Adaptado de NOGUEIRA; PIKMAN, 2002).

oleaginosas	(%) de óleo	eficiência máxima (anos)	colheita (meses do ano)
abacate	7 - 35	7	12
algodão	15	anual	3
amendoim	40 - 43	anual	3
babaçu	66	7	12
coco	55 - 60	7	12
colza	40 - 48	anual	3
dendê	20	8	12
girassol	38 - 48	anual	3

Atualmente, a soja é a única oleaginosa que apresenta a escala necessária, em nível nacional, para atender ao programa B5 (mistura de 5% de biodiesel em 95% de diesel). Com uma safra, em 2003, em torno de 51 milhões de toneladas e com capacidade instalada de processamento de 36,4 milhões de toneladas de soja, o Brasil tem capacidade nominal para produzir 6,9 milhões de toneladas de óleo de soja. Em 2003, foram produzidos 5,4 milhões de toneladas de óleo de soja, restando, portanto uma capacidade ociosa de produção de 1,5 milhões de toneladas de óleo vegetal, que pode ser aproveitada para a produção de biodiesel. (PASSOS, 2004).

Para Neto; Rossi (2000) e Wust (2004) outras culturas, de importância regional, podem ser utilizadas na produção deste biocombustível, visto que, a tecnologia a ser usada na obtenção do biodiesel é muito semelhante, qualquer que seja o óleo vegetal adotado. Neto; Rossi (2000) ressaltam que, os óleos vegetais extraídos de culturas

perenes, pouco ou ainda não exploradas no país, podem ser uma possibilidade interessante de substituição do óleo diesel em nível regional, uma vez que, tais culturas podem utilizar solos menos férteis e podem ser desenvolvidas em áreas não competitivas com a agricultura de subsistência

2.1.1 Substituição do óleo diesel pelo óleo vegetal

O uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo tanto por fatores econômicos quanto técnicos (LIMA, 2004). Naquela época, ainda não havia preocupação em relação aos aspectos ambientais como ocorre nos dias atuais. Desta forma, os motores diesel eram projetados e fabricados, de acordo com rígidas especificações, para uso do óleo diesel de petróleo. Entretanto, esses motores são sensíveis às gomas que se formam durante a combustão do óleo vegetal e que se depositam nas paredes do motor. Para superar esse problema, processos de esterificação são utilizados para que se produzam ésteres de óleo vegetal, denominados biodiesel, que têm propriedades físicas similares ao óleo diesel de petróleo, além de apresentarem maior lubricidade.

Outra desvantagem do óleo vegetal e de gordura animal em relação ao biodiesel é o fato de eles serem muito mais viscosos. Assim, eles têm que ser aquecidos para que haja uma adequada atomização pelos injetores. Se isso não ocorrer, não haverá uma boa queima, formando depósitos nos injetores e nos cilindros, ocasionando um mau desempenho, elevadas emissões e menor vida útil do motor (LIMA, 2004).

Segundo Lima (2004) para motores diesel de injeção indireta, com câmara auxiliar, o óleo deve ser pré-aquecido até 70-80°C e, para os motores diesel de injeção direta, as temperaturas precisam ser muito mais elevadas para uma atomização eficiente, exigindo-se sistemas com dois tanques. Desta maneira, um pequeno tanque adicional, contendo óleo diesel ou biodiesel, é necessário para a partida. A partir do momento que o motor atinge a temperatura de funcionamento, uma válvula solenóide se abre para succionar o óleo vegetal (LIMA, 2004). Pode-se observar, portanto, que existem duas opções para usar os biocombustíveis em motores diesel. A primeira, fazer o biodiesel e usá-lo, sem necessidade de modificar o motor, e a segunda,

modificar o motor para uso direto do óleo vegetal, sem necessidade de processar o óleo vegetal (LIMA, 2004).

Na verdade, o biodiesel tem sido a opção de uso em muitos países como, os Estados Unidos, Canadá, França, Austrália e outros. Mesmo na Alemanha, onde a empresa Elsbett fornece kits de conversão de motores diesel de injeção direta para uso de óleos vegetais como combustível, o biodiesel é o principal substituto renovável do óleo diesel derivado de petróleo.

2.1.2 Matérias-primas de destaque para obtenção de biodiesel

Conforme Lima (2004), a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e a canola se destacam entre as culturas temporárias. De acordo com o autor, a soja, apesar de ser maior fonte de proteína que de óleo, pode ser uma importante matéria-prima no esforço de produção de biodiesel, uma vez que quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa. Já o amendoim, por ter mais óleo que proteína, poderá voltar a ser produzido em grande escala nessa era energética dos óleos vegetais, por ser uma cultura totalmente mecanizável, produzir um farelo de excelente qualidade nutricional para rações e para alimentos, e ainda possuir, em sua casca, as calorias para a produção de vapor. Quanto ao girassol o seu emprego na produção energética pode ser dificultado devido às características alimentares provenientes de seu óleo. A mamona tem sido apontada por estudos recentes como uma grande possibilidade de vir a ser a principal fonte de óleo para produção de biodiesel no Brasil. No momento, é a cultura mais rentável em certas áreas do semi-árido nordestino (LIMA, 2004). O autor relata também, que a canola é uma das culturas de maior destaque mundial e, seu óleo é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel na Europa. No Brasil, a canola pode ser cultivada a exemplo das culturas temporárias, por meio de uma agricultura totalmente mecanizada.

Entre as culturas permanentes, o dendê se destaca por ser uma importante fonte de óleo vegetal e apresentar ótima produtividade (mais de 5.000 kg de óleo por hectare por ano). Porém, esse valor de produtividade só é atingido após 5 anos de plantio. Outra cultura permanente de destaque é a do babaçu. O coco de babaçu possui, em

média, 7% de amêndoas, com 62% de óleo. Assim, o babaçu não pode ser considerado uma espécie oleaginosa, pois possui somente 4% de óleo. No entanto, a existência 17 milhões de hectares de florestas onde predomina a palmeira do babaçu e a possibilidade de aproveitamento integral do coco torna possível seu aproveitamento energético.

2.2 DEFINIÇÃO DE BIODIESEL

O Biodiesel pode ser definido como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais (mamona, dendê, babaçu, girassol, algodão, pinhão manso, soja, entre outros) ou de gorduras animais (sebo), que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. O biodiesel é um combustível líquido originário do ciclo produtivo agro-industrial, produzido a partir de recursos biológicos renováveis, ou seja, recursos repostos pelo crescimento de vegetais. O biodiesel é obtido através da conversão da energia armazenada nos vegetais e, portanto, a principal fonte de energia contida neste biocombustível (PARENTE, 2003).

2.2.1 Técnicas utilizadas para obtenção do biodiesel

As técnicas mais utilizadas na fabricação do biodiesel são: o preparo de emulsões, o craqueamento térmico (pirólise) e o processo de transesterificação (alcoólise), sendo, esta última a mais empregada.

2.2.2 Reação de transesterificação

Transesterificação é a reação de um triglicerídeo com um álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, para formar ésteres como principal produto e um subproduto, o glicerol (ou glicerina) (PARENTE, 2003). A Figura 1 mostra a reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol. Como essa reação é reversível,

faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado.

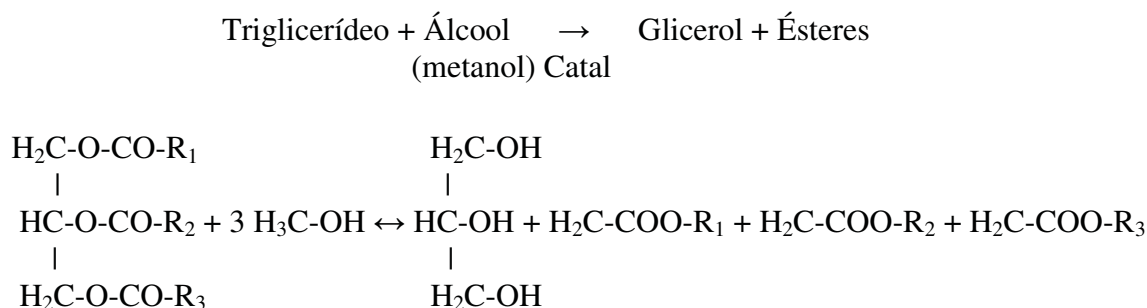


Figura 1 - Transesterificação de um triglicerídeo com Metanol. (Adaptado de COSTA, 2009).

A estequiometria para a reação é de 3:1 (álcool: triglicerídeo). Contudo, na prática, essa relação é de 6:1 para aumentar a geração do produto. Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O hidróxido de sódio é o catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. As reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos.

Os aspectos mais importantes para o processo de transesterificação são: o tipo de álcool, a relação molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura da reação, o tipo e a quantidade de catalisador e a agitação da mistura.

Vários processos tecnológicos estão sendo utilizados para obtenção do biodiesel via transesterificação. A Figura 2 mostra um destes processos para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja, constituído por etapas de pré-tratamento da matéria-prima, reação de transesterificação e de purificação do biodiesel obtido.

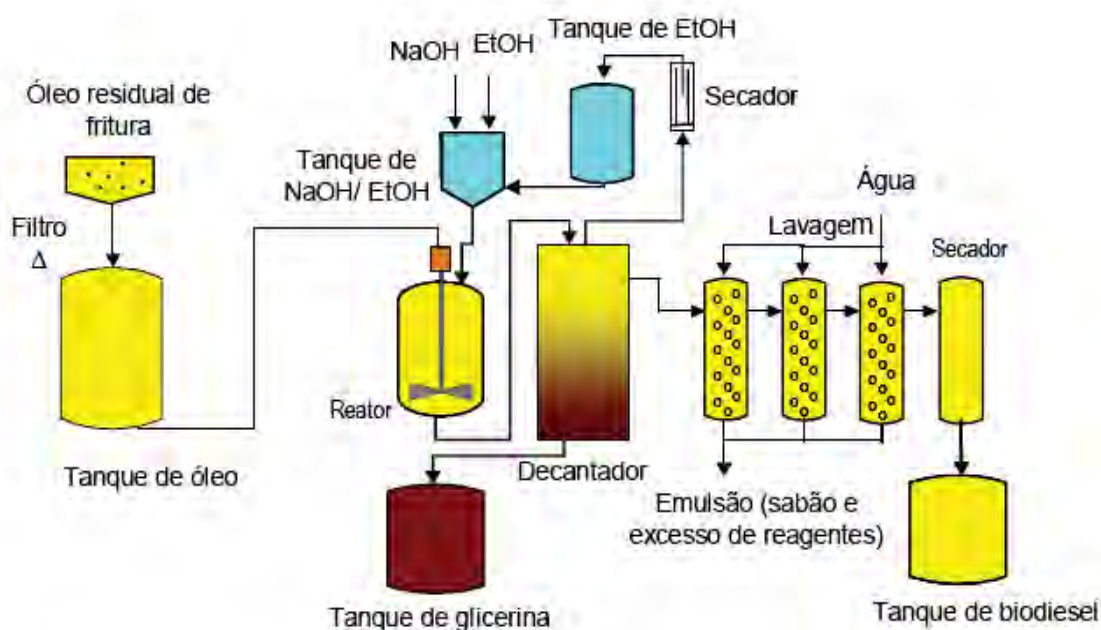


Figura 2 - Processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação etílica do óleo de soja. (Adaptado de CHRISTOFF, 2006).

No Brasil, atualmente, uma das vantagens da rota etílica frente à rota metílica, pode ser considerada a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus metanol, em certas situações, podem influenciar na opção por um ou outro.

Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol derivado da cana de açúcar, por exemplo, leva vantagem sobre o do metanol quando este último é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica do etanol pode desaparecer. O biodiesel nos demais países tem sido obtido via metanol (PARENTE, 2003).

2.2.3 Influência do catalisador no processo de transesterificação

O tipo de catalisador e a quantidade é uma variável importante para bons rendimentos na reação de transesterificação e, a mesma pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em básico. No entanto, na presença de um catalisador alcalino a reação é otimizada se comparada na presença da mesma quantidade de catalisador

ácido (ENCINAR, 2002). Além de maior rendimento os catalisadores alcalinos também apresentam menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Dentre os catalisadores alcalinos mais utilizados estão o Hidróxido de Potássio (KOH) e o Hidróxido de Sódio (NaOH). Sua quantidade em massa vai depender da acidez do óleo de origem, podendo variar de 0,5 a 2,5 gramas para cada 100ml de óleo (PASSOS, 2004).

É importante destacar que a agitação da mistura de óleo e álcool favorece o processo de obtenção do biodiesel. Isto porque, no início da transesterificação os reagentes não se misturam, formando um sistema líquido bifásico. Então, nesta fase, é necessário que os reagentes, óleo vegetal e álcool, sejam agitados para melhorar a difusão entre as fases. À medida que o éster é produzido, passa a agir como um solvente para os reagentes, formando um sistema monofásico.

2.2.3.1 Transesterificação via catálise ácida

Neste processo, a reação de transesterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente, o ácido sulfúrico. O rendimento obtido é elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas acima de 100°C e mais de 3h para alcançar o referido rendimento (KNOTHE et al., 2005).

2.2.3.2 Transesterificação via catálise básica

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo por catálise ácida. Esta característica faz também com que o fato dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, tornam os processos de catálise básica mais atrativa do ponto de vista industrial (KNOTHE et al., 2005).

Dentre os catalisadores básicos, podem ser utilizados alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio) e hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), assim como o carbonato de sódio e o de potássio (SHEEMAM et al., 1998).

O metóxido de sódio é um catalisador muito ativo, conduzindo a rendimentos muito elevados num reduzido tempo de reação (aproximadamente 30 minutos são suficientes). Entretanto, estes catalisadores são desativados pela água, por isso, o teor de água no álcool e no óleo deve ser controlado. Apesar de serem menos ativos, a utilização dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisadores é uma boa alternativa aos alcóxidos. De fato, é possível alcançar as mesmas conversões, bastando apenas aumentar a quantidade de catalisador utilizado (FELIZARDO, 2003).

2.2.3.3 Transesterificação supercrítica com metanol

A transesterificação com metanol supercrítico tem sido considerada muito efetiva, produzindo uma conversão de mais de 95% em apenas 4 minutos. As melhores condições a reação têm sido: temperatura de 350°C, pressão de 30MPa e razão entre metanol e óleo de 42:1 para 240 segundos. O tratamento supercrítico de lipídeos com o solvente adequado, como o metanol, depende da relação entre temperatura, pressão e propriedades termofísicas tais como constante dielétrica, viscosidade, massa específica e polaridade (KUSDIANA, 2001). Uma comparação entre a produção supercrítica com metanol e o método convencional é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre a transesterificação convencional e a supercrítica.
(Adaptado de KUSDIANA, 2001).

Características	Convencional	Supercrítica
tempo de reação	1-6 h	0,067 h
condições da reação	0,1 MPa, 30-65 °C	35MPa, 350 °C
catalisador	ácido ou básico	sem catalisador
ácidos graxos livres	produtos saponificados	éster metílico
produção	97 %	98,5 %
remoção para purificação	metanol, catalisador e produtos saponificados	metanol

2.2.4 Tipos de álcoois utilizados no processo de transesterificação

Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil - álcool, podem ser usados na transesterificação. Frequentemente, o metanol é mais utilizado devido a razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). Observa-se, porém, que o etanol por ser renovável e muito menos tóxico que o metanol começa a se destacar no mercado. No processo de transesterificação, quando o etanol é utilizado é necessária uma quantidade maior de álcool em relação ao metanol. A razão estequiométrica para a transesterificação é de 3 mols de álcool para um mol de ácido graxo, produzindo 3 mol de éster, o biodiesel, e um mol de glicerol. A concentração de álcool tem efeito considerável no rendimento final da reação. Uma possibilidade para aumentar o rendimento, obtendo a maior quantidade possível de ésteres, é utilizar álcool em excesso. Conforme Knothe et al. (2006) a adição de álcool na reação não pode ser feita à vontade, pois o mesmo interfere na separação do glicerol

além de ser necessária sua retirada posterior. Ainda, segundo eles, um valor limite seria 100% de excesso de álcool, ou seja, uma relação molar de 6:1.

2.2.4.1 Rota etílica e a produção de biodiesel

O biodiesel é um éster produzido pela rota metílica ou etílica. O processo da obtenção dos ésteres metílicos emprega o metanol ou etanol como uma das matérias-primas. O metanol, também denominado álcool metílico é um álcool obtido de fontes fósseis não-renováveis, mandioca, por meio de gás de síntese, a partir do gás metano. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido por destilação seca da madeira. A tecnologia de produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente dominada (LIMA, 2004). O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. No entanto, o metanol tem uma toxicidade muito mais elevada por isso ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer (LIMA, 2004).

Normalmente, o metanol é encontrado como subproduto da indústria do petróleo e, apresenta a grande vantagem de ser biodegradável. Lima (2004) destaca que o Brasil produz anualmente cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e que tem uma capacidade ociosa de produção de mais de 2 bilhões de litros por ano. Comenta ainda, que existe uma grande área no Brasil disponível para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar. Assim, já são cultivados 56 milhões de hectares restando, no entanto, mais de 90 milhões de hectares a serem cultivados. Existem, ainda, 225 milhões de hectares de pastagens que poderão, devido ao avanço tecnológico, ser reduzidos em 15% nos próximos anos, sem diminuição da produção de bovinos. Apenas com a substituição de pastagens, o país terá mais 30 milhões de hectares de terras disponíveis que poderão ser usadas na produção de matérias-primas para a produção de biodiesel. Contudo, ainda há uma série de questionamentos com relação à produção de biodiesel pela rota etílica e há uma série de trabalhos em desenvolvimento. Desde 1998 a Universidade Federal do Paraná (UFPR) desenvolve um projeto inovador de produção do éster de óleo de soja com etanol. Este projeto já foi desenvolvido em laboratório, porém, a transferência dessa tecnologia para a escala

industrial ainda depende da detecção e soluções para as eventuais variações do processo. Outro estudo realizado na USP de Ribeirão Preto se refere à produção do primeiro biodiesel totalmente renovável, a partir do etanol obtido da cana-de-açúcar. Neste estudo, foi usado um catalisador e um co-catalisador à base de argila. Com os novos catalisadores, o biodiesel e a glicerina não saem mais misturados, sendo possível aproveitar ambos de forma muito mais prática. Além disso, houve redução do tempo necessário produzir o biodiesel de seis horas para 30 minutos, um avanço que pode ser crucial para que ele se torne viável economicamente (LIMA, 2004). Infelizmente, ainda não foram revelados mais detalhes do processo, devido provavelmente à proteção dos direitos intelectuais dos pesquisadores. Contudo, sabe-se que o biodiesel é 10% mais caro que seu similar, quando produzido usando metanol.

No laboratório da USP de Ribeirão Preto, já está equipado para produzir o biodiesel em escala piloto, enquanto neste mesmo laboratório foi desenvolvida uma tecnologia que usa etanol e radiação eletromagnética para produção de biodiesel. O volume de biodiesel produzido em uma hora é 30 vezes maior do que o de uma planta européia. Esse processo contínuo de transformação do óleo vegetal em biodiesel, por radiação eletromagnética, foi patenteado.

No Brasil, algumas empresas têm interesse na produção do biodiesel pela rota etílica, além de centros de pesquisa e universidades estarem aptas a promoverem transferência de tecnologia para a indústria (LIMA, 2004).

2.2.5 Influência da temperatura no processo de transesterificação

A temperatura é a variável que mais influencia a velocidade da reação. A temperatura da reação de transesterificação está relacionada ao tipo de álcool utilizado, visto que, normalmente, a reação é conduzida a baixas temperaturas, tendo como limite superior à temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica (CHRISTOFF, 2007).

2.2.6 Influência dos reagentes no biodiesel

Entre os reagentes, o que mais interfere nas características finais do biodiesel é o óleo vegetal, pois o tipo de álcool empregado na produção, embora tenha grande influência no processo de transesterificação, não alteram de forma significativa as características finais do combustível (WUST, 2004).

Quanto às características do combustível, é fato que, os mesmos sofrem influência da composição química do óleo vegetal empregado, como, o ponto de fulgor, o número de cetano, a viscosidade, o índice de iodo e os pontos de névoa e fluidez. Os ésteres, metílicos ou etílicos, originários dos óleos do tipo saturado apresentam acentuada fluidez e índice de cetano superior a 60, o que assegura uma boa qualidade de combustão. Os ésteres dos óleos de insaturação intermediária têm, em geral, elevado número de cetano e índice de iodo dentro da faixa de especificação (menor do que 135). Os ésteres derivados dos óleos vegetais polinsaturados possuem índice de cetano mais baixo que os demais óleos e elevado índice de iodo. De maneira geral, os ésteres de óleos vegetais possuem propriedades compatíveis com as do diesel convencional, atendendo às especificações (LEE et al., 2002). Entretanto, alguns destes ésteres, em especial os derivados do óleo de mamona, apresentam viscosidade elevada, o que pode vir a comprometer a qualidade da combustão. Também, para os ésteres de dendê e pequi, o ponto de névoa, que determina o limite inferior de temperatura de utilização do combustível, apresenta valores relativamente elevados, inviabilizando o uso destes combustíveis em regiões de temperaturas amenas.

2.3 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Nos dias atuais, a reciclagem de um modo geral, se torna cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas quer por razões ambientais. Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada nas redes de esgotos e, gera uma pequena solubilidade dos óleos vegetais na água. Isto se constitui em um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamentos de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para

abastecimento público, causam problemas no tratamento de água. Sabe-se que, a presença deste material diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico o que impede a transferência do oxigênio da atmosfera para a água. Uma vez que, os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) torna-se extremamente elevada (DBO) provocando alterações no ecossistema (DABDOUB, 2006).

Geralmente, após serem utilizados, os óleos residuais apresentam partículas em suspensão provenientes de resíduos dos alimentos fritos o que altera sua composição química.

A utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel apresenta três principais vantagens. A primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, por se tratar de um resíduo, salienta-se que o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido; e, a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente podendo entre tantas possibilidades impactar o solo e o lençol freático (CHRISTOFF, 2006).

2.3.1 Processo de produção do biodiesel a partir de óleo de fritura

Milttebach; Tritthart (1998) desenvolveram uma metodologia para a produção de biodiesel, na forma de ésteres metílicos, a partir de óleos vegetais utilizados em frituras. Complementam que, a consistência dos óleos utilizados no referido estudo variou de líquido a sólido devido à utilização de gorduras vegetais hidrogenadas, porém, o rendimento da reação não foi citado pelos autores.

Outro estudo que envolveu a produção de biodiesel a partir de gordura animal e gorduras resultantes dos processos de fritura foi realizado por LEE et al. (2002). Eles separaram os ácidos graxos saturados provenientes da gordura animal fracionada e usaram como solvente a acetona. Na sequência, submeteram a gordura fracionada à transesterificação com catálise enzimática, usando etanol e metanol, separadamente. Já para a conversão dos resíduos de restaurantes empregaram reação de transesterificação

com catálise alcalina. Os autores afirmam que, a presença de compostos polares como água e ácidos graxos livres além de retardarem a reação também diminuem o seu rendimento. Por isso houve a necessidade de removerem estes compostos polares através de cromatografia em coluna de vidro. Assim, na fase estacionária utilizaram uma mistura de silicato de magnésio e óxido básico de alumínio e, como eluente o n-hexano, que posteriormente foi evaporado. De acordo com os autores a gordura utilizada na reação cujos compostos polares foram previamente separados, proporcionou rendimento de 96%. Já a reação quando realizada com gordura com altos teores de componentes polares, apresentou um rendimento de 25%. Concluíram então que, a presença de produtos da degradação de óleos e gorduras, como ácidos graxos e outros compostos polares, produzidos no processo de fritura, impedem a reação de alcoólise para a produção de ésteres metílicos ou etílicos.

Barros et al (2008 apud BOBBIO; BOBBIO, 1992) comentam que a degradação de óleos e gorduras resulta, principalmente, de reações hidrolíticas e oxidativas que ocorrem no processamento de alimentos. Conforme Lago (1997) o processo de fritura expõe os óleos e as gorduras a três agentes capazes de provocarem estas alterações. O primeiro agente é a água, proveniente do próprio alimento; o segundo o oxigênio que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas e o terceiro agente é a temperatura responsável pelas alterações térmicas. Quando óleos e gorduras são expostos a elevadas temperaturas poderá ocorrer à formação de polímeros. Por estes serem constituídos por duas ou mais moléculas de ácidos graxos são responsáveis pelo aumento da viscosidade do óleo ou gordura

Por sua vez, Barros et al. (2008) enfatizam que para os resíduos gordurosos, provenientes de caixas de gordura, é importante considerar que a exposição de ambos os agentes, água e oxigênio, aumentam a concentração de ácidos graxos e compostos polares e estes, por sua vez, constituem um obstáculo à obtenção de biodiesel. Para eles, esses obstáculos decorrem principalmente na produção de biodiesel utilizando-se a esterificação ácida seguida da transesterificação alcalina. Sugerem que, para diminuir a tendência de acidificação é necessário repensar o modelo físico dos projetos das caixas de gorduras, construindo-se aquelas com potencialidades para a redução do

tempo de residência de água, neste dispositivo de coleta, além de avaliar estratégias para procedimento de limpeza mais constante.

2.4 BIODIESEL, QUESTÕES AMBIENTAIS E ENERGÉTICAS

O biodiesel vem sendo utilizado principalmente na Europa, tanto na forma pura como na forma de misturas com o óleo diesel. A mistura B5 é muito utilizada em países como a França, a Alemanha, a Áustria, a Espanha e em países da Europa central. Particularmente na Alemanha, existe uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de cargas utilizando biodiesel puro (B100). O biodiesel europeu é produzido, principalmente, a partir dos óleos de canola ou de girassol, associados ao álcool metílico. Os Estados Unidos também utilizam a mistura B5, sendo o biodiesel produzido a partir de óleo de soja combinado com metanol (CHOUDARY, 2000; CMI BRASIL, 2003; FUKUDA, 2001; GRABOSKI; MCCORMICK, 1998).

No Brasil, antes mesmo das crises mundiais de petróleo, o exército brasileiro já realizava experiências utilizando óleos vegetais como combustíveis veiculares. As crises mundiais do petróleo foram grandes motivadoras para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, especialmente para substituição de produtos derivados do petróleo e, desde a década de oitenta, diversas oleaginosas vêm sendo avaliadas em relação ao seu potencial energético (KARAOSMANOGLU, 1996; WETSPHAL, 2006; WUST, 2004).

Em termos ambientais, são inegáveis as vantagens da substituição do diesel pelo biodiesel entre elas: diminuição dos gases poluidores principalmente pelos baixos índices de enxofre, combustível derivado da biomassa e biodegradável (LEE et al. 2002).

2.4.1 Biodiesel no Brasil

Dentro do panorama mundial, o Brasil é o país que possui a maior experiência na produção de combustíveis renováveis. Estudos e testes com esses combustíveis são realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT) desde a década de 20 (LIMA,

2004). As características inerentes ao país, como por exemplo, a grande extensão territorial para o plantio de diversos tipos de grãos (extração do óleo vegetal) e criação de bovinos (gordura animal ou sebo), condições climáticas favoráveis e as pesquisas que empregam novas tecnologias colocam o Brasil em condições de liderar a produção mundial de biodiesel.

No final do século XX, com o apoio do Governo Federal as discussões sobre a produção e uso do biodiesel foram intensificadas, culminando em vários estudos efetuados por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa (GONÇALVES et al., 2009). Desde então, muitas estratégias foram traçadas pelo ministério brasileiro em relação ao biodiesel. Dentre elas, em 1983 deu início o Programa de Óleos Vegetais (PROVEG) que apesar dos resultados terem comprovado a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial. Em 2002, instituiu-se o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), cuja meta principal visava a gradual substituição do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel. Em 2003, o Ministério de Minas e Energia lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel que estabeleceu uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e a exportação (LIMA, 2004). Para o ano de 2013 está previsto uma quantidade de 5% de biodiesel a ser adicionado no volume total de diesel consumido no país (ANP, 2007).

3 POTENCIAL TECNOLÓGICO DO GLICEROL

No capítulo 3 são apresentados o histórico, as características, o potencial tecnológico e os benefícios ambientais e sociais do glicerol.

3.1 HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE GLICEROL

Dentro do contexto histórico, consta que, a descoberta do glicerol ocorreu durante o processo de saponificação de azeite de oliva realizado por Scheele em 1779. Em 1858, Pasteur já considerava o glicerol como o segundo maior subproduto formado durante a fermentação alcoólica (REHM, 1988; TOSETTO et al.2003). Atualmente, existe uma grande preocupação em substituir os combustíveis fósseis para geração de energia no mundo. Devido a essas fontes serem limitadas, é imprescindível a busca por fontes alternativas de energia. Dentro deste contexto, os biocombustíveis, por exemplo, o biodiesel, representa uma alternativa renovável aos combustíveis fósseis. Na produção do biodiesel, o glicerol é o principal subproduto, aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido. Neste sentido, é crescente o interesse tanto na purificação quanto no reaproveitamento direto, sem tratamento, que, certamente viabilizará o processo de produção do biodiesel, tornando-o competitivo no mercado dos biocombustíveis (Rivaldi et al. 2007).

3.1.1 Estudos do aproveitamento do glicerol

As propriedades físico-químicas do glicerol como, por exemplo, ser um líquido oleoso e viscoso, incolor, sabor adocicado, grande solubilidade em água e álcool, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos faz com que o glicerol seja empregado em diversos tipos de indústrias (LOPEZ, et al 1990). No que se refere às indústrias de alimentos, o glicerol é um aditivo alimentar, muito utilizado como umectante na fabricação de balas, refrigerantes e doces. Também, outras propriedades do glicerol, como, estabilizante, antioxidante e

emulsificante apontam para sua grande utilização pelas indústrias alimentícias (SANTOS, 2009).

Em produtos farmacêuticos, devido à sua alta viscosidade é utilizado em xaropes, pomadas, composições de cápsulas, antibióticos entre outros e, em indústrias de cosméticos é aplicado como emoliente e umectante em cremes hidratantes, pastas de dente, desodorantes e maquiagens.

Além das aplicações citadas, o glicerol é ainda empregado para produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade e também como lubrificante na indústria têxtil (MORRINSON, 1994).

Dentre os estudos do glicerol, duas pesquisas se destacam: uma, a produção de etanol e a outra a produção de propeno (MILLI et al., 2011). A obtenção do etanol a partir do glicerol surgiu após uma análise da produção de biodiesel. No processo de produção do biodiesel é necessário à adição de um álcool (etanol ou metanol) para dissolver o catalisador (KOH ou NaOH). Entretanto, quando o etanol é utilizado no processo, pode se obter um ciclo que relaciona o biodiesel e o glicerol. A Figura 3 mostra este ciclo, no qual se inicia com a transesterificação de óleos e gorduras, produzindo biodiesel e glicerol, e finaliza com a fermentação do glicerol produzindo o etanol que é novamente usado na produção de uma nova remessa de biodiesel (MILLI et al., 2011).

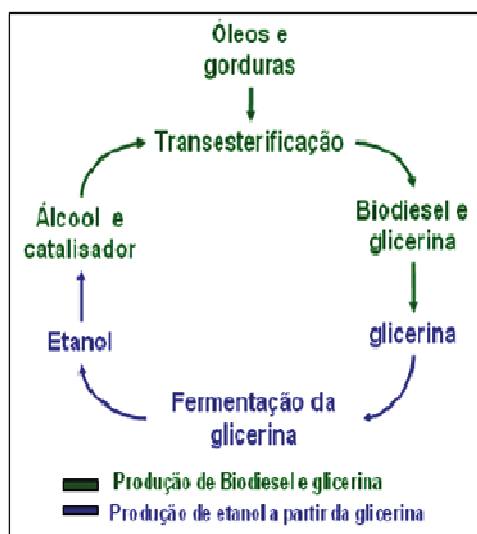


Figura 3 - Produção de etanol a partir do glicerol, gerando um ciclo. Fonte: (Adaptado de MILLI, et al. 2011).

Alguns fatores são importantes em relação à produção do etanol a partir do glicerol. De acordo com Milli et al. (2011) um aspecto seria a redução da dependência da cana de açúcar, no Brasil para esta produção. Gonçalves et al. (2008) dizem que é viável preparar derivados de glicerol com excelentes seletividades, usando um sistema formado por iodeto ou sulfato de metila, sob condições reacionais brandas (90 min, sob refluxo em banho de óleo), sendo uma opção para o aproveitamento do excesso de glicerol.

O propeno é um composto que dá origem a diversos novos compostos, como o propileno, que é um polímero que pode ser moldado apenas com seu aquecimento. Suas aplicações vão desde brinquedos, automóveis, eletrodomésticos, seringas descartáveis, fraldas, embalagens para alimentos e produtos de limpeza. (SALOMONS, 2003). Devido à grande aplicabilidade do propileno, estudos estão sendo realizados para se obter uma forma biodegradável deste composto. Uma das formas encontradas foi a partir do glicerol, pois esse diminui a dependência do petróleo como matéria-prima para a produção de polipropileno e plásticos (Revista Química e Derivados, 2009).

Uma das formas mais comuns de obtenção do propeno é através da reação de hidrogenólise do glicerol. Desta maneira, ele é produzido a partir da nafta petroquímica, pelo processo de craqueamento a vapor. O glicerol também pode ser transformado em propeno utilizando-se catalisadores específicos na reação de hidrogenólise, sendo, a conversão completa e o propeno é formado com seletividade de aproximadamente 90% (OLIVEIRA, 2004).

Além dos estudos da obtenção do etanol e do propeno a partir do glicerol, muitos outros produtos podem ser obtidos do mesmo, como os éteres, a acroleína, os acetais, gás de síntese e o glicerol pode também ser usado em células a combustível.

O processo de eterificação do glicerol produz compostos menos viscosos e com maior volatilidade. Isto faz com que os éteres do glicerol formados tenham inúmeras aplicações, principalmente como aditivos para a gasolina e diesel quando misturados ao biodiesel (MOTA, 2009).

A acroleína pode ser obtida da desidratação do glicerol sendo empregada na produção do ácido acrílico. Este ácido é um monômero utilizado na produção de

polímeros extremamente absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros (MOTA, 2009).

Acetais são substâncias obtidas da reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, sob a ação de catalisadores ácidos. Derivados do glicerol e possui várias aplicações como, uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso na área médica (DUBOIS, 2008; PIASECKI et al., 1997; CLIMENT et al., 2002).

A partir da fermentação do glicerol também pode ser obtido o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂), usando catalisadores de Pt suportada em óxido de Cério e Zircônia (CeO₂ /ZrO₂) (MOTA, 2009). As altas conversões são obtidas em temperaturas na ordem de 350°C, apesar da reação ser endotérmica por 83kcal/mol. Inúmeras são as aplicações industriais que utilizam o gás de síntese. Entre elas, está a síntese do metanol, que pode ser utilizado novamente em processos de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Outra aplicação é na reação de deslocamento, utilizada para gerar hidrogênio para uso em células de combustíveis, na síntese da amônia e no processo de “Fischer-Tropsch”, para a produção de hidrocarbonetos, sobretudo na faixa do óleo diesel.

A utilização do glicerol em células de combustível é uma tecnologia inovadora. Através da oxidação catalítica das hidroxilas o glicerol pode ser convertido em energia de baixo custo e em larga escala, podendo ser uma alternativa bastante promissora (GONÇALVES et al., 2009).

3.1.2 Problemas e custos do resíduo

A produção de biodiesel tem sido impulsionada por muitos incentivos governamentais. Hoje, no Brasil, a indústria de biodiesel gera anualmente 230 milhões de litros do produto, o equivalente a 10% de todo o biodiesel processado. Como o glicerol, é o principal co-produto da fabricação de biodiesel, existe hoje, uma grande preocupação quanto ao seu excedente, associado à baixa demanda e baixo custo.

Existe uma previsão de que em todo o mundo a produção de glicerol alcançará 1,2 milhões de toneladas por volta de 2012, devido ao aumento da produção de biodiesel (ZHOU, et al. 2008). No Brasil, espera-se já para o ano de 2013 um volume

de glicerol de aproximadamente 488 milhões de toneladas. Entretanto, grande parte desse material sai do processo industrial com elevado grau de impureza o que inviabiliza sua utilização para os principais mercados consumidores como, as indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos (RIVALDI et al. 2007; COSTA, 2009). Este cenário é agravante, pois, a maioria das plantas industriais de biodiesel no Brasil não valoriza efetivamente o glicerol e, poucas são as que apresentam planos futuros para sua utilização como fonte de energia.

3.2 BENEFÍCIOS AMBIENTAIS E SOCIAIS

3.2.1 Benefícios ambientais

A produção e o consumo de combustíveis fósseis têm um impacto na qualidade do meio ambiente, que resulta em mudanças climáticas, derramamento de óleo, geração de resíduos tóxicos e a poluição do ar. Sabe-se que, os combustíveis consumidos por automóveis, caminhões e pelo setor de transporte são os maiores responsáveis pela emissão do monóxido de carbono, dos óxidos de nitrogênio, dos gases orgânicos, dos materiais particulados e de dióxido de enxofre (LIMA, 2004).

A utilização do biodiesel pode contribuir para a atenuação desses problemas. No Brasil estudo realizado pelo Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas – LADETEL da Universidade de São Paulo mostra que a substituição do óleo diesel pelo biodiesel, resulta na redução de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxidos de nitrogênio (NO_x). Além disso, o biodiesel permite o ciclo fechado do carbono, no qual o CO_2 é absorvido durante o crescimento da planta e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (LIMA, 2004).

3.2.2 Benefícios sociais

A diversificação e o grande mercado energético brasileiro e mundial poderão dar sustentação a um imenso programa de geração de renda e emprego a partir da produção de biodiesel.

Alguns estudos desenvolvidos pelos Ministérios do Desenvolvimento Agrário, da Agricultura, da Pecuária e Abastecimento, da Integração Nacional e das Cidades, apontam para um aumento expressivo da geração de emprego tanto no campo como nas cidades com a substituição do óleo diesel por biodiesel (LIMA, 2004). Se for considerado um sistema de produção familiar, com geração de um emprego a cada dez hectares, conclui-se que serão criados 154 mil empregos diretos com a adoção do B10 (mistura com 10% de biodiesel e 90% de diesel) em 2014, total que chegará a 531 mil empregos em 2020, com o B20. Se, adicionalmente, forem levados em conta os empregos indiretos gerados ao longo da cadeia, esse valor ultrapassa os 6 milhões de postos de trabalho.

Com relação à circulação monetária, haverá um potencial de R\$ 28 bilhões com investimentos e R\$ 23,6 bilhões com a venda de óleo até 2020, distribuídos em todo território nacional, principalmente em regiões menos desenvolvidas atualmente.

4 EMISSÕES DA QUEIMA DO GLICEROL E EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, é analisada a eficiência ecológica resultante da combustão da glicerina, subproduto da produção do biodiesel, considerando as concentrações separadas dos gases emitidos (CO_2 , SO_2 , NO_x , MP).

4.2 O DIÓXIDO DE CARBONO EQUIVALENTE

O dióxido de carbono equivalente $(\text{CO}_2)_e$, é um fator de concentração de poluentes empírico e foi definido por Cardu e Baica (1999). Para o cálculo deste coeficiente, o valor máximo permitido de concentração de CO_2 é dividido pelos correspondentes padrões de qualidade de ar para o NO_x , SO_2 e MP (material particulado) em 1 hora. A expressão para determinar o $(\text{CO}_2)_e$ é a seguinte:

$$(\text{CO}_2)_e = (\text{CO}_2) + 80(\text{SO}_2) + 50(\text{NO}_x) + 67(\text{MP}) \quad (1)$$

As unidades dos componentes químicos na equação 1 são em kg por kg de combustível. Nesta mesma equação o dióxido de enxofre equivalente, $(\text{SO}_2)_e = 80 (\text{SO}_2)$, o óxido de nitrogênio equivalente $(\text{NO}_x)_e = 50 (\text{NO}_x)$ e o material particulado equivalente $(\text{MP})_e = 67 (\text{MP})$. O melhor combustível do ponto de vista ecológico é aquele que apresenta a mínima quantidade de $(\text{CO}_2)_e$ (dióxido de carbono equivalente) originado a partir de sua queima (CORONADO, 2010) poluente (π_g) de acordo com a seguinte expressão:

$$\pi_g = \frac{(CO_2)_e}{Q_i} \quad (2)$$

Sendo $(CO_2)_e$ em kg/kg (kg por kg de combustível), Q_i em MJ/kg é o PCI (poder calorífico inferior) e (π_g) em kg/MJ é o indicador poluente.

4.3 EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

A eficiência ecológica “ ε ” é definida como um indicador que permite avaliar o desempenho de uma planta de energia termoelétrica, em relação à emissão de poluentes, pela comparação de emissões de poluentes (emissões de CO_2 equivalente), para uma qualidade de ar padrão. A Eficiência de Conversão é também considerada um fator determinante para emissões específicas; ela é expressa por uma fração.

O parâmetro de eficiência ecológica (ε) foi proposto pelos pesquisadores Cardu e Baica (1999) para ciclos de vapor usando carvão e foi ampliado por Salomon (2003) para plantas com ciclo combinado que usam gás natural, motores de combustão interna e ciclos avançados usando biomassa como combustível. Também, incorporou os efeitos das emissões de materiais particulados. De acordo com Coronado et al. (2009) a eficiência ecológica avalia o impacto ambiental causado pelas emissões dos MCI (motores de combustão Interna), considerando a combustão de 1 kg de combustível e não a quantidade de gases liberados na geração de uma unidade de potência. A equação 3 pode ser usada para a determinação da eficiência ecológica (CARDU; BAICA, 1999).

$$\varepsilon = \left[\frac{0,204n}{\eta + \Pi_g} \ln(135 - \Pi_g) \right]^{0,5} \quad (3)$$

Os aspectos que definem a unidade de impactos ambientais são: composição do combustível, tecnologia de combustão, indicador de poluição e eficiência

termodinâmica. “ ε ” é diretamente proporcional à eficiência termodinâmica (η), inversamente proporcional ao Π_g , o valor indicador poluente ϵ , também alterna valores entre 0 e 1, similar à eficiência termoelétrica. A situação é considerada como ecologicamente insatisfatória quando $\epsilon = 0$ ($\Pi_g = 135$) para qualquer valor de η ; entretanto, quando $\epsilon = 1$ ($\Pi_g = 0$) para qualquer valor de η indica uma situação padrão de eficiência energética. Para melhor entendimento deste parâmetro, de acordo com a classificação de combustíveis sobre dois combustíveis virtuais (hidrogênio e enxofre), hidrogênio puro poderá ter 0% de impacto no meio ambiente (se considerar que todo hidrogênio reage com H_2O , ignorando a possibilidade de formação de NO_x , enquanto o enxofre causaria 100% de impacto; ver detalhes na Tabela 4.

Tabela 4 - Características de combustíveis virtuais. (Adaptado de VILELA; SILVEIRA, 2007).

Combustível	S %	CO ₂ (kg/kg combustível)	Q _i (MJ/kg)	π_g	ϵ
Hidrogênio	-	0	10742	0	1
Enxofre	100	1400	10450	134	0

A metodologia de Cardu e Baica (1999), para cálculo de eficiência ecológica usa como base a combustão do glicerol e a eficiência térmica de um queimador industrial. Estes resultados serão comparados com outros combustíveis tradicionais. Cardu e Baica (1999) propõem uma equação que satisfaça a proporcionalidade da eficiência do ciclo e a proporcionalidade inversa do indicador de poluição Π_g em relação à eficiência ecológica. Desse modo, a expressão para o cálculo da eficiência ecológica pode ser dada por:

$$\varepsilon = \left[c \cdot \frac{\eta}{\eta + \Pi_g} \cdot \ln(K - \Pi_g) \right]^Z \quad (4)$$

Para avaliar as constantes c , K e Z as seguintes condições se aplicam:

1- A combustão do hidrogênio como um combustível ideal (emissão 0), eficiência ecológica $\epsilon = 1$ para qualquer valor de η .

2- Combustão do enxofre como um alto poluente, eficiência ecológica $\epsilon = 0$ para qualquer valor de η .

3- Para a combustão do glicerol metilado ($\Pi_g = 0,141$) os valores de eficiência ecológica estão entre $\epsilon = 0,3$ a $0,5$ para uma eficiência de um queimador entre 50% e 70% , respectivamente. Estes detalhes podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5 - Substâncias e eficiência ecológica (Adaptado de CORONADO, 2010)

Combustível	S%	CO ₂ (kg/kg combustível)	Q _i (MJ/kg)	Π_g (kg/MJ)	ϵ
Hidrogênio	-	0	10,742	0	1
Enxofre	100	1400	10,45	134	0

Uma nova equação foi proposta por Coronado (2010) segundo a mesma metodologia de Cardu e Baica (1999).

$$\epsilon = \left[0,3433 \cdot \frac{\eta}{\eta + \Pi_g} \cdot \ln(18,4 - \Pi_g) \right]^{4.3} \quad (5)$$

4.4 METODOLOGIA

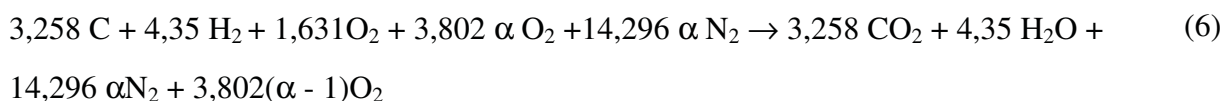
Os valores de eficiência ecológica de queimadores industriais em uma planta de biodiesel, para glicerol puro (USP), glicerol demetilado, glicerol metilado, Diesel, gás natural, Biodiesel (B20), e as características destes combustíveis, são examinados em seguida.

4.4.1 Glicerol

Glicerol é o maior componente dos triglicerídeos, é encontrado em gorduras animais, óleos vegetais ou na indústria petroquímica. Glicerol é derivado da produção de sabão ou da produção de biodiesel (AYRES et al., 1999) e tem sido conhecido desde 2800 A.C quando ele foi isolado pelo calor da gordura na presença de cinzas para produzir sabão. Em 1811, o químico francês ME Chevreul chamou a glicerina de um líquido, definindo a fórmula química de ácido de gorduras e a fórmula de glicerina em óleos vegetais e gorduras animais. Este trabalho foi patenteado e é conhecido como o primeiro método industrial para sabão de glicerina com material adicionado da reação de ácidos com cal e álcalis (3). A fórmula química para o glicerol é $C_3H_8O_3$ e a massa específica é de 1261 kg/m^3 (CARRARETTO, et al., 2004; CORONADO, 2010).

4.4.2 Glicerol USP

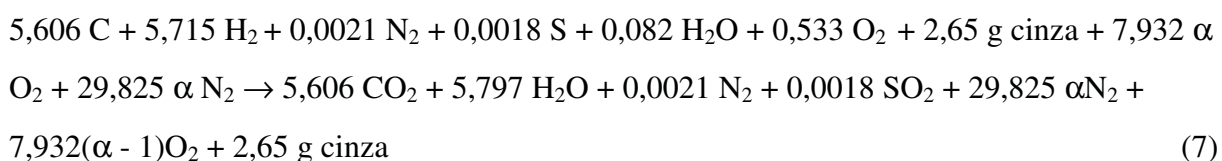
A composição do glicerol USP (glicerol puro) é: C (%) 39.1, H (%) 8.7 e O (%) 52.2. Sua massa específica é de 1261 kg/m^3 , a sua massa molecular é de aproximadamente 92 g/mol e o poder calorífico é de 14 MJ/kg (BOHON et al., 2011). A reação de combustão para excesso de ar normalizado é a seguinte:



Adotando-se um queimador glicerol USP com 100% de excesso de ar, após o balanço estequiométrico, a porcentagem em massa de cada composto para esta reação é: 12,533% CO_2 , 6,845% H_2O , 69,986% N_2 e 10,636% O_2 . (CORONADO, 2010).

4.4.3 Glicerol demetilado

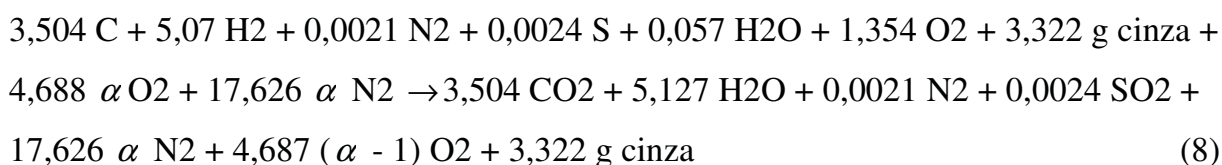
A composição química é: C (%) 67,27, H (%) 11,43, N (%) 0,06, S (%) 0,06, H₂O (%) 1,47, O (%) 17,06 e cinza (%) 2,65. A massa específica é aproximadamente de 1200 kg/m³, a massa molecular é aproximadamente 83 g/mol e o valor do poder calorífico é de 18,6 MJ/kg (BOHON et al., 2011). A reação de combustão para excesso de ar α normalizado é:



Adotando um queimador com demetilato de glicerol com 100% de excesso de ar, após o balanço este quiométrico, a porcentagem em massa de cada composto é: 10,831% CO₂, 4,582% H₂O, 73,34% N₂, 0,005% SO₂, 11,146% O₂ e 0,096% cinza. (CORONADO, 2010).

4.4.4 Glicerol metilado

A sua composição química é: C (%) 42,05, H (%) 10,14, N (%) 0,06, S (%) 0,078, H₂O (%) 1,03, O (%) 43,32 e cinzas (%) 3,322. A sua massa específica é de aproximadamente 1143 kg/m³, a sua massa molecular é 70 g/mol e o valor do poder calorífico inferior é de 19,8 MJ/kg (BOHON et al., 2011) A reação de combustão para excesso de ar α normalizado é:

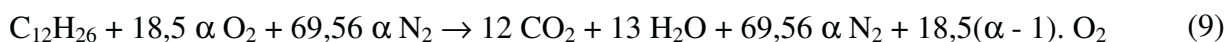


Adotando o queimador com metilado de glicerol com 100% de excesso de ar, depois do balanço estequiométrico, uma porcentagem em massa de cada composto para esta reação é: 11,123% CO₂, 6,658% H₂O, 71,216% N₂, 0,011% SO₂, 10,823% O₂ e 0,168% cinzas (CORONADO, 2010).

4.5- DIESEL

Comparando o teor de enxofre do diesel Americano e o Europeu, o óleo diesel brasileiro mostra um alto nível de enxofre (STELMACHOWSKI, 2011). Desde Janeiro de 1998, o diesel nacional tem 0,5% de teor de enxofre. Quando o diesel é usado, os principais poluentes são dióxidos de carbono, óxidos de enxofre e material particulado.

A tradicional fórmula química para o diesel é C₁₂H₂₆. A sua massa específica é aproximadamente 860 kg/m³, a massa molecular é aproximadamente 170 g/mol e o poder calorífico inferior é de 42 MJ/kg (ANP, 2012). A reação de combustão para excesso de ar α normalizado é:



Adotando diesel queimando com 100% de excesso de ar, depois do balanço estequiométrico, a porcentagem em massa de cada composto para esta reação é:

10,058% CO₂, 4,458% H₂O, 74,206% N₂ e 11,278% O₂ como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagem em massa dos produtos da combustão (CORONADO et al, 2009).

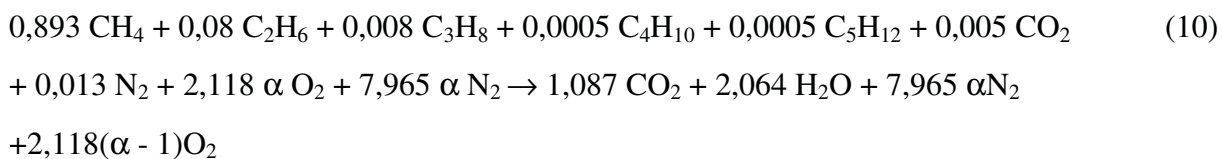
Produtos	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Diesel	Gás	Biodiesel
(%)	USP	Demetilado	Metilado		Natural	
CO ₂	12,533	10,831	11,123	10,058	11,123	10,651
H ₂ O	6,845	4,582	6,658	4,458	6,658	4,358
N ₂	69,986	73,34	71,216	74,206	71,216	73,778
O ₂	10,636	11,146	10,823	11,278	10,823	11,212
SO ₂	-	0,005	0,011	-	0,011	-
Cinzas	-	0,096	0,168	-	0,168	-

Por outro lado, para esta reação de combustão, o resultado é: 528 g de CO₂ para uma massa molecular de 170g. Levando em conta a massa específica do diesel, o resultado é: 538 ton de CO₂ para 196,76 m³ de óleo diesel ou 2,683 ton de CO₂ / m³ de óleo diesel, (CORONADO et al., 2009).

4.6 GÁS NATURAL

De acordo com a COMGÁS (Companhia de Gás do Estado de São Paulo), a composição volumétrica do gás natural pode ser a seguinte: CH₄ (metano): 89,3%; C₂H₆ (etano): 8%; C₃H₈ (propano): 0,8%; C₄H₁₀ e C₅H₁₂ (butano e pentano): 0,05%; CO₂ (dióxido de carbono): 0,5% e N₂ (nitrogênio): 1,3%.

O gás natural, em condições normais de temperatura e pressão tem uma massa específica de 790 g/Nm³. O total de enxofre em N/m³ no Gás Natural é de 20 mg, que corresponde a 0,0028% de massa de combustível (VILELA; SILVEIRA, 2007); CARVALHO; LACAVA, 2003). A massa molecular é aproximadamente 17,7 g/mol e a poder calorífico inferior é de 54 MJ/kg (ANP, 2012). A reação de combustão para excesso de ar α normalizado é:



Adotando o Gás Natural queimando com 100% de excesso de ar, depois do balanço estequiométrico, a porcentagem em massa de cada composto resultante para esta reação é: 11,123% CO₂, 6,658% H₂O, 71,216% N₂, 0,011% SO₂, 10,823% O₂ e 0,168% cinza de acordo com a Tabela 6.

4.7 BIODIESEL (METIL ÉSTER)

Quimicamente o biodiesel é composto de monoalquil éster de cadeia longa, e ácidos graxos, derivados de matérias prima renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Ele é produzido pela transesterificação em óleo e/ou gorduras reagem com um álcool monohídrico na presença de um catalisador. Biodiesel é usado em motores ignição por compressão (motores diesel). Em geral, biodiesel tem as mesmas ou similares propriedades que o diesel convencional e pode ser misturado em qualquer porcentagem com diesel.

O biodiesel apresenta um poder calorífico similar ao diesel convencional (37,42MJ/kg) (BARNWAL, 2005), ao invés de 42,3 MJ/kg. A viscosidade cinemática, em geral, varia entre 3 e 6 mm²/s; este parâmetro difere pouco dos valores correspondentes para o diesel. A massa específica é aproximadamente 880 kg/m³ a 15°C e o ponto de fulgor é 164°C (VAN GERPEN, 2005), que é maior do que os valores do diesel, cujo ponto de fulgor é 76°C. O ponto de fulgor faz com que o biodiesel seja seguro de manipular e transportar. O biodiesel tem um número de cetano menor do que o diesel; ele tem um maior poder de lubrificação (CORONADO, 2010). Quando adicionado ao diesel em quantidades de 1-2%, pode converter combustíveis com propriedades de lubrificação, tais como diesel com baixo enxofre, em um combustível aceitável (VAN GERPEN, 2005).

O Biodiesel apresenta uma enorme variedade de vantagens. Hoje o biodiesel está se tornando um grande competidor no mercado de energia, que também deve considerar os benefícios ecológicos que ele representa. Biodiesel é composto de uma grande variedade de ácidos graxos.

A típica composição molecular do biodiesel é: $C_{19}H_{38}O_2$ (HASHIMOTO, 2008). A reação de combustão para excesso de ar α normalizado é:



Considerando a combustão do biodiesel com 100% de excesso de ar, a porcentagem em massa de cada composto para esta reação é: 10,651 % CO_2 , 4,358% H_2O , 73,778% N_2 e 11,212% O_2 (ver Tabela 6). Levando em conta a massa específica do óleo de palma de $0,88 \text{ ton/m}^3$, o resultado é: 836 ton de CO_2 por $338,64 \text{ m}^3$ de biodiesel, que significa 2,469 ton de CO_2 por m^3 de biodiesel (CORONADO, 2010).

4.8 - O CASO DO CARBONO NO GLICEROL E BIODIESEL

Combustíveis derivados da biomassa diminuem o carbono na atmosfera por duas maneiras diferentes: primeiro eles participam no ciclo biológico do carbono para a atmosfera (através da fotossíntese) segundo, eles substituem os combustíveis fósseis.

Os combustíveis fósseis emitem carbono que levaram milhões de anos para serem removidos da atmosfera. A combustão de combustíveis renováveis participa em um processo que permite o CO_2 ser rapidamente reciclado (SHEEHAN, 1998). O principal uso dos bio-combustíveis (glicerol e biodiesel) é diminuir as emissões dos gases poluentes da atmosfera principalmente emissões de CO_2 , com a finalidade de atender as normas do Protocolo de Kyoto.

Em 1998 o estudo do ciclo da vida do biodiesel (SHEEHAN, 1998), realizado pelo Departamento de Agricultura Americano concluiu que o biodiesel diminui as emissões de CO_2 em 78% comparado ao diesel mineral. Isto é devido ao ciclo fechado do carbono. Desse modo, considerando este aspecto, no caso do uso do B100 (biodiesel puro), o resultado é: 0,578 ton CO_2 por m^3 de biodiesel (Coronado, 2010).

Por outro lado, o glicerol, como o biodiesel, é um biocombustível de mesmo óleo vegetal que serve como material para a produção de biodiesel. Portanto, será aplicada para a mesma redução do CO₂ (78%) no caso de queima do glicerol. Desta maneira, 0,39ton de CO₂/m³ de glicerol (CORONADO, 2010).

4.9 - CÁLCULO DA EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

Os fatores de emissão usados para este estudo são apresentados na Tabela 7 (CORONADO, 2010). A Tabela 7 mostra uma comparação entre os combustíveis analisados glicerol USP, demetilado de glicerol, metilado de glicerol, diesel, gás natural e Biodiesel (B20), para um queimador industrial. A Figura 4 apresenta os valores de eficiência ecológica calculados; usando as equações (1), (2) e (5); para os combustíveis analisados, e finalmente a Figura 5 apresenta os valores de Eficiência Ecológica em função da eficiência do queimador.

Observando a Tabela 7 e a Figura 4, nota-se que os combustíveis com as melhores eficiências ecológicas são o glicerol USP, seguido do gás natural e da mistura B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel). Dentre os três combustíveis observados, o que possui a melhor eficiência ecológica é o glicerol USP.

Tabela 7 - Fatores de emissão e eficiência ecológica.

Emissão de Poluentes kg/kg de combustível	USP Glicerol	Demetilado de Glicerol	Metilado de Glicerol	Diesel	Gás Natural	B20
PCI (MJ/kg)	14	18,6	19,8	42.7074	54,271	41.64992
CO _{2e}	0,308938	2.234609	2,809047	4.052271	2.856369	3.151772
Indicador Poluente Π_g	0,022067	0,12014	0,141871	0,094885	0,052632	0,075673
MM	92.0776	82.86984	70.16238	170	17.689	-
NO _x	5,79105	6,09584	6,38776	0,002777778	0,002874555	0,002916684
SO ₂	0	0,001448054	0,002223414	0,009861111	2,532265	0
CO ₂	0,308951	0,3432612	0,4054309	3,1058824	2,7038272	2.3641914
Total (kg/kg de comb.)	0,3089351	0,3712093	0,4408744	3,1187990	2,7068284	2.3641914
Efic. ecológica	0,887948	0,542601	0,488992	0,612835	0,757088	0,67382

* Eficiência da caldeira = (65%)

Na Figura 4 se apresenta os valores de eficiência ecológica calculados; usando as equações (1), (2) e (5); para os combustíveis analisados e finalmente a Figura 5 apresenta os valores de Eficiência Ecológica em função da eficiência do queimador.

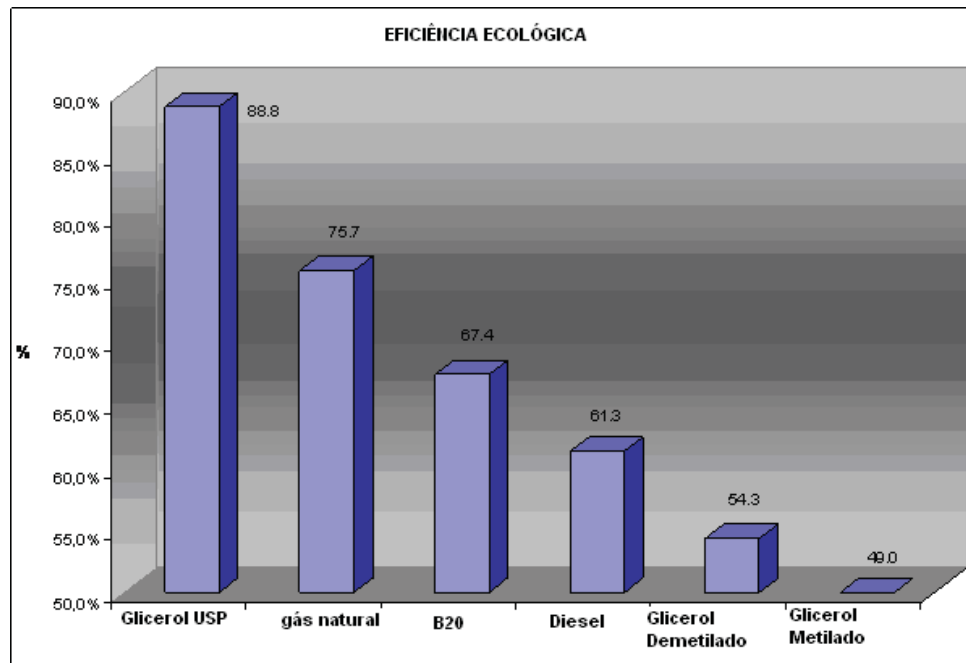


Figura 4 - Eficiência ecológica do Glicerol USP, gás natural, B20, diesel, Glicerol demetilado e Glicerol Metilado. (Adaptado de CORONADO et al., 2009).

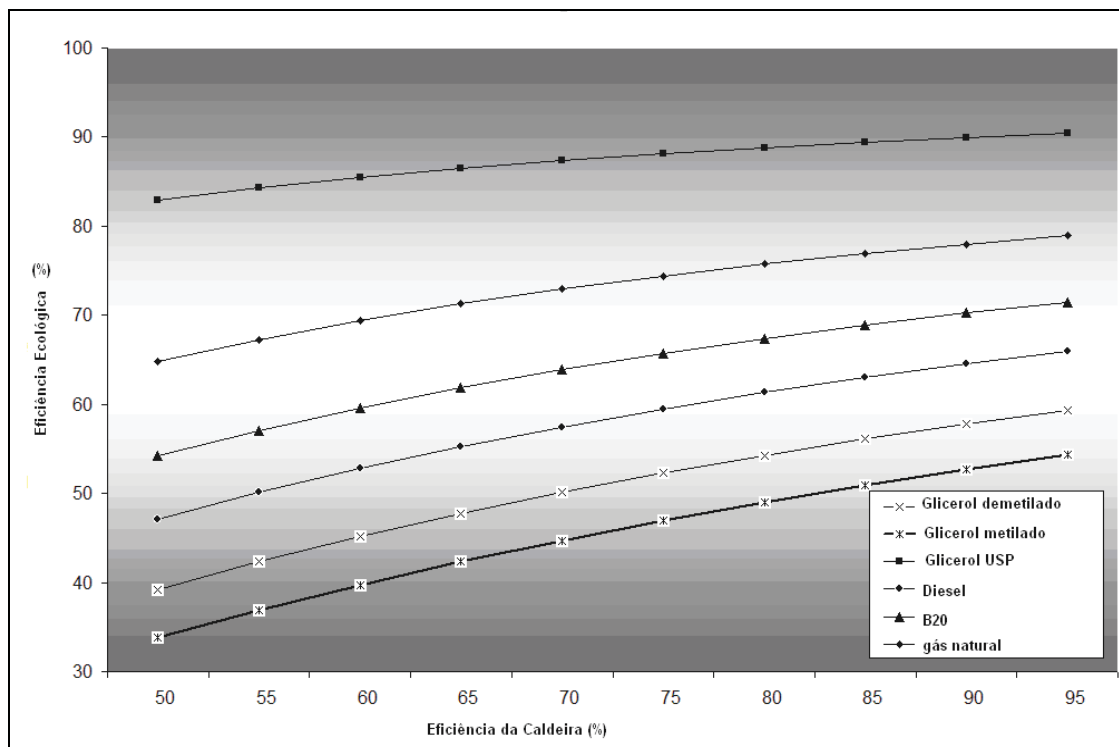


Figura 5 - Variação da Eficiência Ecológica em função da eficiência da Caldeira. (CORONADO et al., 2009).

5 AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DA QUEIMA DE GLICEROL EM PLANTAS DE BIODIESEL - ESTUDO DE CASO

5.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELO MÉTODO BIOSSÔNICO

O presente estudo utilizou o processo bioossônico para produzir biodiesel em uma planta como mostrado na Figura 6. Esta planta é localizada na cidade de Caxambu no estado de Minas Gerais. A escolha por esse processo de produção foi devido às vantagens provenientes da bomba bioossônica, como por exemplo: reação química mais rápida e menor viscosidade do produto final.



Figura 6 - Planta bioossônica (Adaptado de CHEMIGAL Repr. Comerciais e Consultoria Ltda).

Para a produção desse biodiesel foi utilizado óleo de soja previamente caracterizado química e fisicamente. Utilizou-se álcool metílico em presença de hidróxido de potássio (KOH) para formar o catalisador metóxido de potássio. Foi utilizada uma relação molar para a reação com o óleo de soja e álcool de (4,4/1).

5.1.1 Descrição do processo

Inicialmente a matéria-prima é colocada em um tanque decantador por 1,5 h. Em seguida o óleo é filtrado como mostra a Figura 7.



Figura 7 - Tanque de filtragem de óleo (CHEMIGAL)

Após ser filtrado, o óleo é encaminhado para um tanque armazenador (1) figura 8 e posteriormente para o tanque de processamento (2) (Figura 8). A matéria-prima é colocada no reator com os seguintes parâmetros: óleo de soja: 100 kg; álcool metílico: 16 kg; biodiesel: 100 kg; biodiesel: 12,5 kg; álcool não reagido; 12,5 kg glicerol; catalisador: 0,5 kg; temperatura: 80°C; agitação baixa com o propósito de evitar a formação de emulsão. No tanque de processamento, é adicionado à mistura o metanol e o catalisador NaOH, mantendo-se uma temperatura de 80°C durante todo o processo de produção.

No processo de produção a mistura passa para a bomba biossônica Figura 9 que fundamentalmente é uma bomba que trabalha a uma pressão de 7 kgf/cm². Posteriormente toda a mistura é enviada para o terceiro tanque de decantação (3) Figura 8.



Figura 8 – Tanque de armazenamento (1), tanque de processamento (2) e tanque de decantação (3).



Figura 9 – Bomba biossônica.

No tanque de decantação (3) figura 8 o biodiesel é separado do glicerol. Ao deixar o tanque o biodiesel é transferido para uma centrífuga para que o restante de glicerol seja retirado. A seguir esse biodiesel com elevado grau de pureza passa por uma coluna trocadora de íons como mostra a Figura 10 e, finalmente é enviado para o tanque de armazenamento a fim de ser comercializado.



Figura 10 – Coluna Trocadora de Íons.

5.2 AVALIAÇÃO ENERGÉTICA

5.2.1 Composição do óleo vegetal e do biodiesel

Para a avaliação energética desta seção utilizou-se a metodologia proposta por Costa (2009) com as respectivas modificações para o respectivo caso de estudo. Nesta análise para o processo de produção do biodiesel, foi utilizado óleo de soja e uma massa molar de referência. A massa molar do óleo é calculada pela composição de ácidos graxos presentes no óleo de acordo com equação 11 (GONZALES, 2009).

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right) + M_{\text{CH}_2\text{-C-CH}_3} \quad (11)$$

Sendo x_i a fração molar de ácido graxo presente no óleo, M_i a massa molar de cada ácido graxo, N é o número de ácidos graxos e $M_{\text{CH}_2\text{-C-CH}_3}$, a massa molar desta estrutura. Como o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácido graxo sua massa molar é

calculada a partir da composição mássica dos ácidos graxos, presentes nesta mistura, equação 12.

$$M_{Biodiesel} = \left(\sum_{i=1}^N x_i M_i \right) + M_{CH_2} \quad (12)$$

Sendo x_i a fração molar do ácido graxo presente na mistura de éster metílico, M_i a massa de cada ácido graxo, N o número de ácido graxo e M_{CH_2} a massa molar desta parte da estrutura.

Para a análise das reações e operações unitárias presentes no processo de produção de biodiesel serão utilizados balanço de massa e balanço de energia.

5.2.2 Balanço de massa

Para o balanço de massa utilizou-se a 13.

$$\frac{dm_{v,c}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (13)$$

Em regime permanente pode-se escrever o balanço de massa com a equação 14.

$$\sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = 0 \quad (14)$$

Sendo:

$\dot{m}_e$: vazão mássica na entrada no volume de controle (kg/s)

$\dot{m}_s$: vazão mássica na saída do volume de controle (kg/s)

5.2.3 Balanço de energia

Utilizando a equação de balanço de energia tem-se a equação 15.

$$\frac{dE_{v.c}}{dt} = \dot{Q}_{v.c} - \dot{W}_{v.c} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(H_e + \frac{V_e^2}{2} + g \cdot Z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(H_s + \frac{V_s^2}{2} + g \cdot Z_s \right) \quad (15)$$

Em regime permanente tem-se a equação 16.

$$\dot{Q}_{v.c} - \dot{W}_{v.c} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(H_e + \frac{V_e^2}{2} + g \cdot Z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(H_s + \frac{V_s^2}{2} + g \cdot Z_s \right) = 0 \quad (16)$$

Sendo:

$\dot{Q}_{v.c}$: taxa de calor (W);

V_e : velocidade da vazão mássica nas entradas do volume de controle (m/s);

V_s : velocidade da vazão mássica nas saídas do volume de controle (m/s);

g : aceleração da gravidade (m/s^2);

$\dot{W}_{v.c}$: taxa de trabalho (W);

Z_e : Altura na linha de referência (m);

Z_s : cota da vazão mássica nas saídas do volume de controle em relação a uma linha de referência (m).

h_e : entalpia específica na entrada (J/kg);

h_s : entalpia específica na saída (J/kg).

Desprezando as variações de energia cinética e potencial em relação aos demais termos, a equação 16 pode ser reescrita como:

$$\dot{Q}_{v.c} - \dot{W}_{v.c} + \sum \dot{m}_e \cdot h_e + \sum \dot{m}_s \cdot h_s = 0 \quad (17)$$

A entalpia é calculada a partir da equação 18 (WYLEN; SONNTAG, 1976).

$$H = \Delta h_f^0 + \int C_p \cdot dT \quad (18)$$

Sendo:

Δh_f^0 : entalpia de formação da espécie em consideração (kJ/mol; kJ/kg);

C_p : calor específico médio da espécie em consideração (kJ/°C.mol; k J/°C.kg);

dT : diferença de temperatura da corrente (°C).

O princípio de Hess é utilizado para se calcular as entalpias de formação de compostos a partir das suas entalpias de combustão. No caso de reações de combustão é possível calcular a entalpia de formação de um composto, conhecendo-se as entalpias de formação dos produtos de combustão CO_2 e H_2O , considerando o balanço estequiométrico da reação (COSTA, 2009). No caso de uma reação de combustão o princípio de Hess pode ser representado pela equação 19.

$$\Delta H_c^0 = H_r^0 - H_p^0 \quad (19)$$

Sendo:

ΔH_c^0 : entalpia de combustão, também chamado poder calorífico do combustível. (kJ);

H_p^0 : entalpia dos produtos da reação de combustão (kJ/kg);

H_r^0 : entalpia dos reagentes da reação de combustão (kJ/kg).

Para determinar as demandas energéticas ideais, foi utilizada uma alimentação de 410 kg/h de óleo de soja (valor referente ao óleo vegetal de alimentação para o processo biossônico).

5.3 CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO

A entalpia de formação do óleo de soja e do biodiesel, são dados importantes para os cálculos do balanço de energia dos reatores no processo de produção do biodiesel. Aplicar-se-á a mesma metodologia de Costa (2009) e o princípio de Hess, com base na reação de combustão do óleo de soja e do biodiesel, com os valores das entalpias de combustão (KNOTHE, 1997; DEMIRBAS, 2008) e as entalpias de formação dos produtos da reação CO_2 e H_2O . Mediante a equação 19 e as respectivas reações de combustão, obtém-se as entalpias de combustão para o óleo de soja na equação 20 e para o biodiesel na equação 21.

A reação de combustão tanto do óleo de soja quanto do biodiesel foi considerada uma reação completa com a água no estado líquido como um dos produtos da reação. Portanto a entalpia de combustão poderá ser considerada para os cálculos como o poder calorífico superior (PCS).

$$\Delta H_{c\text{óleo}}^0 = \Delta H_{c\text{CO}_2}^0 \cdot \Delta H_{f\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{c\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot H_{f\text{H}_2\text{O}}^0 - (\Delta H_{c\text{óleo}}^0 \cdot \Delta H_{f\text{óleo}}^0 + \Delta H_{c\text{O}_2}^0 \cdot H_{f\text{O}_2}^0) \quad (20)$$

$$\Delta H_{c\text{Biodiesel}}^0 = \Delta H_{c\text{CO}_2}^0 \cdot H_{f\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{c\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot H_{f\text{H}_2\text{O}}^0 - (\Delta H_{c\text{óleo}}^0 \cdot \Delta H_{f\text{Biodiesel}}^0 + \Delta H_{c\text{O}_2}^0 \cdot H_{f\text{O}_2}^0) \quad (21)$$

Sendo:

ΔH_{ci}° : entalpia padrão de combustão da espécie i (kJ/mol);

ΔH_{fi}° : entalpia padrão de formação da espécie i (kJ/mol);

Δ_i : coeficiente estequiométrico da espécie i.

5.4 MÉTODO DE CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa é mostrado na equação 22 é usado como base para o cálculo da vazão mássica dos 410 kg/h de óleo de soja.

Levando em conta uma reação de transesterificação, serão usadas às seguintes condições: como catalisador o metóxido de sódio e excesso de metanol numa proporção molar de 4,4: 1 (metanol: óleo de soja) (COSTA, 2009).

A vazão mássica total de metanol Fig 11 que será utilizado no reator é calculada pela equação 22.

$$\dot{m}_{CH_3OH} = \frac{6 \cdot M_{CH_3OH} \cdot \dot{m}_{ÓLEO}}{M_{óleo}} \quad (22)$$

Sendo:

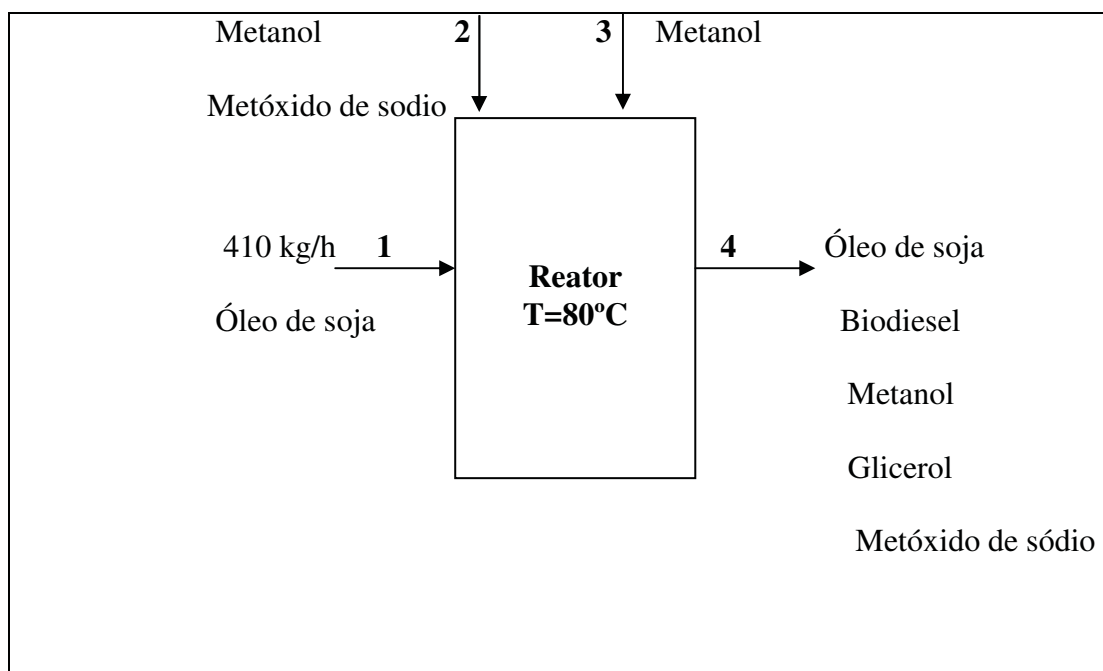
$\dot{m}_{CH_3OH}$: vazão mássica total de metanol (kg/h);

M_{CH_3OH} : massa molar de metanol (g/mol);

$M_{óleo}$: massa molar do óleo de soja (g/mol);

$\dot{m}_{óleo} = \dot{m}_1$: vazão mássica de óleo de soja (kg/h).

Figura 11 – Reator químico do processo. (Adaptado de COSTA, 2009).



Vazão em massa 2:

Tomando por base a Fig 11 verifica-se que o metóxido de sódio (Fluxo 2) corresponde a 1% no (Fluxo 1) e representa 10% em solução de metanol.

A vazão mássica do metóxido de sódio (NaOCH_3), no fluxo 2 é calculada pela equação 23.

$$\dot{m}_{\text{NaOCH}_3} = 0,01\dot{m}_1 \quad (23)$$

A vazão mássica do metanol (CH_3OH), no fluxo 2 representa 90% da corrente sendo calculada pela equação 24.

$$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,9\dot{m}_{2\text{NaOCH}_3}}{0,1} \quad (24)$$

Vazão em massa 3:

Já a vazão em massa é calculada pela diferença entre a vazão mássica total de metanol no reator e a vazão mássica de metanol no fluxo, equação 25.

$$\dot{m} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} - \dot{m}_{2\text{CH}_3\text{OH}} \quad (25)$$

Vazão em massa 4:

No caso da vazão mássica 4, a reação de transesterificação no reator de mistura tem conversão de 85% (TAPASVI, 2005). A vazão mássica do óleo que sai do reator, em 4, é calculada pela equação 26.

$$m_{4\acute{o}leo} = \dot{m}_1 - (0,85\dot{m}_1) \quad (26)$$

Na vazão em massa 4, a vazão mássica do biodiesel é calculada pela equação 27.

$$\dot{m}_{4biodiesel} = (0,85 \cdot \dot{m}_1) \left(\frac{3M_{biodiesel}}{M_{\acute{o}leo}} \right) \quad (27)$$

O metanol (CH_3OH), que não reagiu sai na vazão em massa 4 tem a vazão mássica calculada pela equação 28.

$$\dot{m}_{4CH_3OH} = (\dot{m}_{2CH_3OH} + \dot{m}_{3CH_3OH}) - \left(\frac{3 \cdot M_{CH_3OH}}{M_{\acute{o}leo}} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_1) \quad (28)$$

O glicerol, produto da reação de transesterificação no reator, tem a vazão mássica em 4, e é calculada pela equação 29.

$$\dot{m}_4 = \left(\frac{M_G}{M_{\acute{o}leo}} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_1) \quad (29)$$

A vazão mássica do catalisador metóxido de sódio ($NaOCH_3$), em 4 é a mesma em 2 como mostra a equação 30.

$$\dot{m}_{4NaOCH_3} = \dot{m}_{2NaOCH_3} \quad (30)$$

No reator biossônico considerado a reação ocorre à 80°C. O balanço de energia fornecerá a demanda térmica do reator, tendo em conta, os cálculos da entalpia das correntes materiais e as entalpias de formação. As entalpias de formação do metanol e do glicerol foram encontradas na literatura (FELDER, 2000; COSTA, 2009). O balanço é mostrado nas equações 31 e 32.

$$\dot{m}_1 \cdot h_1 + \dot{m}_2 \cdot h_2 + \dot{m}_3 \cdot h_3 + \dot{Q}_J = \dot{m}_4 \cdot h_4 \quad (31)$$

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{1\acute{o}leo} \cdot \{C_{p\acute{o}leo} \cdot (T_{1\acute{o}leo} - T_{ref.}) + \Delta h_{f\acute{o}leo}\} + \dot{m}_{2CH_3OH} \cdot \{C_{pCH_3OH} \cdot (T_2 - T_{ref.}) + \Delta h_{fCH_3OH}\} + \\ & \dot{m}_{3CH_3OH} \cdot \{C_{pCH_3OH} \cdot (T_3 - T_{ref.}) + \Delta h_{fCH_3OH}\} + \dot{Q} = \dot{m}_{4\acute{o}leo} \cdot \{C_{p\acute{o}leo} \cdot (T_4 - T_{ref.}) + \Delta h_{f\acute{o}leo}\} + \\ & \dot{m}_{4CH_3OH} \cdot \{C_{pCH_3OH} \cdot (T_4 - T_{ref.}) + \Delta h_{fCH_3OH}\} + \dot{m}_{4Glicerol} \cdot \{C_{pGlicerol} \cdot (T_4 - T_{ref.}) + \Delta h_{fGlicerol}\} + \\ & \dot{m}_{4Biodiesel} \cdot \{C_{pBiodiesel} \cdot (T_4 - T_{ref.}) + \Delta h_{fBiodiesel}\} \end{aligned} \quad (32)$$

A equação 32 mostra a fórmula do cálculo da demanda do reator para a planta estudada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo 6 mostra os resultados do aproveitamento do potencial energético do glicerol e, os resultados obtidos pela geração de energia a partir do glicerol foram comparados com a geração de energia providas de outros combustíveis tradicionais.

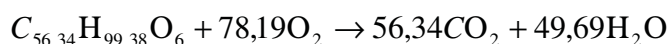
6.1 MASSA MOLECULAR DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL

Para os cálculos de balanço energético será utilizado um valor da massa molecular do óleo de soja de 871,46 g/gmol e um valor de massa molecular do biodiesel de 291,9 g/gmol (COSTA, 2009).

6.2 CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO

6.2.1 Óleo de soja

A reação de combustão do óleo de fritura pode ser representada por (COSTA, 2009).



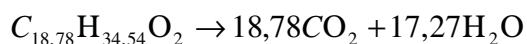
Aplicando a “Lei de Hess” e fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do óleo de soja de acordo com os dados de Demirbas (2008), $\Delta H^\circ_C = -39440 \text{ kJ/kg} = -34425,60 \text{ kJ/mol}$ tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_C &= 56,34\Delta H^\circ_{fCO_2} + 49,81\Delta H^\circ_{fH_2O} - (\Delta H^\circ_{f\text{óleo}} + 78,25\Delta H^\circ_{fO_2}) \\ -34425,60 &= 56,34 \cdot (-393,51) + 49,69 \cdot (-285,84) - (\Delta H^\circ_{f\text{óleo}} + 78,19O_2) \\ \Delta H^\circ_{f\text{óleo}} &= -1948,14 \text{ kJ/mol} = -2231,91 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Portanto, a entalpia de formação do óleo de soja é -2,23 MJ/kg

6.2.2 Biodiesel

A reação de combustão do biodiesel pode ser escrita como:



Aplicando a “Lei de Hess” e fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do biodiesel fornecido por Demirbas (2008), $H^\circ_C = -41280 \text{ kJ/kg} = -12066,14 \text{ kJ/mol}$, tem-se:

$$\begin{aligned}\Delta H_C^0 &= 18,78\Delta H_{fCO_2}^0 + 17,27\Delta H_{fH_2O}^0 - (\Delta H_{fBiodiesel}^0 + 26,42\Delta H_{fO_2}^0) \\ -12066,14 &= 18,78 \cdot (-393,51) + 17,27 \cdot (-285,84) - (\Delta H_{fO_2}^0) \\ \Delta H_{fBiodiesel}^0 &= -260,43 \text{ kJ/mol} = -890,98 \text{ kJ/kg}\end{aligned}$$

Portanto, a entalpia de formação do óleo de soja é -0,89 MJ/kg (COSTA, 2009).

6.3 BALANÇO DE ENERGIA

6.3.1 Reator

O balanço de energia do reator representado na Figura 11 será calculado com as equações e dados apresentados no item 5.4.

Os dados das entalpias e calor específico envolvidos no processo estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados para o balanço de energia (Adaptado de COSTA, 2009).

Substância	óleo de soja	metanol	glicerol	biodiesel	água
Calor específico ^a (kJ/kg °C)	1,917	2,55	2,32	1,917	4,186
entalpia de formação (kJ/kg)	-2231,91 ^b	-7447,72 ^c	-7230,97 ^c	-890,98 ^c	

^a calor específico (TAPASVI,2005);

^b entalpia de formação calculada com dados de Demirbas (2008);

^c entalpia de formação (FELDER,2000).

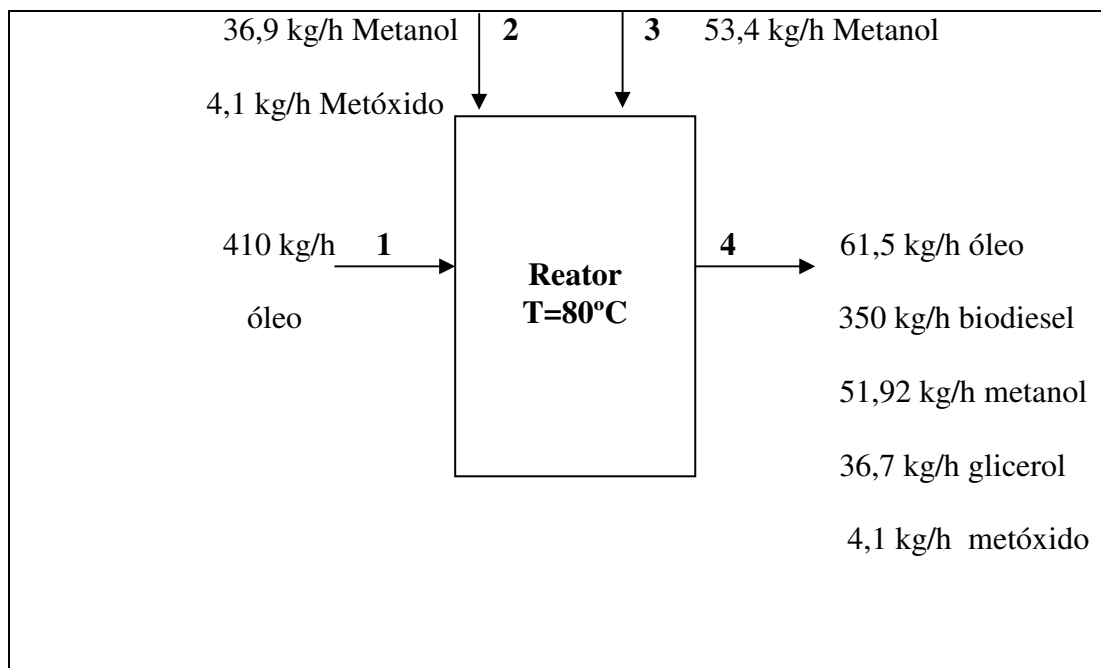
O balanço de energia do reator é calculado pela equação 32 com os dados da Tabela 8. Neste trabalho considera-se que as entalpias de mistura é zero. (COSTA, 2009).

A vazão de óleo de soja para produção de biodiesel na planta em estudo é 110 mil litros por mês, assim com a massa específica do óleo de soja 891 kg/m³ (CORONADO, 2010) a vazão mássica de óleo de soja para o processo será de:

$$110.000 \frac{l}{mês} = 3.700 \frac{l}{dia} = 460 \frac{l}{h} = 0,46 \frac{m^3}{h} 891 \frac{kg}{m^3} = 409,86 \frac{kg}{h}$$

No texto seguinte será utilizada a vazão em massa de óleo de soja como sendo 410 kg/h.

Figura 12: Reator químico e fluxos de processo. (Adaptado de COSTA, 2009)



Aplicando o balanço de energia para calcular a demanda térmica do reator (ver equação 32).

$$\begin{aligned}
 &410 \cdot 1,917 \cdot (25 - 25) + (-2231,91) + 36,9 \cdot 2,55 \cdot (25 - 25) + (-7447,72) \\
 &+ 53,4 \cdot 2,55 \cdot (25 - 25) + (-7447,72) + Q = 61,5 \cdot 1,917 \cdot (80 - 25) + (-2231,91) \\
 &+ 51,96 \cdot [2,55(80 - 25)] + (-7447,72) + 36,76 \cdot 2,32(80 - 25) + (-7230,97) \\
 &+ 350,3 \cdot 1,917 \cdot (80 - 25) - (-890,98) \\
 &- 915083,1 - 274820,87 - 397708,25 + Q = -130778,21 - 379696,14 - 261119,88
 \end{aligned}$$

Donde vem:

$$1.587.612,22 + Q = -1046736,61$$

Assim resulta para Q:

$$Q = \frac{540.876,61}{3600}$$

$$Q = 150,24 \text{ kJ / s}$$

Por outro lado, aplicando a equação 23 determina-se a vazão mássica de metanol:

$$\dot{m}_{\text{metanol}} = \frac{4,4 \cdot MM_{\text{metanol}} \cdot \dot{m}_1}{MM_{\text{Total}}} = \frac{4,4 \cdot 32,04 \cdot 410}{871,46} = 63,22 \text{ kg / h}$$

Usando a fórmula representativa do óleo de soja $C_{56,34}H_{99,38}O_6$ obtem-se a massa molecular total de 871,46g/mol.

$$\begin{aligned} \text{Fluxo 2: } N_{\text{aOCH}_3} : \dot{m}_{\text{NaOCH}_3} &= 0,01 \cdot \dot{m}_1 \\ &= 0,01 \cdot 410 \\ &= 4,1 \text{ kg / h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_3\text{OH}} : \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} &= \frac{0,9 \cdot m_{\text{NaOCH}_3}}{0,1} \\ &= \frac{0,9 \cdot 4,1}{0,1} \\ &= 36,9 \text{ kg / h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fluxo 3: } \dot{m}_{3\text{CH}_3\text{OH}} &= \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} - \dot{m}_{2\text{CH}_3\text{OH}} \\ &= 90,29 - 36,9 \\ &= 53,4 \text{ kg / h} \end{aligned}$$

Fluxo 4: O reator tem uma conversão de 85%. Óleo de soja remanescente:

$$\begin{aligned} \text{Fluxo 4: } \dot{m}_4 &= \dot{m}_1 - (0,85 \cdot \dot{m}_1) \\ &= 410 - (0,85 \cdot 410) \\ &= 61,5 \text{ kg / h} \end{aligned}$$

Biodiesel:

$$\begin{aligned} \dot{m}_4 &= \dot{m}_1 - (0,85 \cdot \dot{m}_1) \cdot \frac{3MM_{\text{biodiesel}}}{MM_{\text{óleo}}} \\ &= (0,85 \cdot 410) \cdot (0,85 \cdot 410) \cdot \frac{3 \cdot 292,3}{871,46} \end{aligned}$$

$$= 348,5 \cdot 1,006$$

$$= 350,6 \text{ kg} / h$$

$$\text{Metanol: } \dot{m}_4 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 - \frac{3MM_{CH_3OH} \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_1)}{MM_{Total}}$$

$$= 36,9 + 53,4 - \frac{3 \cdot 32,04}{871,46} \cdot (0,85 \cdot 410)$$

$$= 90,3 - 0,110 \cdot 348,5 = 51,96 \text{ kg} / h$$

$$\text{Metóxido: } \dot{m}_{2NaOCH_3} = \dot{m}_{4NaOCH_3} \quad \dot{m}_2 NaOCH_3 = \dot{m}_4 NaOCH_3$$

$$= 4,1 \text{ kg} / g$$

$$MM_{Biodiesel} = (0,11 \cdot 256,43 + 0,04 \cdot 284,48 + 0,23 \cdot 280,47 + 0,54 \cdot 280,47 + 0,08 \cdot 278,44) + 14,03$$

$$= 292,3 \text{ g} / mol$$

$$\text{Glicerol: } \dot{m}_4 = \left(\frac{MM_{glicerol}}{MM_{Total}} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_1)$$

$$= \frac{92,1 \cdot (0,85 \cdot 410)}{871,46}$$

$$= 36,83 \text{ kg} / h$$

6.3.2 Decantador

O balanço de massa do decantador pode ser realizado da seguinte maneira vista na Fig 13. Cabe ressaltar que o referido equipamento não tem demanda de calor, portanto um balanço de energia não é necessário.

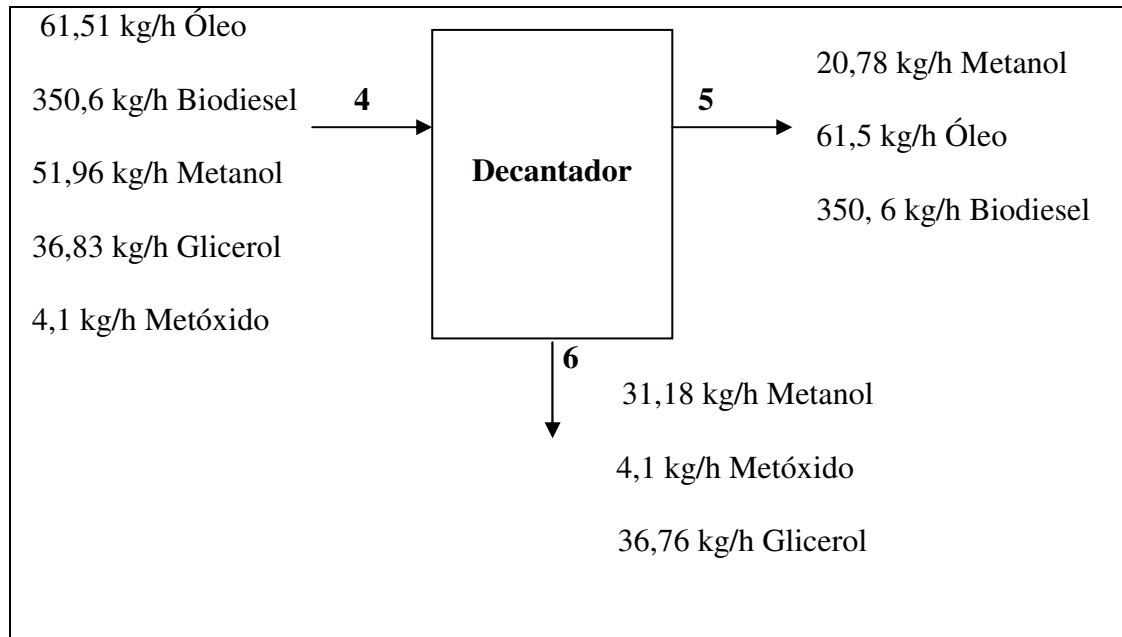


Figura13: Decantador (Adaptado de COSTA, 2009)

Fluxo 5: Contém 40% de Metanol + Glicerol + Metóxido

$$\begin{aligned}
 \text{Metanol: } \dot{m}_5 &= 0,4 \cdot \dot{m}_4 \\
 &= 0,4 \cdot 51,96 \\
 &= 20,78 \text{ kg} / h
 \end{aligned}$$

$$\text{Óleo: } \dot{m}_5 = \dot{m}_4 = 61,5 \text{ kg} / h$$

$$\text{Biodiesel: } \dot{m}_5 = \dot{m}_4 = 350,3 \text{ kg} / h$$

Fluxo 6: Contém 60% de Metanol + Glicerol + Metóxido

$$\begin{aligned}
 \text{Metanol: } \dot{m}_6 &= 0,6 \cdot \dot{m}_4 \\
 &= 0,6 \cdot 51,96 \\
 &= 31,18 \text{ kg} / h \text{ metanol}
 \end{aligned}$$

Metóxido: $\dot{m}_6 = \dot{m}_4$

$$\dot{m}_6 = 4,1 \text{ kg} / \text{h} \text{ Metóxido}$$

6.3.3 Potencial energético do glicerol

Sendo considerado que o glicerol pode ser utilizado como combustível alternativo para fornecer energia térmica no reator de transesterificação Fig 12. Neste estudo de caso, será considerado que todo o glicerol produzido na planta será utilizado em uma caldeira de pequeno porte que irá produzir vapor saturado suficiente para atender a demanda térmica do reator. Sendo assim, será necessário calcular a potência térmica do glicerol para comparar com a demanda térmica do reator. Se for insuficiente, será necessário utilizar um combustível suplementar (biodiesel) para atender a demanda térmica da planta.

Considerando uma eficiência térmica de uma caldeira flamotubular de pequeno porte como 65%, tem-se:

$$\eta_{Cald} = \frac{E_{Term}}{\dot{m}_{Glic} \cdot PCI_{Glic}}$$

$$0,65 = \frac{E_{Term}}{\left(36,76 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \right) \cdot 19800 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

Onde:

E_{term} : Potência térmica do glicerol (kJ/s)

PCI: poder calorífico inferior, 19800 kJ/kg (BOHON, 2011)

$\dot{m}_{GLIC}$: vazão mássica do glicerol (kg/h)

$$\text{Potencia térmica do glicerol} = E_{Term} = 131,42 \text{ kJ/s}$$

Por ser a potência térmica do glicerol inferior à requerida pelo reator (150,24 kJ/s), o mesmo não pode ser utilizado como combustível para aquecê-lo sem a utilização de outro combustível suplementar. Caso seja utilizado o glicerol, devemos trabalhar com uma caldeira aquatubular que trabalha com uma eficiência maior e pode suprir a demanda do reator.

6.4 CÁLCULO DO CUSTO DE GERAÇÃO DE VAPOR A PARTIR DO GLICEROL

6.4.1 Cálculo da vazão mássica do vapor

Levando em conta a geração de vapor saturado em caldeira de pequeno porte (10 bar) têm-se os seguintes dados:

- Entalpia específica da água de alimentação: $h_f = 83,96$ kJ/kg
- Entalpia específica do vapor gerado: $h_g = 2778,1$ kJ/kg
- Eficiência da Caldeira: $\eta_{Cald.} = 0,65$

$$\eta_{Cald} = \frac{m_{vapor} \cdot (h_g - h_f)}{m_{Glic} \cdot PCI_{Glic}}$$

$$0,65 = \frac{m_{vapor}(2778,1-83,96)}{\left(\frac{36,76}{3600}\right) \cdot 19800}$$

$$m_{vapor} = 175,60 \text{ kg / h de vapor}$$

6.4.2 Cálculo do custo de geração de vapor da unidade estudada

1 - Vazão mássica do vapor: 175,60 kg/h

2- Temperatura da água de alimentação: $T = 20^{\circ}\text{C}$

3 - Entalpia da água de alimentação: $h_f = 83,96 \text{ kJ/kg}$

4- Pressão de geração de vapor: 10 bar (para uma caldeira de pequeno porte)

5- Entalpia do vapor gerado: $h_g = 2778,1 \text{ kJ/kg}$

6- Calor entregue na água de alimentação: $175,60 (2778,1 - 83,96) = 473090,984 \text{ kJ/h}$

7- Eficiência da Caldeira: $\eta_{\text{cald}} = 0,65$

8 - Calor entregue pelo combustível: $727832,2831 \text{ kJ/h}$

9 - PCI do glicerol: 19800 kJ/kg (BOHON, 2011)

10 - Quantidade de combustível necessário: $36,759 \text{ kg/h}$

11- Custo do combustível (glicerol): custo real $0,3\text{R\$ / kg}$.(CHEMIGAL)

12- Custo do vapor gerado: $11,027 \text{ R\$ /h}$

6.4.3 Comparação com outros combustíveis

6.4.3.1 Glicerol

$$0,30 \cdot \frac{\text{reais}}{\text{kg}}$$

$$36,759 \text{ kg / h} \cdot 0,30 = 11,03 \frac{\text{reais}}{\text{h}}$$

6.4.3.2 Óleo Combustível

$$0,92 \cdot \frac{\text{reais}}{\text{kg}}$$

$$18,71 \text{kg} / h \cdot 0,92 = 17,21 \frac{\text{reais}}{h}$$

6.4.3.3 Gás Natural

$$1,25 \frac{\text{reais}}{\text{kg}}$$

$$15,19 \text{kg} / h \cdot 1,25 = 18,98 \frac{\text{reais}}{h}$$

6.4.3.4 Biodiesel

$$1,968 \frac{\text{reais}}{\text{kg}}$$

$$18,86 \text{kg} / h \cdot 1,968 = 37,12 \frac{\text{reais}}{h}$$

6.4.3.5 Diesel

$$1,90 \frac{\text{reais}}{\text{kg}}$$

$$16,97 \text{kg} / h \cdot 1,90 = 32,24 \frac{\text{reais}}{h}$$

A Figura 14 traz os valores do custo de produção do vapor (R\$/Ton) em relação aos combustíveis.

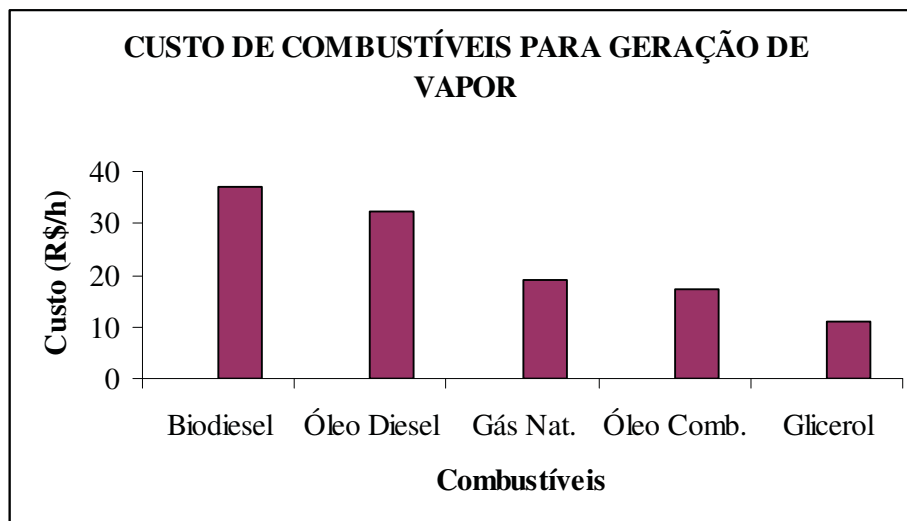


Figura 14- Comparação do custo dos combustíveis para geração de vapor.

Conforme mostra o gráfico 14, o glicerol possui o menor custo entre os combustíveis analisados e pode ser usado como um combustível suplementar na planta de produção. Além de ser um combustível barato, também não possui enxofre o que contribui para o meio ambiente.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

A vantagem dos combustíveis derivados da biomassa é que eles além de ter o carbono sequestrado na atmosfera através da fotossíntese, também substituem os combustíveis fósseis.

Quando comparadas às emissões de CO₂ do diesel e do glicerol, verifica-se que o glicerol diminui as emissões de CO₂ em 78% em relação às emissões do diesel, devido

ao ciclo fechado do carbono. Desta maneira, o principal objetivo do uso do glicerol e do biodiesel na combustão é permitir que o CO₂ seja rapidamente reciclado.

A análise da eficiência ecológica mostra que o glicerol metilado apresenta a melhor eficiência ecológica de todos os combustíveis analisados, entre eles, glicerol USP, gás natural, B20, Diesel, Biodiesel e glicerol demetilado. Estes valores estão de acordo com os resultados apontados por Coronado (2010).

Os resultados deste estudo sugerem que o glicerol pode ser capaz de gerar energia suficiente para suprir a demanda do reator sem a utilização de um combustível suplementar. Isto porque, comparadas às potências térmicas utilizadas pelo reator e gerada pelo glicerol, se trabalharmos com uma caldeira aquatubular, esta por ter uma eficiência térmica maior, o glicerol pode fornecer a demanda térmica do reator e desse modo ser utilizado como um combustível suplementar.

Em relação ao custo do glicerol quando comparado a outros combustíveis como, o óleo combustível, gás natural, Biodiesel, Diesel, o glicerol possui a melhor relação custo benefício. Portanto, pode ser viável sua utilização para geração de energia.

A contribuição deste trabalho é mostrar que no estudo de Eficiência Energética de uma planta de biodiesel, pode-se aproveitar um resíduo de produção para a geração de energia.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O glicerol Bx, deve ser testado em uma Câmara de Combustão e devem ser verificados todos os parâmetros relativos aos poluentes. As misturas devem ser variadas (tipos de combustíveis).

Deve ser avaliado também as quantidades de álcoois que podem ser reaproveitados do processo.

Estudo de produção de biodiesel formando glicerol a partir da gordura de esgoto, bem como a proposição de um outro tipo de caixas de esgoto doméstico.

Pesquisa do glicerol (em parceria com algum órgão ou empresa) para o desenvolvimento de um novo combustível para uso industrial e de transporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYRES R.U; AYRES W. Accounting for resources 2: the life cycle of materials. Cheltenham, UK and Lyne MA: Edward Elgar, 1999.

ANP-Agência Nacional do Petróleo, gás natural e Biocombustíveis (Oil, Natural gás and Biofuels National Agency) Disponível em: <http://www.anp.gov.br.acessada> em 2 de fevereiro 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo
http://www.anp.gov.br/doc/audiencia_publica/Minuta_Audiencia_Publica_03_2006.pdf.acessada em Julho 2007.

BARNWAL. B. K.; SHARMA. M. P., Prospect of biodiesel production from vegetable oils in India. Alternative Hydroenergy Centre, Indian Institute of Technology, Renewable and sustainable Energy Review, v. 9, p. 363-378, 2005.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F.; Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Eng. Sanit. Ambient**, v.13, p. 255-262, 2008.

BOBBIO, P.A; BOBBIO, F.O. Química do processamento de alimentos. 2ª ed. São Paulo: Livraria Varela, p. 39-44, 1992.

BOHON, M. D.; METZER, B. A. LINAK, W.P. WP, KING, C.J. ROBERTS, W.L. Glycerol Combustion and Emissions, Proceedings of Combustion Institute, v. 33, p. 2717-2724, 2011.

CARDU, M.; BAICA, M. Regarding a global methodology to estimate the energy-ecologic efficiency of thermopower plants, Energy Conversion and Manegement, v. 40, p. 71-87, 1999.

CARVALHO, J. A.; LACAVA. P.T Emissões em processos de combustão. Ed. Unesp. SP, ISBN: 7139-484-9, Brasil, 2003.

CARRARETO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations, *Energy*, v. 29, n. 12, p. 2195-2211, 2004.

CORONADO, C. R., CARVALHO, J. A, SILVEIRA, J. L., Biodiesel CO₂ emissions, a comparison with the main fuels in the Brazilian market. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n.2, p. 204-211, 2009.

CORONADO, R. C. **Análise Termoeconômica da produção de biodiesel: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos**. 2010. f.168. Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão em Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

COSTA, R. A. B. **Estudo das Eficiências de Operação e Consumo de Energia em Plantas de Produção de Biodiesel**. 2009. f.104. Mestrado (Mestrado em Engenharia Química – Engenharia Química)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-S.P., 2009.

CHEMIGAL Repres. Comerciais e Consultoria Ltda., 1993. Disponível em: <http://www.biobrasdiesel.com.br> Acessado em 3 maio 2011.

CHOUDARY, B. M. Mg-Al-O-t-Buhydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalysts for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical**, v. 159, p. 411-416, 2000.

CMI BRASIL, Químicos da USP desenvolvem biodiesel brasileiro. Disponível em: <http://brasil.indymedia.org>. Acessado em 02 abril 2003.

CHRISTOFF, P. **Produção de Biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial – Estudo de caso. Dissertação de Mestrado**. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia - Tecnologias Energéticas) Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2006.

CLIMENT, M. J.; VELTRY, A.; CORMA, A.; Green Chem. P. 4, 565, 2002.

DABDOUB, M. J.; BORTOLETO, D.A.; SELLANI, V.D.; RAMPIN, M.A.; SILVA, C.P. Biodiesel em casa e nas escolas: Programa coleta de óleos de fritura. Ribeirão Preto: Supera, 2006.

DERMIBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel, v. 87, p. 1743-1748, 2008.

DUBOIS, J.L.; DUQUENNE, C.; HOLDERICH, W.; Fr pat. 2884818 A1, 2006.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLES, J.F.; RODRIGUES, J.J.; TEJEDOR, A. Energy Fuels, v. 16, p. 443, 2002.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R.W. Elementary principles of chemical processes. Third ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

FELIZARDO, P.M.G.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.; CORREIA, M. J., **Produção de Biodiesel a partir de Óleos Usados de Fritura**. 2003. Trabalho de Graduação (Licenciatura em Engenharia Química) Licenciatura em Engenharia Química, 2003.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, A. Biodiesel fuel production by esterefication of oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405- 416, 2001.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.24, p. 125-164, 1998.

GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A.; **Catal Today** v. 673, p. 133-135, 2008.

GONÇALVES, B.R.L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A.C. D. Glicerol: Uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.

GONZALEZ, R., SHAMS, S. Anaerobic Fermentation of Glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. Disponível em: <http://envsus610.110mb.com/glycerol1.pdf>. Acesso em: 17 agosto de 2009.

HASHIMOTO, N.; OZAWA, Y.; MORI, N.; HISAMATSU, T, Fundamental combustion characteristics of palm methyl ester as alternative fuel for gas turbines, Fuel; v 87, p. 3373-3378, 2008.

KARAOSMANOGLU 1996; WETSPHAL 1996; WUST 1996, “Used oil as a fuel oil alternative”. Energy Sources: **Journal of Extraction, conversion and the Environment**, 1996.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press: Champaign, 2005.

KNOTHE, G. Rapid monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by Near-infrared Spectroscopy using a fiber-Optic probe. 89th AOCS Annual Meeting Expo, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel, ISBN 978-85-212-0405-3. São Paulo: Blucher, 2006.

KUSDIANA D.; SAKA S. K. Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol. Fuel, 2001.

LAGO, R. C. et al. Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

LEE, K.T.; FOGLIA, T.A. ; CHANG K.S. Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractioned Lard and Restaurant Grease, **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.79, n.2, p. 191 – 195, 2002.

LIMA, P.C.R. O biodiesel e a inclusão social – Estudo: Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Consultoria Legislativo Anexo III-Brasília-DF, 2004.

LOPES, F.D. REVILA, J.L.G. MUNILA, M.H. Glicerol Ind: Manual dos Derivados da Cana de Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIP, p. 393-397, 1990.

MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G. Aplicações alternativas da Glicerina oriunda do Biodiesel , Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v. 7, n. 12, p. 1, 2011.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. Diesel Fuel Desived from Vegetable Oils, III. Emission Test using Methyl Esters of Used Frying Oil, **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 65, n. 7, p. 1185 – 1187, 1998.

MORRINSON LR. Glycerol In: Encyclopedia of Chemical technology. New York: Willey, p. 921-932, 1994.

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

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n.4, p. 531 – 537, 2000.

NOGUEIRA, L.A.H.; PIKMAN. Biodiesel: Novas perspectivas de sustentabilidade. **Conjuntura & Informação**, Brasília, n. 19, p. 2-4, 2002.

OLIVEIRA, L. B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil**. 2008. f.247. Doutorado (Doutorado em Engenharia – Ciências em Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2008.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PASSOS, M. **Avaliação de sustentabilidade aplicada ao biodiesel**. 2004. f. 125. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Ciências Exatas e de Tecnologia) Pontifícia Universidade Católica do Paraná-PR, 2004.

PIASECK, A.; SOKOLOWSKI, A.; BURCZYK, B.; KOTLEWSKA U.; J. Am. Oil Chem. Soc. P. 74, 33, 1997.

PINTO, A.C.; GUARIERO, L.L.N.; RESENDE, M.J.C.; RIBEIRO,N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; de ANDRADE, J.B. **J. Braz Chem. Soc.** v.16, p.1313, 2005.

REHM, H. Microbial production of glycerol and other polyols: Biotechnology v. 6B. Special microbial process Werheim VCH, p. 52-64, 1988.

Glicerina: Subproduto do biodiesel procura usos alternativos. **Revista Química e Derivados**, n.487, 2009. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm> Acesso em: 15 de Janeiro de 2009.

RIVALDI, J.D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S.S., Glicerol de Biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 37, 2007.

SALOMONS. K. R., **Avaliação Quantitativa do Impacto Ambiental das emissões gasosas e do uso da água de resfriamento em instalações de geração termelétrica**.

2003. f. 214. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia – Engenharia de Energia) – Universidade Federal de Itajubá, M.G.,2003.

SANTOS, A.F. **Novas perspectivas da glicerina-síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano.** 2009, f.116. Dissertação (Mestrado em Química - Química Orgânica)- Universidade Federal da Paraíba-P. B., 2009.

SHEEHAM et al., An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles: National Renewable Energy Laboratory, 1998.

STELMACHOWSKI, M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: A review. *Ecological Chemistry and Engineering*, v. 18, p. 9-30, 2011.

TAPASVI, D.; WIESENBERN, C.; GUSTAFSON, C. Process Model for Biodiesel Production from Various Feedstocks. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 48, p. 2215-2221, 2005.

TOSETTO, M.G.; ANDRIETTA, S.R.; Cinética da produção de glicerol em processo de fermentação alcoólica utilizando diferentes matérias-primas industriais. *Anais do 14º Simpósio Nacional de Fermentações*, Florianópolis, SINAFERM, 2003.

VAN GERPEN. J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

VILLELA, I. A. C.; SILVEIRA, J.L. Ecological Efficiency in thermoelectrical power plants, **Applied Thermal Engineering** , v. 27, p. 840-847, 2007.

WYLEN, G. V.; SONNTANG, R. E., *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*, 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1976.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos.** 2004. f. 113. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Ambiental – Ciências Tecnológicas) – Universidade Regional de Blumenau, S.C, 2004.

ZHOU,C.H.; BELTRAMINI,J. N.; FAN,Y.X.; LU,G.Q. **Chem.Soc.Rev.** v. 37, p. 527, 2008.