

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**PRODUÇÃO NÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL ETÍLICO EM MEIO
SUPERCRÍTICO CONTÍNUO COM E SEM COSSOLVENTE**

Autor: Wilson Linhares dos Santos

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

Prof. Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

ABRIL DE 2009

PRODUÇÃO NÃO CATALÍTICA DE BODIESEL ETÍLICO EM MEIO SUPERCRÍTICO
CONTÍNUO COM E SEM COSSOLVENTE

Wilson Linhares dos Santos

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

Aprovada por:

Cláudio Dariva, D.Sc.

André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.

João Inácio Soletti, D.Sc.

Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

ABRIL DE 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

S237p

Santos, Wilson Linhares dos

Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem cossolvente / Wilson Linhares dos Santos ; orientadores Cláudio Dariva, André Luis Dantas Ramos, Lisiane dos Santos Freitas. – Aracaju, 2009.

x, 73 p. : il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Universidade Tiradentes, 2009

1. Biodiesel, não catalítico. 2. Etanol supercrítico. 3. Cossolventes. 4. Óleo de soja. 5. Recursos energéticos. I. Dariva, Cláudio. II. Ramos, André Luis Dantas. III. Freitas, Lisiane dos Santos. IV. Título.

CDU: 620.91
662.756

Dedico este trabalho:

Aos meus pais José Luiz e Josenilda Linhares pelo esforço de suas vidas em dar educação a seus filhos.

Aos meus filhos Marília, Milena e Wilson Linhares.

Especialmente à minha esposa Cândida Cláudia, pelo apoio, compreensão, incentivo, carinho e amor dedicado ao longo de nossas vidas.

Agradecimentos

A Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida e por iluminar-me na conquista deste sonho.

À minha esposa Cândida Cláudia por todo apoio incondicional em todos os momentos desta jornada.

A todos os professores do corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos que contribuíram na minha formação e conhecimento.

Aos orientadores Cláudio Dariva, André Ramos e Lisiane Freitas, por toda ajuda, apoio, paciência e pela confiança em meu trabalho.

Em especial ao Prof. Cláudio Dariva, pelo apoio nas horas difíceis, atendimento às necessidades da realização deste trabalho, pela busca de melhorias dos alunos de dedicação exclusiva e no pensamento do crescimento do grupo.

Aos colegas de mestrado Anderson Alles, Ângelo, Cleiton, Edmilson, Elayne, Emiliano, Erick, Ingrid e Rita, os quais contribuíram com seus conhecimentos.

Aos técnicos dos laboratórios Adélia, Elisângela, Luciete, Roneval e Rosicleide pelo apoio prestado nos laboratórios.

Aos alunos de iniciação científica Juciara, Victor Delmondes, Lucas, Antônio e Aslan pelo apoio na realização dos experimentos.

Aos funcionários do ITP Sheila, Joilma, Fabiana, Francisco e Nora.

Aos funcionários da UNIT, em especial Adelvan, Adelson, Elmo, França, José Carlos e Valdeni pela presteza no atendimento.

À FINEP e BRASKEM pelo incentivo a pesquisa e a bolsa concedida.

À UNIT/ITP pela infra-estrutura e ao programa de Mestrado em Engenharia de Processos pela oportunidade.

A Darci pela paciência e preocupação na realização de nossa refeição matinal.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste sonho.

Muito Obrigado.

Qualquer contratempo aborrece. No entanto, sem desgosto, a conquista de experiência é impraticável.

Todo empeco atrapalha. Sem obstáculo, porém, nenhum de nós consegue efetuar a superação das próprias deficiências.

André Luiz

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

PRODUÇÃO NÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL ETÍLICO EM MEIO SUPERCRÍTICO CONTÍNUO COM E SEM COSSOLVENTE

Wilson Linhares dos Santos

O esgotamento das reservas de petróleo, bem como o impacto ambiental que o seu processamento provoca, tem induzido a busca por fontes alternativas de energia. Dentre tais fontes, o biodiesel tem recebido bastante destaque no cenário mundial e brasileiro nos últimos anos.

A presente dissertação teve por objetivo mestre o desenvolvimento de um processo contínuo para produção de biodiesel de óleo de soja empregando etanol como álcool supercrítico com a adição de propano como cossolvente do processo. Buscou-se também a investigação de distintas geometrias do reator tubular para investigar efeitos de separação de fases e agitação do sistema. Para tal, uma unidade experimental de bancada foi construída no Laboratório de Termodinâmica Aplicada do ITP/UNIT constituída basicamente de um forno contendo um reator tubular em seu interior. O reator era conectado a uma bomba de HPLC que bombeava a mistura reacional etanol e óleo a uma bomba de seringa que dosava a quantidade de propano desejada ao meio reacional. Neste sistema foram investigados os efeitos da temperatura (250 a 350°C), do tempo de residência (3,5 a 50 minutos), da razão molar óleo:etanol (1:10 a 1:100), da concentração de propano (0 a 20% molar em relação ao etanol) e de duas distintas geometrias do reator tubular (1/4" e 1/8" de diâmetro externo com volumes de 15 e 30 mL) sobre a conversão em ésteres da reação, que foi monitorada por cromatografia gasosa. Os resultados indicaram que a geometria do reator influenciou nas conversões dos ésteres, nos experimentos realizados no reator de 1/4" obteve-se melhores conversões do que no reator 1/8". Os resultados permitem concluir que dependendo do diâmetro do reator, distintos fenômenos estão envolvidos no meio reacional investigado. A temperatura tem forte influência na conversão em ésteres da reação, com os melhores resultados tendo sido obtidos na temperatura de 350°C. Porém, foi observado que existe um tempo de residência crítico, onde a partir deste a conversão em ésteres da reação é diminuída. Para a faixa de razão molar investigada, notou-se um forte relação entre as regiões onde os regimes cinéticos ou termodinâmicos são predominantes no sistema. Por fim, a adição de cossolvente propano no meio reacional diminuiu a conversão em ésteres etílicos da reação. Por outro lado este decréscimo é pouco pronunciado quando comparado a sistema da literatura que emprega dióxido de carbono como cossolvente.

Palavras-chave: Biodiesel, não catalítico, etanol supercrítico, cossolventes.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

NON-CATALYTIC PRODUCTION OF BIODIESEL ETHYL IN SUPERCRITICAL CONTINUOUS MODE WITH AND WITHOUT COSSOLVENT

Wilson Linhares dos Santos

The ending of petroleum sources and its processing impact on the ambient have inducing the research of alternative sources of energy. Among these sources, the biodiesel has been receiving much attention in the last years.

The main objective of this thesis is to develop a continuous supercritical process for ethylic biodiesel production using propane as cossolvent. Indeed the investigation of distinct tubular reactor design is also focus of the work. For such, an experimental unity was built in the Laboratory of Applied Thermodynamics of ITP/UNIT, composed basically of a oven with the tubular reactor inside. The reactor is coupled to a HPLC pump to the displacement of the ethanol and oil mixture, and to a syringe pump to the displacement of propane to the reactional medium. In this system, the effects of temperature (250 to 350°C), residence time (3,5 to 50 minutes), oil to ethanol molar ratio (1:10 to 1:100), propane concentration (0 to 20% in relation to ethanol) e four distinct design of the tubular reactor (1/4 and 1/8" of external diameter and 15 and 30mL) on the esters conversion of the reaction. The results indicated that the reactor design exert a strong influence on the esters conversion, with better results for the 1/4" reactor. The results indicated that depending the reactor desing, distinct phenomena are involved in the reaction medium. The temperature has exponential influence on the reaction, with better results at 350°C. On the other hand, a critical residence time was observed where for exceeding times at higher temperatures, the conversions are diminished. For the molar ratio investigated, a strong compromised between kinetic and thermodynamic regime is observed. The addition of propane as cossolvent induced a decreased in the esters conversion of the reaction. The decrease was less pronounced that produced by the addition of carbon dioxide as cossolvent in the reactional medium.

Keywords: Biodiesel, non-catalytic, supercritical, cossolvents

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1.	Matérias-prima e Insumos para produção de Biodiesel	9
2.1.1.	Ácidos Graxos de Cadeia Longa.....	9
2.1.2.	Álcool.....	14
2.1.3.	Catalisador	16
2.2	Rotas para Produção de Biodiesel.....	18
2.2.1	Pirólise	19
2.2.2	Microemulsificação.....	19
2.2.3	Esterificação.....	20
2.2.4	Transesterificação	21
2.3	Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico.....	24
2.4	Considerações	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Especificação dos reagentes.....	36
3.2	Aparato Experimental	36
3.3	Procedimento Experimental.....	40
3.4	Determinação da conversão da reação em ésteres	41
3.5	Planejamento Experimental	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1.	Testes de Validação da Unidade Experimental.....	47
4.2.	Resultados gerais obtidos no presente trabalho.....	49
4.3.	Efeito da Geometria do Reator.....	54
4.4.	Efeito da Temperatura.....	54

4.5.	Efeito da Razão Molar	57
4.6.	Efeito do Tempo de Residência	59
4.7.	Efeito do Cossolvente	60
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	64
5.1.	Conclusões	64
5.2.	Sugestões.....	65
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento das reservas de petróleo, bem como o impacto ambiental que o seu processamento provoca, tem sido assunto bastante discutido nos últimos anos. Como fruto deste debate, é crescente o interesse num desenvolvimento tecnológico baseado na sustentabilidade, buscando fontes alternativas de energia. Dentre tais fontes, destacam-se as plantas oleaginosas como fontes de matérias-primas para a produção de energia.

No cenário brasileiro, o primeiro passo nessa direção bioenergética foi dado na década de 1970 com o desenvolvimento do Proálcool, o qual foi impulsionado pela crise do petróleo (CARVALHO e CARRIJO, 2007). Essa fonte energética produzida a partir da cana-de-açúcar é hoje de grande interesse ambiental, econômico e social, estando o Brasil num cenário de destaque mundial na produção e comercialização de etanol. Como resultado deste programa de bioenergia, no ano de 2007 a cana-de-açúcar superou a produção de energia hidráulica e elétrica na matriz energética nacional (TOLMASQUIM, 2008)

No início do século XXI, o biodiesel surgiu como alternativa energética a nível mundial, por manusear equipamentos com baixo custo e apresentar resultados bastante eficazes. O biodiesel é considerado um importante substituto do diesel de petróleo por possuir propriedades físico-químicas semelhantes a este. A lei 11.097/2005 (BRASIL, 2005) inclui o biodiesel na matriz energética brasileira e o define como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Em se tratando de óleos vegetais, atualmente conhece-se aproximadamente 350 tipos de leguminosas de óleo identificadas. Dentre elas, o girassol, a canola, a soja, a palma, o dendê, a mamona, o amendoim e o pinhão manso, são considerados óleos potenciais como fonte de biocombustíveis alternativos ao diesel (DEMIRBAS, 2003). No Brasil a soja ocupa uma posição de destaque, por ser o país o segundo maior produtor mundial e apresentar uma cultura já estabelecida, cuja safra de 2007/2008 rendeu 60 milhões de toneladas (BIONDI *et al*, 2009), com uma produção estimada de 7 milhões de toneladas de óleo, correspondendo a 90% de toda produção de óleo e consumo nacional. Suas aplicações são vastas: empregado como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimento, adesivos estruturais, óleo comestível, na indústria cosmética e química, além de servir como matéria-

prima para a obtenção de produtos de maior valor agregado como a obtenção de lecitina, ácidos graxos insaturados, glicerol, esteróis entre outros (CASTRO *et al.*, 2004; SUAREZ *et al.*, 2007).

O problema principal associado ao uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores a diesel reside principalmente na alta viscosidade do óleo, que prejudica a ignição e apresenta problemas de incrustações com o uso continuado. Os óleos vegetais apresentam viscosidades que se situam em torno de 10–20 vezes maiores que o biodiesel correspondente (DEMIRBAS, 2002). Diversos são os processos ou rotas tecnológicas disponíveis para contornar o problema de empregar diretamente os óleos vegetais como biocombustíveis, tais como a pirólise, a microemulsão, a esterificação e a transesterificação. Na atualidade, o biodiesel é produzido mundialmente em larga escala através da transesterificação de óleos vegetais

Tradicionalmente, a transesterificação é realizada empregando catalisadores homogêneos ácidos (p.e. ác. sulfúrico) ou básicos (p.e. hidróxido de sódio) (FUKUDA *et al.*, 2001; KNOTHE *et al.*, 2002). A catálise básica é bastante sensível à acidez do óleo vegetal e ao conteúdo de água presente (reação de saponificação, resultando na formação de sabões), levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos da reação. Apesar da transesterificação empregando catalisadores ácidos minimizar tais inconvenientes, a cinética da reação é extremamente lenta. Por outro lado, em sistemas com alto teor de acidez livre e/ou elevado conteúdo de água, a catálise ácida pode ser empregada (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000; MA e HANNA, 1999). Porém, as exigências de remoção de catalisador e de excessivas quantidades de energia empregadas são as principais desvantagens de tal processo químico (ISO *et al.*, 2001).

Alguns trabalhos na literatura apontam para o emprego de enzimas (lípases) como catalisador para a reação de transesterificação (ISO *et al.*, 2001; FUKUDA *et al.*, 2001; AKOH *et al.*, 2007). Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos na direção do desenvolvimento de sistemas enzimáticos de baixo custo, no presente momento, o elevado custo da produção e purificação de enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção em escala de biodiesel com tais biocatalisadores (MADRAS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

Paralelamente, vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, com o objetivo de

minimizar os problemas do processo de homogêneo. Dentre os mesmos, podem ser citados diversos tipos de zeólitas, trocadoras de íons, e materiais com características básicas ou ácidas, tais como óxido de magnésio e óxido de nióbio, entre outros (OOI *et al.*, 2004; DOSSIN *et al.*, 2006). Dentre tais materiais, destacam-se os catalisadores a base de precursores de hidrotalcitas que apresentam características bastante interessantes para a reação de produção de biodiesel tais como a elevada área superficial específica; estabilidade térmica e possibilidade de formação de catalisadores bifuncionais, com combinação de propriedades ácido-base e propriedades redox que podem ser criadas pela incorporação de cátions específicos (YONG *et al.*, 2001; TAPANES *et al.*, 2008). Apesar de elevadas conversões serem passíveis de serem alcançadas na catálise heterogênea, em geral a cinética de tais reações é lenta, principalmente devido a questões de transferência de massa. Uma alternativa para aumentar as taxas cinéticas reside na adição de cossolventes (gases comprimidos sub ou supercríticos) que sabidamente diminuem a viscosidade do meio e aumentam o coeficiente de difusão dos solutos no solvente (MC HUGH e KRUKONIS, 1994; ARAI *et al.*, 2002; CAO *et al.*, 2005; HAN *et al.*, 2005).

KUSDIANA e SAKA (2001a e b) e DEMIRBAS (2002,2003) apresentaram trabalhos no desenvolvimento de um processo para produção de biodiesel em sistema não catalítico, empregando metanol supercrítico como solvente/reagente. Os trabalhos em microreatores em batelada indicaram que a cinética da reação é extremamente rápida (cerca de 3 minutos para conversão completa). Ademais, KUSDIANA e SAKA (2004a) demonstraram que o sistema não é sensível a presença de água e/ou do conteúdo de ácidos graxos livres presente no óleo vegetal. Desde então, a literatura tem sido bastante vasta no tocante a trabalhos que empregam alcoóis supercríticos como reagentes/solventes da reação de produção de biodiesel. Os trabalhos são concordantes nos resultados: conversões elevadas e extremamente rápidas no processo em batelada empregando metanol como álcool da reação.

Nos últimos anos, alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura no sentido do desenvolvimento de processos contínuos (BUNYAKIAT *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2007; ANITESCU *et al.*, 2008) e empregando etanol como álcool da reação (SILVA *et al.*, 2007; VIEITEZ *et al.*, 2008a,b). O processo contínuo para produção de biodiesel empregando alcoóis supercríticos, em geral envolvem reatores tipo PFR, onde a principal vantagem do processo reside no reator (feixe de tubos), no qual elevadas pressões podem ser mais facilmente controladas e operadas. De forma genérica, os resultados indicam uma cinética mais lenta do que no processo em batelada e, alguns autores sugerem problemas relacionados

a homogeneização do meio reacional e separação de fases no interior do reator durante o curso da reação (HEGEL *et al.*, 2007).

O processo que emprega alcoóis supercríticos como solventes/reagentes da reação de produção de biodiesel apresenta como principal limitação as elevadas pressões e temperaturas do processo: tipicamente pressões da ordem de 200 a 300 bar e temperaturas em torno de 350 °C, tanto no processo contínuo como em batelada. No intuito de tornar as condições de processo mais amenas, CAO *et al.* (2005) e HAN *et al.* (2005) apresentaram estudos onde pequenas quantidades de cossolventes (propano, dióxido de carbono) eram adicionadas ao sistema reacional em batelada. Como resultado, a conversão completa dos triglicerídeos foi alcançada em temperaturas da ordem de 280 °C e em pressões da ordem de 150 bar.

Os resultados obtidos por CAO *et al.* (2005) e HAN *et al.* (2005) indicaram que a quantidade de propano adicionado como cossolvente da reação pode ser bem inferior do que àquela de dióxido de carbono. Esta observação é explicada pelo fato de que o propano é um melhor solvente para os triglicerídeos (NDIAYE 2004; NDIAYE *et al.*, 2006) do que o dióxido de carbono. Neste sentido, o propano pode também ser empregado como solvente para a extração do óleo vegetal proveniente de diversas fontes, tornando o processo compacto e de escala variável. Dependendo da matéria-prima a ser utilizada, o processo para obtenção de óleos vegetais é tarefa não trivial hoje, exigindo uma linha de processamento bastante complexa como é o caso da extração do óleo de soja, algodão e girassol, entre outros.

Objetivos da Dissertação

Dentro do contexto exposto anteriormente, a presente dissertação tem por objetivo mestre o desenvolvimento de um processo contínuo para produção de biodiesel a partir do óleo de soja, empregando etanol como álcool supercrítico com a adição de propano como cossolvente do processo.

Para alcançar este objetivo maior, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

1. Montagem e testes de uma unidade experimental para síntese de biodiesel em meio contínuo a alta pressão e que possibilite a adição de cossolventes;
2. Estudo de variáveis do processo de produção de biodiesel etílico de soja em meio pressurizado: efeito da temperatura, da razão molar entre etanol:óleo; do tempo

reacional e efeito da adição de propano como cossolvente em distintas concentrações;

3. Estudo do efeito do desenho do reator, avaliando reatores tubulares de distintos tamanhos e diâmetros sobre a conversão da reação de produção de biodiesel de soja em meio contínuo pressurizado.

O presente trabalho está dividido em mais quatro capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, acerca da transesterificação supercrítica. O equipamento desenvolvido, a metodologia e procedimento experimental, os reagentes e técnicas analíticas utilizadas no trabalho são apresentados no Capítulo 3. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4 e, por fim, o Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas da presente dissertação e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A busca por alternativas energéticas renováveis tem mobilizado governantes e comunidade científica na busca de processos produtivos sustentáveis. Neste contexto, os biocombustíveis surgem como substituto potencial aos combustíveis de origem fóssil. Motivado pelas crises do petróleo, o Brasil deu o primeiro passo nesta corrida com o programa Proálcool na década de 70. Atualmente, o país é o maior produtor mundial de etanol da cana-de-açúcar, com o processo de produção bem estabelecido e com plantas industriais em todo território nacional. A Figura 1 mostra a evolução do programa Proálcool na corrida da substituição de combustíveis derivados de petróleo.

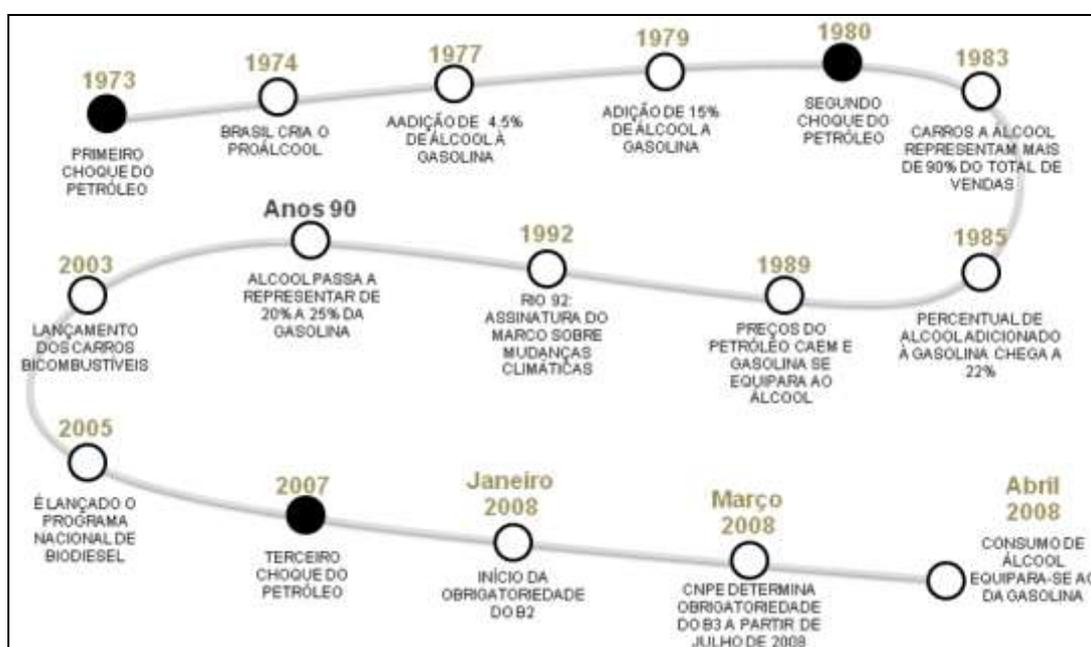


Figura 1: Evolução do programa Proálcool (NARCISO, 2008).

Mundialmente existe uma dependência na matriz energética por petróleo. Atualmente os apelos ambientais na redução da queima de combustíveis fósseis têm levado à busca por fontes de energia renováveis de menor impacto ambiental (MADRAS *et al.*, 2004). Dentre as diversas fontes de energias renováveis atualmente utilizadas e investigadas, o biodiesel destaca-se no cenário mundial no atendimento ao desenvolvimento sustentável (MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2006).

O biodiesel foi incorporado na matriz energética brasileira através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e é definido como um “biocombustível derivado de biomassa

renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. A Lei 11.097 estabelece que a partir de janeiro de 2008 tornou-se obrigatório a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo. A Figura 2 apresenta algumas metas relativas ao programa brasileiro de biodiesel.

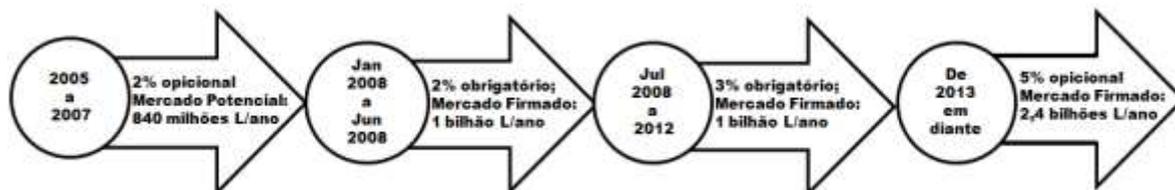


Figura 2: Metas do Programa Brasileiro de Biodiesel – adaptado de NARCISO (2008).

O biodiesel tem propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, sendo considerado um substituto potencial para este combustível (SAKA e KUSDIANA, 2001; LOTERO *et al.*, 2005). Na matriz energética veicular brasileira de 2007, o óleo diesel foi responsável por 31,82% do consumo de derivados de petróleo, como mostra a Figura 3. Dos 40 bilhões de litros de óleo diesel comercializados anualmente no Brasil 9,8% (2007) e 12,7% (2008) foram importados (ANP, 2009). Estes dados só comprovam o potencial que o biodiesel terá em aumentar as fontes de energias renováveis na matriz energética do país, além da redução desta importação, gerando benefícios para a balança comercial.

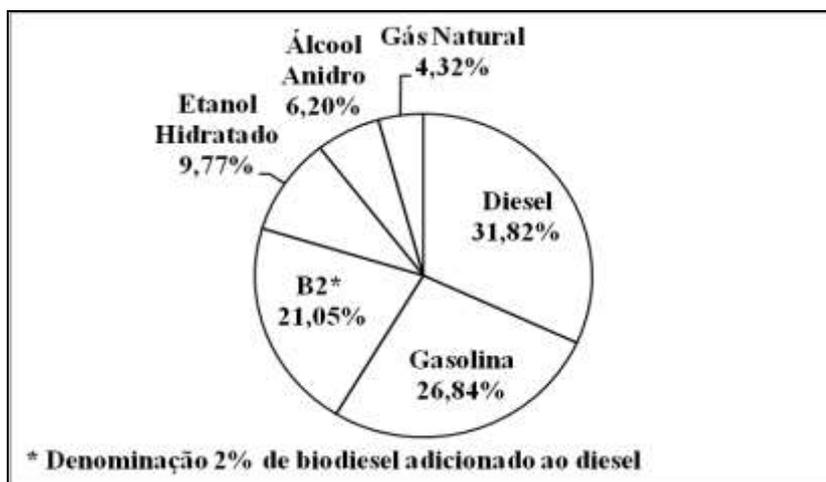


Figura 3: Matriz de combustíveis Veicular 2007 – Adaptado de NARCISO (2008).

O biodiesel é o produto da reação de um triglicerídeo ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal) e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) denominado ésteres de ácido graxos, podendo ser usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (DEMIRBAS, 2002; TAPANES *et al.*, 2008). Produzido de fontes renováveis, é um potencial substituto do diesel de petróleo, é biodegradável e com efeitos benéficos para o meio ambiente, como redução da emissão CO₂ (MADRAS *et al.*, 2004; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008). Em blendas com o diesel, há um pequeno aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), com redução de emissões de material particulado (PM), hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO) (WANG *et al.*, 2000; SZYBIST *et al.*, 2005; LEUNG *et al.*, 2006; HRIBERNIK e KEGL, 2007; ZHANG e BOEHMAN, 2007).

Segundo SZYBIST *et al.* (2005), o aumento nas emissões de NO_x se deve a questões de queima no motor. Por outro lado, ZHANG e BOEHMAN (2007), em seus estudos sobre impactos do NO_x utilizando biodiesel, argumentam que esse aumento não pode ser explicado simplesmente pelo efeito de injeção, devendo existir outros mecanismos envolvidos que respondam por este aumento. A Figura 4 mostra os impactos ambientais com adição progressiva de biodiesel, focando os percentuais de níveis de redução de emissões.

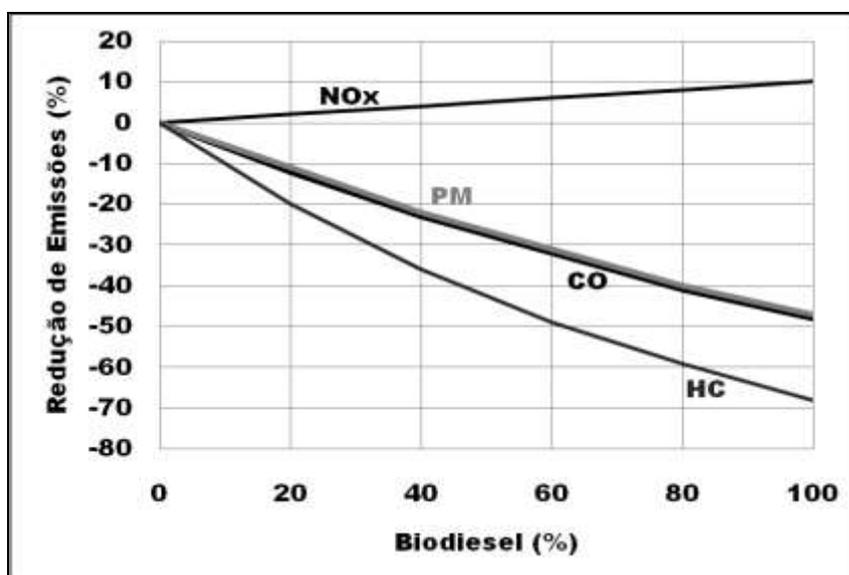


Figura 4: Impacto da substituição do diesel de petróleo com diferentes concentrações de biodiesel – adaptado INNOCENTINI (2007).

Observa-se na Figura 4, que apesar do pequeno aumento do NO_x, as reduções de PM, CO e HC são significativas. Desta forma, o biodiesel atende os preceitos de sustentabilidade,

ou seja, ambientalmente correto, com redução de emissões de gases; economicamente atrativo por promover a redução da dependência do petróleo na matriz energética; e socialmente benéfico por poder ser ferramenta governamental para a inclusão social.

A seguir são apresentadas dentro do contexto nacional as principais matérias primas empregadas para a produção de biodiesel, bem como aspectos peculiares de rotas reacionais para produção deste biocombustível com atenção especial para a transesterificação supercrítica.

2.1. Matérias-primas e Insumos para produção de Biodiesel

As fontes de insumos para a produção de biodiesel compreendem os seguintes componentes: uma fonte de ácidos graxos de cadeia longa, um álcool e, frequentemente, um catalisador.

2.1.1. Ácidos Graxos de Cadeia Longa

Os triglicerídeos são os principais componentes de qualquer gordura animal e vegetal. Óleos vegetais e gorduras animais, *in natura* ou modificados, têm grande utilidade em vários segmentos, tais como: químicos, cosméticos, alimentícios e nos últimos anos tem obtido destaque na produção de biocombustíveis. A utilização de óleo vegetal como combustível remonta do século XIX, quando Rudolph Diesel utilizou em seus experimentos óleo de amendoim (MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2002).

Em 1912, Rudolph Diesel declarava sobre os óleos vegetais: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, porém com o tempo irão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”

Atualmente é conhecido que os óleos vegetais e gorduras animais *in natura* apresentam alguns inconvenientes associados ao seu uso direto em motores diesel, tais como a viscosidade elevada, a composição ácida, a baixa volatilidade, o entupimento dos bicos injetores, a formação de depósitos de carbono e a presença de ácidos graxos livres (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001; MEHER *et al.*, 2006; VARMA e MADRAS, 2007).

Mundialmente as matérias-primas graxas mais utilizadas para produção de biodiesel são os óleos vegetais, mas a escolha se dá de acordo com a disponibilidade de oferta. Dentre as oleaginosas utilizada destacam-se o girassol, a canola, a soja, a colza, o algodão, o amendoim e a mamona, este último óleo com viscosidade 100 vezes superior ao diesel de petróleo (DEMIRBAS, 2002).

No Brasil inúmeros estudos estão sendo realizados com foco na seleção e potencialidades de oleaginosas para atendimento das metas de produção de biodiesel. Tal efervescência acadêmica e industrial é certamente devida a sua grande extensão territorial, a diversidade de oleaginosas disponíveis e adaptadas ao nosso país, com a preocupação de desenvolver em cada região oleaginosas específicas e com maior potencial para produção de óleo. A Tabela 1 mostra os principais ácidos graxos de cadeia longa empregados como matéria-prima na produção de biodiesel.

Tabela 1: Principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel – KHALIL (2006).

Origem	Matéria-prima
Vegetal	Clássicos: Girassol, Soja, Mamona, Dendê, Algodão, Colza, Amendoim
	Exóticos: Macaúba, Babaçu, Coco, Pinhão Manso, Andiroba, Moringa
Animal	Sebo Bovino, Banha de Porco, Gordura de Frango
Industrial	Ácidos Graxos (Borra)

No Brasil a cultura da soja é a responsável pela maior produção de óleo vegetal, sendo o país o segundo maior produtor de soja do mundo. Segundo dados da Associação Brasileira de Óleos Vegetais (ABIOVE), a soja em 2005 foi responsável por 89,14% dos óleos vegetais produzidos no Brasil. A Tabela 2 apresenta a produção de óleo vegetal por oleaginosa no país em 2005, com a liderança absoluta da soja em relação às demais oleaginosas.

Tabela 2: Produção de óleos vegetais no Brasil em 2005 – CONAB/ABIOVE/AGROPALMA (2006).

Produção de Óleos Vegetais		
Óleo Vegetal	mil m ³	%
Soja	6.192	89,14
Algodão	365	5,25
Palma	162	2,33
Amendoim	126	1,81
Mamona	70	1,01
Girassol	32	0,46
TOTAL	6.947	100,00

Os dados apresentados na Tabela 2 indicam que, em função da matriz de óleos vegetais atualmente instalada em nosso país, a soja é a opção natural para a produção de biodiesel. Porém, deve ser ressaltado que este cenário não é definitivo, uma vez que a soja é uma oleaginosa com baixo teor de óleo em sua semente, quando comparada a outras oleaginosas conforme pode ser evidenciado na Tabela 3. Neste sentido, inúmeras pesquisas acadêmicas e industriais estão sendo conduzidas no sentido da seleção e adaptação de novas oleaginosas para serem empregadas na matriz produtora de biodiesel.

Tabela 3: Percentual do conteúdo de óleo de oleaginosas – INNOCENTINI (2007).

Material Oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
Coco	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de Palma (dendê)	45-50
Caroço de Palma (palmiste)	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Por outro lado, há uma preocupação do governo em promover a diversificação de oleaginosas, promovendo assim a inclusão social, gerando emprego e renda no campo. Além disto, a excessiva concentração sobre uma única oleaginosa não é atraente para o programa de biocombustíveis, uma vez que a cadeia e os custos de produção podem vir a ficar muito dependentes de pressões do mercado (RODRIGUES, 2006; PERES, 2006). A Figura 5 mostra as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no território brasileiro em dezembro de 2008. Pode ser observado que a soja, o sebo e o algodão foram às principais matérias-primas utilizadas. Apesar dos esforços do governo em diversificar as oleaginosas, a soja foi preponderante e responsável por aproximadamente 79% das fontes de ácidos graxos de cadeia longa utilizadas para produção de biodiesel em dezembro de 2008.

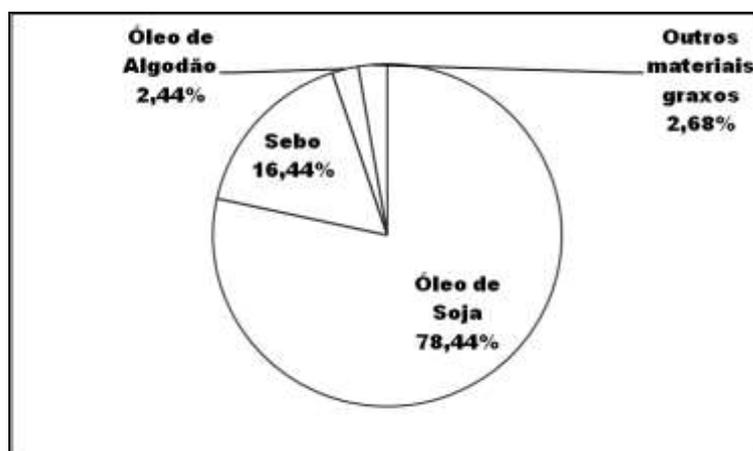


Figura 5: Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel – ANP (2009).

Os triglicerídeos são os compostos principais dos óleos vegetais e são constituídos por uma cadeia de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol, conforme mostrado na Figura 6. A maior parte dos triglicerídeos são compostos por ácidos palmítico, oléico, linoléico e linolênico, C16:0 (cadeia de 16 carbonos sem insaturações), C18:1 (cadeia de 18 carbonos com uma insaturação), C18:2 e C18:3 (cadeia de 18 carbonos com duas e três sem insaturações, respectivamente). A maioria dos óleos apresenta majoritariamente ácidos graxos insaturados com 18 carbonos na cadeia (oléico, linoléico e linolênico). O óleo de coco é a exceção clássica, onde 93,6% dos ácidos graxos presentes nas cadeias são saturados. A Tabela 4 mostra a composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

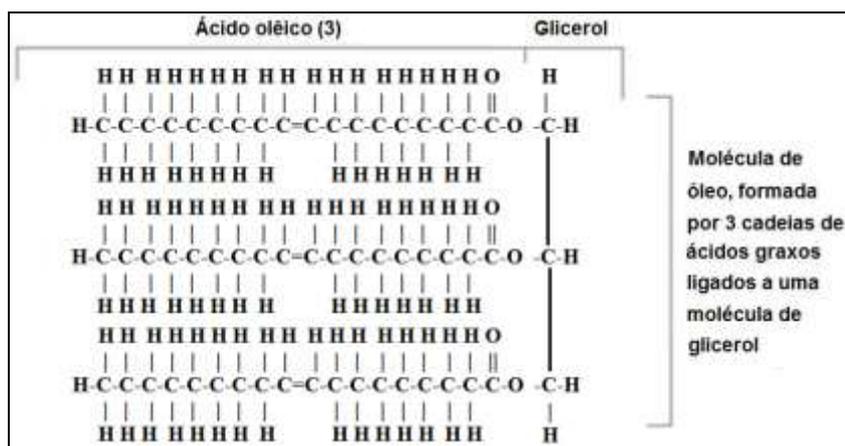


Figura 6: Estrutura Química de Triglicerídeo – INNOCENTINI (2007)

Tabela 4: Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais – DEMIRBAS (2005).

Óleo	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Outros
Algodão	28.7	0	0.9	13.0	57.4	0	0
Papoula	12.6	0.1	4.0	22.3	60.2	0.5	0
Colza	3.5	0	0.9	64.1	22.3	8.2	0
Cártamo	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0
Girassol	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Sésamo	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0
Linhaça	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	0
Trigo	20.6	1.0	1.1	16.6	56.0	2.9	1.8
Palma	42.6	0.3	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1
Milho	11.8	0	2.0	24.8	61.3	0	0.3
Mamona	1.1	0	3.1	4.9	1.3	0	89.6
Sebo	23.3	0.1	19.3	42.4	2.9	0.9	2.9
Soja	13.9	0.3	2.1	23.2	56.2	4.3	0
Laurel	25.9	0.3	3.1	10.8	11.3	17.6	31.0
Amendoim	11.4	0	2.4	48.3	32.0	0.9	4.0
Avelã	4.9	0.2	2.6	83.6	8.5	0.2	0
Noz	7.2	0.2	1.9	18.5	56.0	16.2	0
Amêndoa	6.5	0.5	1.4	70.7	20.0	0	0.9
Azeitona	5.0	0.3	1.6	74.7	17.6	0	0.8
Côco	7.8	0.1	3.0	4.4	0.8	0	65.7

2.1.2. Álcool

Dentre os diversos alcoóis orgânicos, o metanol (CH_3OH), o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), o propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e o butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) podem ser usados para produção de biodiesel (WARABI *et al.*, 2004; DEMIRBAS, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007). Sendo metanol e o etanol reportados na literatura, como de maior potencial e viabilidade (DEMIRBAS, 2005). O metanol é o álcool predominantemente utilizado para a produção de biodiesel em termos mundiais. Esta predominância se deve ao fato relacionado com o custo de produção, que em países como nos Estados Unidos pode ser até 50% mais barato do que o etanol (HAAS e FOGLIA, 2006).

Considerando o tipo do álcool, o uso de metanol é vantajoso por permitir a separação do glicerol de forma mais simples. A mesma reação utilizando etanol é mais complicada por requerer um álcool livre de água, como também um óleo com um baixo teor de água para obter separação de glicerol (DEMIRBAS, 2005). A Tabela 5 mostra algumas vantagens e desvantagens de metanol e etanol na produção de biodiesel no Brasil.

Tabela 5: Vantagens e desvantagens de metanol e etanol na produção de biodiesel – KHALIL (2006).

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	Menor custo	Não renovável
	Menor consumo	Risco à saúde
	Maior reatividade	Produto importado
	Não higroscópico	Não biodegradável
Etanol	Maior rendimento	Maior consumo
	Maior oferta	Maior custo
	Renovável	Higroscópico
	Biodegradável	Menor reatividade

Desde 1973, com a primeira crise de petróleo, o Brasil busca desenvolver o etanol como combustível substituto da gasolina através da implantação do Programa Proálcool. Atualmente, o país é o maior produtor mundial de etanol de cana-de-açúcar e esta fonte superou as fontes de energia hidráulica e elétrica na matriz energética brasileira em 2007

(ABREU, 2008). A Figura 7 mostra a distribuição das fontes de energia na matriz energética brasileira. Destaca-se nesta figura que as energias renováveis são responsáveis por 46,34% na matriz energética brasileira e que a dependência por derivados de petróleo reduz a cada ano.

Com foco na sustentabilidade o etanol seria um produto potencial para a produção de biodiesel no Brasil, ou seja, renovável, economicamente viável e socialmente aceito. Além destes fatos, há de se considerar também que o emprego do etanol contribuiria para redução da dependência de óleo diesel, redução da poluição ambiental e do aquecimento global com a emissão de dióxido de carbono (DEMIRBAS, 2005).

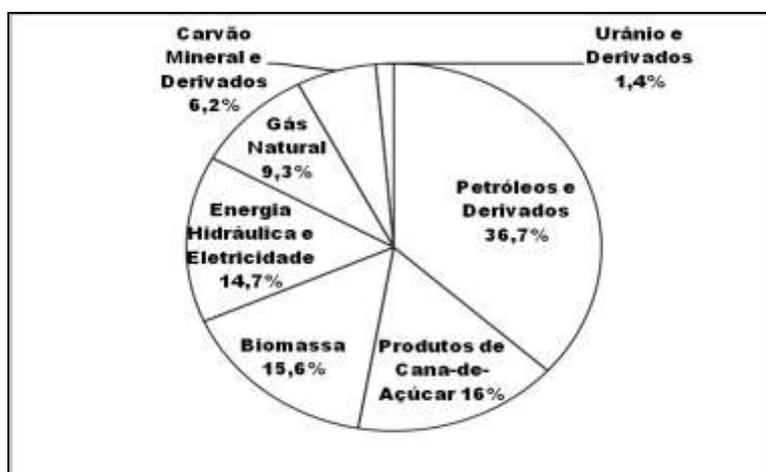


Figura 7: Distribuição das fontes de energia na matriz energética brasileira em 2007 – ABREU (2008).

Segundo KHALIL (2006), existe uma polêmica na escolha da rota tecnológica metflica e etflica que é a questão da relação consumo de álcool x rendimento em biodiesel. O consumo de metanol é menor, cerca de 105 g de álcool por 1 Kg de óleo transesterificado, produzindo 1,09 L de biodiesel. Utilizando etanol, o rendimento é maior para 150 g de álcool por 1 Kg de óleo, produzindo 1,17 L de biodiesel. O custo benefício será avaliado por questões como oferta, logística e segurança operacional, entre outros.

Por outro lado, há de se destacar também o apelo ambiental que o etanol possui, sendo que para o balanço de carbono é mais eficiente do que o biodiesel metflico. Tal fato é devido a sua origem também renovável, o que faz com que o carbono emitido na forma de

dióxido de carbono seja incorporado novamente durante o crescimento da oleaginosa pelo processo de fotossíntese. Por fim, existe a questão estratégica para o Brasil de empregar matérias-primas que são produzidas com tecnologia nacional, minimizando o impacto de oscilações do mercado estrangeiro na economia nacional.

2.1.3. Catalisador

Os catalisadores são conceitualmente classificados como substâncias de elevada atividade e promotoras da reação química específica. Especificamente na produção de biodiesel, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos, por sua vez podem ser de característica ácida (ácido sulfúrico, fosfórico, entre outros) ou de característica básica (NaOH, KOH, entre outros). Os catalisadores heterogêneos também podem ser divididos nestas duas categorias: ácidos e básicos. Mais recentemente, lípases imobilizadas também estão sendo utilizadas como catalisadores para a reação de produção de biodiesel, podendo estas ser enquadradas dentro dos catalisadores heterogêneos (DEMIRBAS, 2007).

De acordo com DI SERIO *et al.* (2008), hoje em dia o biodiesel é majoritariamente produzido através da catálise homogênea alcalina (NaOH, NaOMe), na reação de óleos do tipo comestível ou refinado com metanol. Segundo DEMIRBAS (2008), o hidróxido de sódio é extensamente usado por causa do baixo custo e alto rendimento do produto. A catálise básica é bastante rápida, mas é sensível à acidez do óleo vegetal e ao conteúdo de água presente (reação de saponificação, resultando na formação de sabões), levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos da reação.

Apesar da transesterificação empregando catalisadores ácidos minimizar tais inconvenientes, a cinética da reação é extremamente lenta. Por outro lado, em sistemas com alto teor de acidez livre e/ou elevado conteúdo de água, a catálise ácida pode ser empregada (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000; MA e HANNA, 1999). Em geral, nos processos homogêneos são utilizadas grandes quantidades de água para limpeza do catalisador e do produto.

Segundo KUSDIANA e SAKA (2001b), a utilização de catalisador homogêneo apresenta alguns problemas: custo com catalisador, tempo de reação, separação do catalisador, purificação e separação dos produtos (éster e glicerina), ocasionando alto custo de

produção e energia. A pureza da matéria-prima é fator importante na utilização de tais catalisadores homogêneos: a presença de água tem efeito negativo na reação tanto por catálise básica como ácida (percentual inferior a 0,06% deve estar presente na mistura reacional) e o teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal deve também ser controlado (tipicamente inferior a 0,5%) para evitar reações de esterificação que promovem a formação de água e, em consequência, reações de saponificação (KUSDIANA e SAKA, 2004a).

Com isso, a literatura tem sido bastante profícua na busca pela substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos, para reduzir impactos ambientais e simplificação nos processos (XIE *et al.*, 2005). Dentre os mesmos, podem ser citados diversos tipos de zeólitas, trocadoras de íons, e materiais com características básicas ou ácidas, tais como óxido de magnésio e óxido de nióbio, entre outros (OOI *et al.*, 2004; DOSSIN *et al.*, 2006). XIE *et al.* (2005), reportam uma série de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais utilizando metanol como álcool, tais como CaCO_3 , EST-4 e EST-10 alcançando conversões superiores a 90%.

Dentre tais catalisadores heterogêneos, diversos trabalhos tem surgido na literatura utilizando catalisadores a base de precursores de hidrotalcitas que apresentam características bastante interessantes para a reação de produção de biodiesel tais como: elevada área superficial específica; propriedades básicas que podem ser modificadas pela substituição parcial ou total dos íons Mg^{2+} por outros cátions di- ou trivalentes; estabilidade térmica e possibilidade de formação de catalisadores bifuncionais, com combinação de propriedades ácido-base e propriedades redox que podem ser criadas pela incorporação de cátions específicos (TAPANES, 2008). Por exemplo, CANTRELL *et al.* (2005) apresentaram um estudo enfocando a estrutura e reatividade de hidrotalcita (MgAl) como catalisadores para a produção de biodiesel. O trabalho foi conduzido na temperatura de ebulição do metanol e em pressões ambientes, com conversão máxima de 58% de conversão. XIE *et al.* (2005) apresentaram um estudo da metanólise de óleo de soja, utilizando hidrotalcita (MgAl) como catalisador, em processo de batelada. Os melhores resultados obtidos pelos autores referem-se à condição de temperatura próximo do ponto de ebulição do metanol e a pressão ambiente, utilizando razão molar óleo:metanol de 1:15, com conversão de 67%. Em ambos os trabalhos citados anteriormente, ressaltam-se as temperaturas amenas utilizadas para a reação e os tempos de reação giraram em torno de 6 a 8 horas de reação.

Apesar de elevadas conversões serem passíveis de serem alcançadas na catálise heterogênea, em geral a cinética de tais reações é lenta, principalmente devido a questões de

transferência de massa. Neste sentido, no intuito de acelerar a cinética da reação, as mesmas são conduzidas em temperatura tipicamente acima de 120°C e em reatores pressurizados para manter o sistema reacional na fase líquida.

Em outra frente de ação para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, encontram-se as enzimas. Tais biocatalisadores apresentam como principal aliado o fato de poderem ser produzidos a partir de rejeitos de agroindústrias e, neste sentido, levando ao processo a característica de sustentabilidade também nesta parte da cadeia produtiva do biodiesel (ISO *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2005a; DALLA ROSA, 2006).

Segundo MARCHETTI *et al.* (2007), os catalisadores enzimáticos apresentam algumas vantagens: possibilidade de regeneração e reutilização, facilidade de separação do meio reacional, estabilidade térmica maior e pureza dos produtos. Por outro lado o elevado custo de produção destes biocatalisadores ainda é o principal obstáculo para sua utilização na produção de biodiesel em escala.

Da mesma forma, uma vez que as enzimas são compostas por proteínas, a temperatura do processo é também limitada tipicamente a valores inferiores a 70-80°C. Como resultado de tal fato, o tempo reacional para obter elevadas conversões do processo de produção de biodiesel é geralmente maior do que aquela que emprega catalisadores heterogêneos de origem química (argilas, óxidos, etc).

Alguns trabalhos na literatura apontam para o uso de gases pressurizados como cossolventes da reação no intuito de incrementar a velocidade da reação, tais como o de DALLA ROSA *et al.* (2008) que utilizaram enzimas comerciais imobilizadas (Novozym 435 e Lipozyme IM) na presença de propano como solvente da reação, obtendo conversões superiores a 90% em 90 minutos de reação a 70°C.

2.2 Rotas para Produção de Biodiesel

Os processos tecnológicos mais usados para produção de biodiesel são: craqueamento (pirólise), microemulsificação (mistura co-solvente), esterificação e transesterificação (alcoólise). Entre estas técnicas a transesterificação é certamente a mais utilizada para produção de biodiesel (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001, DEMIRBAS, 2003). Esta seção tem por objetivo apresentar sucintamente as idéias de cada uma destas rotas.

2.2.1 Pirólise

Pirólise ou craqueamento térmico é um processo de refino de óleos e gorduras que consiste na quebra (*crack*) que ocorre em altas temperaturas (acima de 350°C), provocando a quebra das moléculas dos triglicerídeos, na presença ou ausência de catalisador, formando uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2003; SUAREZ *et al.*, 2007). A Figura 8 apresenta um exemplo de pirólise de triglicerídeos com a formação dos produtos, de onde pode ser observado que este processo produz uma série de produtos que, segundo a literatura, apresentam propriedades adequadas para serem utilizados como combustíveis líquidos.

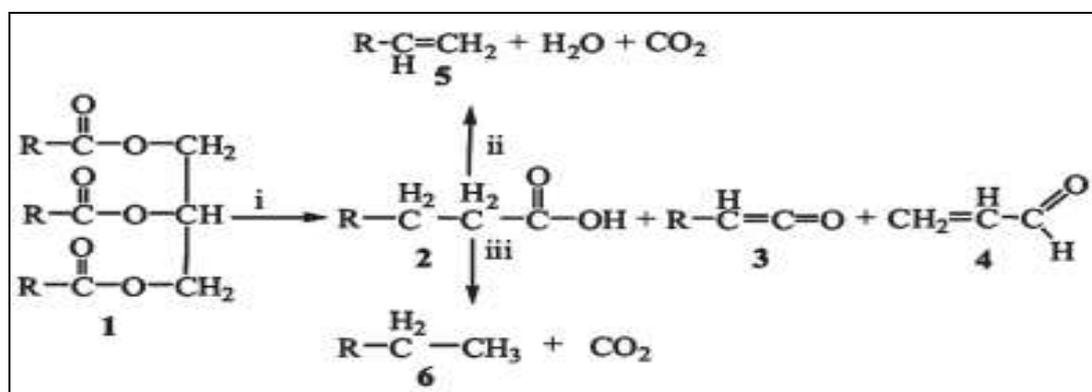


Figura 8: Pirólise de triglicerídeo (1), Ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais – SUAREZ *et al.* (2007).

2.2.2 Microemulsificação

Microemulsão é definido como uma dispersão de equilíbrio coloidal de fluidos isotrópicos, claros translúcidos, termodinamicamente estáveis, formada espontaneamente por dois líquidos imiscíveis (óleo vegetal e álcool) e um fluido anfifílico iônico ou não (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001).

Segundo MA e HANNA (1999), apesar de baixas viscosidades e melhores padrões de otimização e não ter sido observado nenhuma deterioração significativa do desempenho, a longo prazo provocam depósito de carbono no motor, aderência do bico injetor, combustão incompleta e um aumento da viscosidade de óleos lubrificantes. A Figura 9 apresenta vistas de tais problemas ocasionados pelo uso de óleos vegetais não reagidos em motores de combustão interna.



Figura 9: Acumulo de carbono no motor e entupimento do bico injetor provocado pelo uso de óleos vegetais não reagidos em motores de combustão interna – INNOCENTINI (2007).

2.2.3 Esterificação

Esterificação é a reação de um ácido carboxílico (R_1COOH) com um álcool (R_2OH) para obtenção de éster (R_1COOR_2) e co-produto água, podendo ser hidrolisado pela água produzida. Consequentemente, esterificação e hidrólise alcançam o equilíbrio (CHEMSEDDINE e AUDINOS, 1995). Embora vários estudos de esterificação sejam reportados na literatura (CHEMSEDDINE e AUDINOS, 1995; GODDARD *et al.*, 2000; GIRI *et al.*, 2005; TESER *et al.*, 2005; JACKSON *et al.*, 2006; NI e MEUNIER, 2007, MARCHETTI e ERRAZU, 2008), este processo não é o mais utilizado industrialmente para a produção direta de biodiesel a partir de óleos vegetais. A Figura 10 mostra a reação química deste processo.

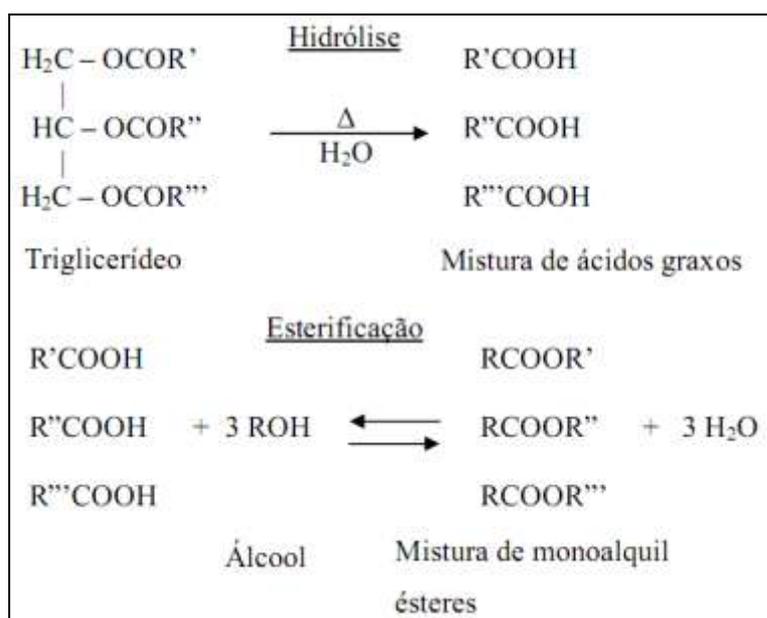


Figura 10: Esquema da reação de hidrólise de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos – adaptado de MINAMI e SAKA (2006).

Por outro lado, este processo é bastante empregado industrialmente para a purificação de óleos vegetais com elevado teor de acidez livre. Neste processo, a idéia é reduzir a acidez do óleo pelo processo de esterificação e, posteriormente, empregar a rota tradicional de transesterificação para a conversão direta do óleo vegetal (triglicerídeos) em ésteres. Outra rota de emprego da esterificação reside num processo combinado de hidrólise inicial dos triglicerídeos para a produção de ácidos graxos e posterior emprego do processo de esterificação para produção do biodiesel (ARANDA e ANTUNES, 2004).

2.2.4 Transesterificação

O aparecimento da transesterificação é datado de 1846, quando Rochieder descreveu a produção de glicerol pela etanólise de óleo de mamona. A partir desta experiência, o processo de alcoólise tem sido estudado mundialmente (DEMIRBAS, 2003; DEMIRBAS, 2005). A transesterificação ou alcoólise consiste na reação de um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) com um álcool (metanol ou etanol), resultando na produção de 3 moles de ésteres (biodiesel) e 1 mol de glicerol (MA e HANNA, 1999). A representação da reação é apresentada na Figura 11.

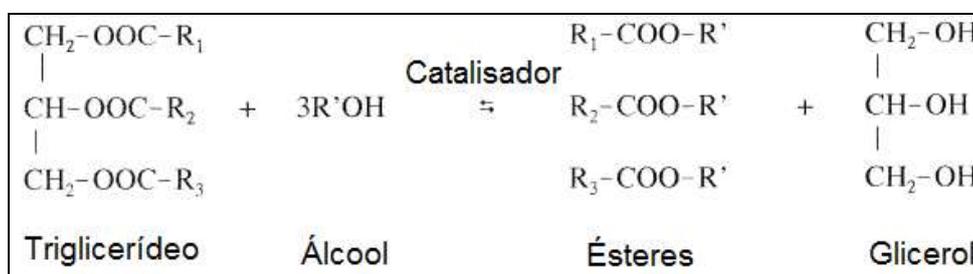


Figura 11: Representação da reação de alcoólise de triglicerídeos – MA e HANNA (1999)

A transesterificação é uma reação reversível que ocorre em três etapas reacionais (BUSTO *et al.*, 2006), conforme representado na Figura 12, empregando metanol como álcool. Estas etapas consistem na substituição sequencial de ácidos graxos ligados ao glicerol do triglicerídeo com radicais hidróxidos provenientes dos alcoóis. A estes ácidos graxos estão ligados os radicais alquila dos alcoóis, produzindo ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Ao final das três etapas, os produtos são então glicerol e os três ésteres produzidos, um em cada etapa da reação.

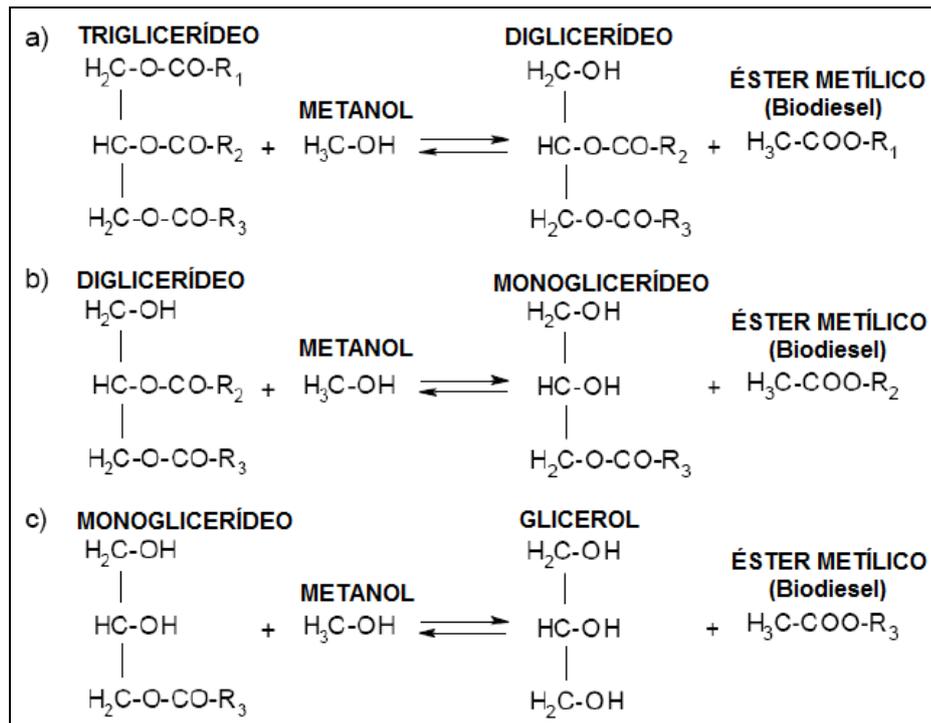


Figura 12: Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos em etapas – INNOCENTINI (2007).

A transesterificação de triglicerídeos pode ser conduzida por rotas catalíticas e não catalíticas onde diferentes tipos de catalisadores (básicos, ácidos ou enzimáticos) podem ser empregados (MADRAS *et al.*, 2004). De forma genérica, as rotas ou processos que podem ser empregados para a transesterificação de óleos vegetais podem ser esquematizados na Figura 13.

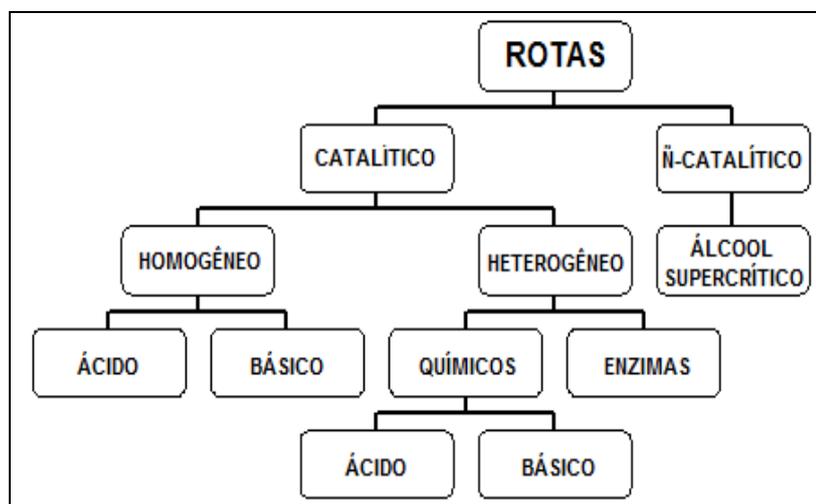


Figura 13: Potenciais rotas tecnológicas para a transesterificação de óleos vegetais

Tradicionalmente, a transesterificação é realizada empregando catalisadores homogêneos ácidos (p.e. ácido sulfúrico) ou básicos (p.e. hidróxido de sódio) (FUKUDA *et al.*, 2001; KNOTHE *et al.*, 2002). A catálise básica é bastante sensível à acidez do óleo vegetal e ao conteúdo de água presente (reação de saponificação, resultando na formação de sabões), levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos da reação. Apesar da transesterificação empregando catalisadores ácidos minimizar tais inconvenientes, a cinética da reação é mais lenta. Por outro lado, em sistemas com alto teor de acidez livre e/ou elevado conteúdo de água, a catálise ácida pode ser empregada (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000; MA e HANNA, 1999).

Paralelamente, vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para catalisar a reação de transesterificação. Dentre os mesmos, podem ser citados diversos tipos de zeólitas, trocadas ou não, e materiais com características básicas ou ácidas, tais como óxido de magnésio, óxido de nióbio e hidrotalcitas, entre outros como apresentado na seção anterior (OOI *et al.*, 2004; DOSSIN *et al.*, 2006). Alguns trabalhos na literatura apontam para o emprego de enzimas (lípases) como catalisador para a reação de transesterificação (ISO *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2005b). Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos na direção do desenvolvimento de sistemas enzimáticos de baixo custo, no presente momento, o elevado custo da produção e purificação de enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção em escala de biodiesel com tais biocatalisadores (MADRAS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

Como ressaltado na seção anterior, apesar de elevadas conversões serem passíveis de serem alcançada com o emprego de catalisadores heterogêneos (químicos ou enzimáticos), em geral a cinética de tais reações é lenta, principalmente devido a questões de transferência de massa. Uma alternativa para aumentar as taxas cinéticas reside na adição de cossolventes (gases comprimidos sub ou supercríticos) que sabidamente diminuem a viscosidade do meio e aumentam o coeficiente de difusão dos solutos no solvente (MC HUGH e KRUKONIS, 1994; ARAI *et al.*, 2002). Neste contexto, a próxima seção apresenta um breve apanhado da literatura acerca da produção de biodiesel empregando fluidos supercríticos ou próximos do ponto crítico.

2.3 Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico

O ponto a partir do qual não há distinção entre as fases líquida e gasosa de uma substância pura é chamado de ponto crítico. Este ponto é caracterizado pela temperatura crítica, T_c , pressão crítica, P_c , e volume molar crítico, V_c , da substância. A Figura 14 apresenta o diagrama de fases pressão em função da temperatura para o metanol. Em temperaturas e pressões acima dos valores críticos, o sistema encontra-se uma fase denominada supercrítica onde as propriedades são intermediárias entre as fases gasosa e líquida. Tipicamente a densidade dos fluidos nesta fase é similar àquela da fase líquida, o que reforça o poder solvente da substância neste estado. Por sua vez, a viscosidade, tensão superficial e a difusividade são próximas dos valores de gases, o que melhora as propriedades de transporte do solvente e faz com que limitações de transferência de massa em reações químicas sejam minimizadas quando comparadas com reações em fase líquida (ARAI *et al.*, 2002; MC HUGH e KRUKONIS, 1994).

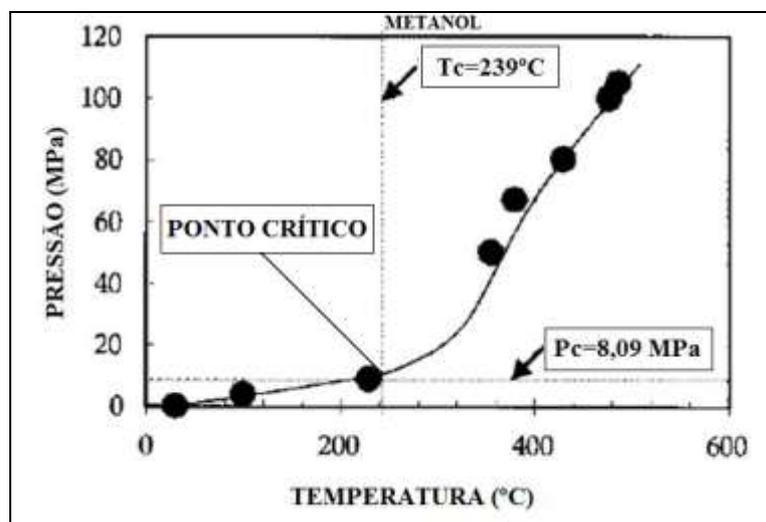


Figura 14: Diagrama de fases pressão em função da temperatura para o metanol. Adaptado de KUSDIANA e SAKA (2001a)

As propriedades físicas singulares de tais fluidos (densidade próxima à do líquido e viscosidade, difusividade e tensão superficial apresentando valores próximos aos do estado gasoso) tem direcionado uma vasta gama de aplicações de tais fluidos em processos químicos,

farmacêuticos e de alimentos, entre outros (MC HUGH e KRUKONIS, 1994). A Tabela 6 apresenta as propriedades críticas de alguns fluidos de interesse na transesterificação de óleos vegetais.

Tabela 6: Propriedades críticas de algumas substâncias puras de interesse na reação de transesterificação de óleos vegetais

Álcool	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)
Metanol	512,2	8,1
Etanol	516,2	6,4
Propanol	537,2	5,1
Butanol	560,2	4,9
Propano	369,9	4,25
n-Butano	425,2	3,8
CO ₂	242,2	7,29
Glicerol	850	7,5

SAKA e KUSDIANA (2001), KUSDIANA e SAKA (2001a e b) e DEMIRBAS (2002, 2003) apresentaram trabalhos no desenvolvimento de um processo para produção de biodiesel em sistema não catalítico, empregando metanol supercrítico como solvente/reagente. Os trabalhos foram realizados em pequenos reatores em batelada e indicaram que a cinética da reação é extremamente rápida (cerca de 3 minutos para conversão completa). A produção de biodiesel não catalítico com metanol supercrítico mostrou ser um processo simples e de alto rendimento (DEMIRBAS, 2005). A idéia básica dos autores era utilizar um reator de aço inoxidável com volume aproximado de 5 mL preenchido com cerca de 3 mL de óleo de canola e 2 mL de metanol, dependendo da razão molar em estudo. O reator, dotado de sistema para aquisição de temperatura e pressão, era inserido num banho de água numa temperatura de 400°C. A medida que a temperatura da reação era incrementada, a pressão do sistema também se elevava. O reator era mantido por cerca de 2 a 3 minutos no banho de água quente e, então, imediatamente imergido em um banho de água fria (15°C), de forma que as condições ambientes de temperatura e pressão eram rapidamente alcançadas. O sistema era

deixado em repouso por cerca de 30 minutos e as fases que estavam já segregadas eram analisadas por cromatografia líquida.

Em trabalhos posteriores os autores mostraram que o sistema não é sensível a presença de água e/ou do conteúdo de ácidos graxos livres presente na matéria prima (KUSDIANA e SAKA, 2004a). Tais aspectos são altamente interessantes uma vez que permitem eliminar etapas de pré-tratamento da matéria prima como no caso dos processos convencionais catalíticos de produção. As Figuras 15 e 16 resumem os resultados de KUSDIANA e SAKA (2004a), podendo-se dizer que estes foram os grandes propulsores da tecnologia, uma vez que permitiram vislumbrar um processo de reação extremamente rápido aliado a não necessidade de purificação excessiva da matéria prima.

Nas figuras 15 e 16 podemos observar que no processo supercrítico a presença de água ou de ácido graxo não influencia no rendimento da reação, independente do percentual de água e ácido graxo da matéria-prima. Por outro lado, na catálise homogênea básica e ácida ambos sofrem influência no rendimento da reação, a ácida com influência maior do percentual de água e a básica no percentual de ácidos graxos, indicando a necessidade de purificação da matéria-prima e, conseqüentemente, incrementado os custos destas rotas em relação ao processo supercrítico.

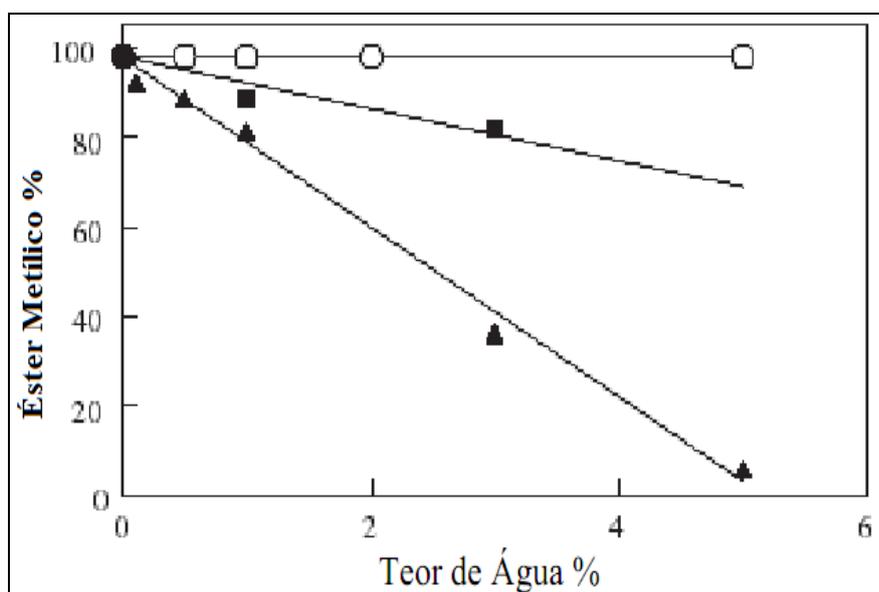


Figura 15: Efeito do teor de água sobre a conversão em ésteres metílicos: comparação entre metanol supercrítico (○) e catálise homogênea básica (■) e ácida (▲) – KUSDIANA e SAKA (2004a).

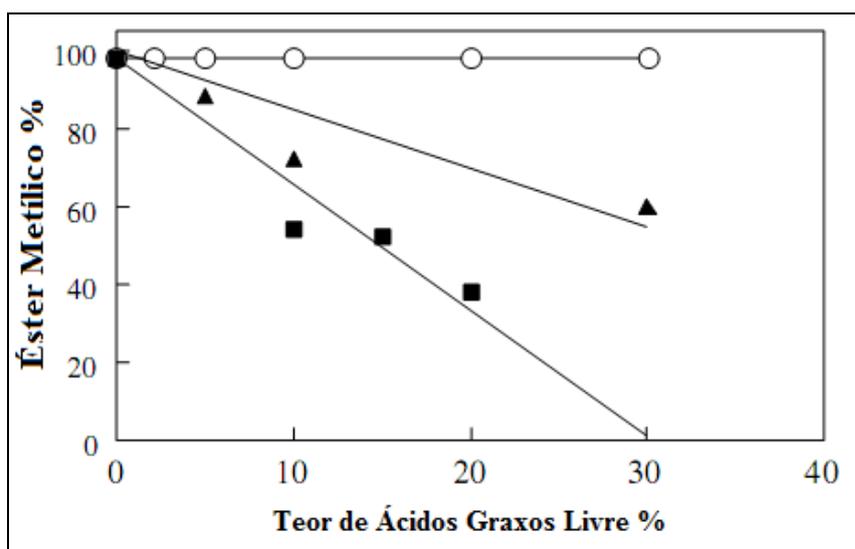


Figura 16: Efeito do teor de ácido graxo sobre a conversão em ésteres metílicos: comparação entre metanol supercrítico (○) e catalise homogênea básica (■) e ácida (▲) – KUSDIANA e SAKA (2004a).

A idéia básica do tratamento supercrítico é a relação entre pressão e temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, tais como constante dielétrica, viscosidade, densidade e polaridade (DEMIRBAS, 2005). De acordo com KUSDIANA e SAKA (2001a), a diminuição da constante dielétrica do álcool no estado supercrítico acarretaria num acréscimo da solubilidade do óleo no álcool. Conseqüentemente, o álcool no estado supercrítico propiciaria um meio para formar uma única fase homogênea da mistura reacional, o que seria benéfico para o contato entre os reagentes e para a cinética da reação ser extremamente rápida.

Segundo HE *et al.* (2007), o método supercrítico apresenta vantagens em relação às demais metodologias apresentadas para produção de biodiesel, dentre as quais podem ser destacadas:

- a. Nenhum catalisador é utilizado na reação, assim os processos de purificação são muito mais simples, desde que o processo de separação do catalisador e dos produtos saponificados não é necessário;
- b. A reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional de transesterificação, visto que a taxa de conversão é bastante elevada. A reação de transesterificação catalítica requer, em alguns casos, horas para alcance do equilíbrio da reação, enquanto o método supercrítico permite que a reação seja conduzida em tempos muito rápidos, em torno de 2 a 4 minutos;

- c. Matérias-primas de baixa qualidade podem ser usadas no método supercrítico, uma vez que elevados teores de ácidos graxos livres e água não apresentam efeito negativo na reação. Catalisadores são muito sensíveis à água e aos ácidos graxos livre. O teor de água deve ser inferior a 0,06% (m/m) e de ácidos graxos livres menor que 0,5% (m/m) na transesterificação catalisada por bases.

Dada estas características do processo que emprega alcoóis supercríticos como solventes/reagentes da reação, uma vasta quantidade de trabalhos surgiram na literatura nos últimos 3 anos (BUNYAKIAT *et al.*, 2006; BUSTO *et al.*, 2006; MINAMI e SAKA, 2006; HE *et al.*, 2007; HEGEL *et al.*, 2007; RATHORES e MADRAS, 2007; SAWANGKEAW *et al.*, 2007; VARMA e MADRAS, 2007; WANG e YANG, 2007; ANITESCU *et al.*, 2008; DEMIRBAS, 2008; IMAHARA *et al.*, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2008a e b; SONG *et al.*, 2008).

A imensa maioria dos trabalhos é focada em processo em batelada e empregando metanol como álcool. Em geral os trabalhos são focados em diferentes oleaginosas e fontes de matérias primas, sendo que os resultados obtidos nestes trabalhos concordam nos pontos chave da técnica: altas conversões e tempos de reação extremamente reduzidos. Por outro lado, dois aspectos ainda estão pouco explorados na literatura: o desenvolvimento de processos contínuos empregando etanol em condições supercríticas e as condições severas de reação. Neste aspecto, em geral temperaturas superiores a 300°C devem ser empregadas e pressões tipicamente maiores do que 200 bar para garantir a homogeneidade do meio reacional. É importante notar que quando se opera com o processo em batelada, o controle da temperatura e da pressão da reação de forma independente é bastante difícil, uma vez que a pressão do sistema é resultado da temperatura da reação.

HE *et al.* (2007) apresentaram um estudo sobre a transesterificação contínua e não catalítica de óleo de soja utilizando metanol supercrítico, tendo obtido 77% de conversão a 310°C e 350 bar utilizando uma razão molar óleo:álcool de 1:40. O trabalho em questão apresentou o estudo do efeito da razão molar óleo:metanol, temperatura, pressão e tempo de residência sobre a conversão da reação. SILVA *et al.* (2007) desenvolveram um processo contínuo para produção de biodiesel em etanol supercrítico empregando reator PFR em pressões da ordem de 200 bar e temperaturas em torno de 350°C (Figura 17). A principal vantagem do processo reside no reator tubular, no qual elevadas pressões podem ser mais facilmente controladas e operadas.

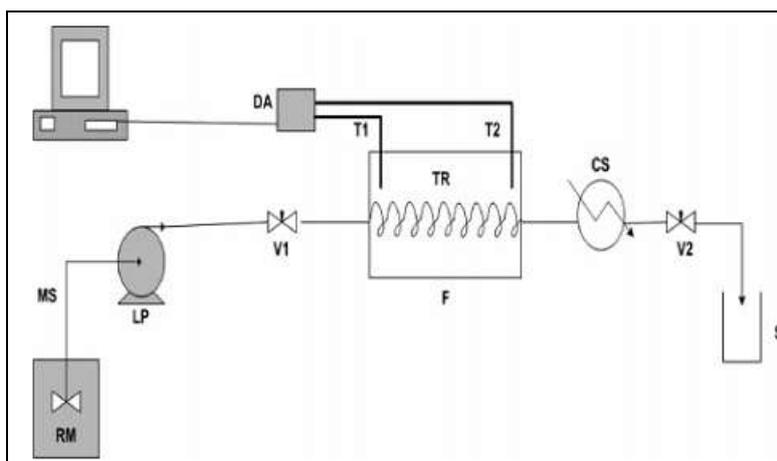


Figura 17: Diagrama esquemático do aparato experimental proposto por SILVA *et al.* (2007). RM: Mistura Reacional; MS: Agitador Mecânico; LP: Bomba Líquida de Alta Pressão; F: Forno; TR: Reator Tubular; T1 e T2: Termopares; V1 e V2: Válvulas; CS: resfriamento e S: Coleta.

A Figura 18 apresenta os principais resultados obtidos por SILVA e colaboradores (2007), indicando que conversões superiores a 80% foram obtidas a 350°C, atingindo o equilíbrio com um tempo de residência de 15 min. A razão molar mostrou-se uma variável relevante em proporções molares óleo:etanol de até 1:40 e, a partir deste ponto, não mais se observou incremento da conversão da reação, sugerindo que a partir deste ponto a reação pode ser de ordem zero para o álcool.

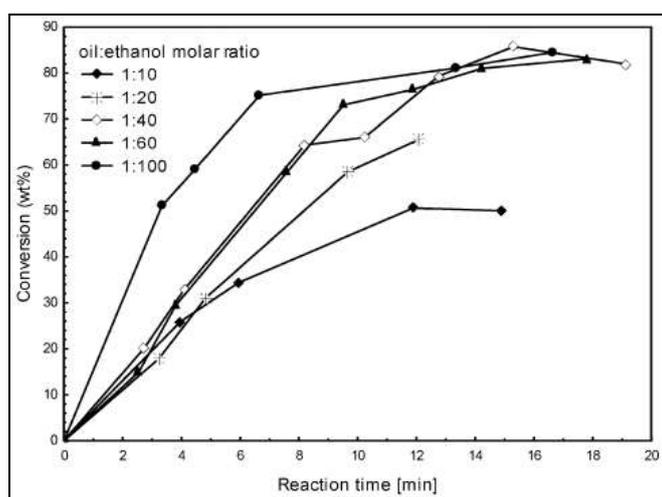


Figura 18: Efeito da razão molar óleo: etanol na conversão da reação a 350°C e 200 bar – SILVA *et al.* (2007).

Recentemente VIEITEZ *et al.* (2008b), realizaram experimentos com processo contínuo supercrítico com etanol e percentuais de água 0, 2,5, 5, 7,5 e 10%, constatando que

nas condições de 350°C e 200 bar, com um tempo de residência de 28 min, rendimentos em ésteres de 77, 70, 68, 60 e 64%, respectivamente, foram obtidos. Neste mesmo trabalho, os autores sugerem também que o tempo de residência influencia na decomposição dos ácidos graxos à medida que se utiliza um percentual de água no meio reacional.

MINAMI e SAKA (2006) propuseram a síntese de biodiesel a partir de óleo de canola em duas etapas reacionais contínuas, que consiste primeiramente na hidrólise dos triglicerídeos em água pressurizada e subsequente esterificação de ácidos graxos em metanol supercrítico. A hidrólise foi realizada em condições operacionais de 320°C e 200 bar e a esterificação a 270°C e 200 bar, tendo sido reportado completa conversão.

2.3.1. Adição de cossolvente

Uma vez que as condições de processo são bastante severas no tocante a temperatura e pressão no processo supercrítico, CAO *et al.* (2005) e HAN *et al.* (2005) apresentaram estudos onde pequenas quantidades de cossolvente (propano e dióxido de carbono) eram adicionados ao sistema reacional metílico em batelada. Como resultado, a conversão completa dos triglicerídeos foi alcançada em temperaturas da ordem de 280°C e em pressões da ordem de 150 bar, conforme apresentam as Figuras 19 e 20. Pode ser observado que a utilização de 5% de propano ou de 10% de dióxido de carbono na reação com metanol leva a conversões praticamente completas dos triglicerídeos a 280°C, diminuindo assim a temperatura de operação dos processos em batelada que tipicamente giravam em torno de 350°C.

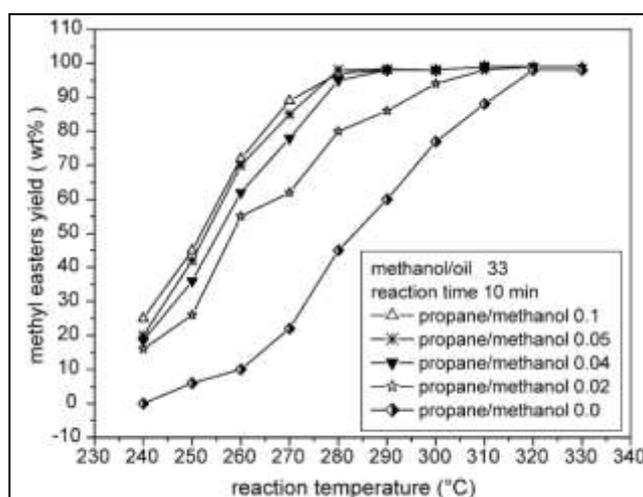


Figura 19: Efeito da adição de propano na conversão de ésteres metílicos vs temperatura – CAO *et al.* (2005).

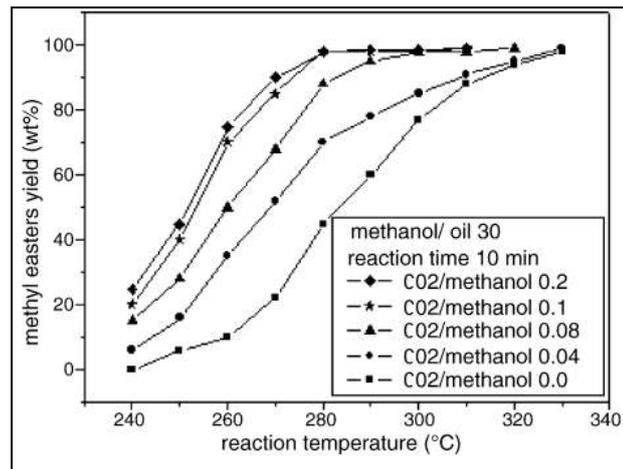


Figura 20: Efeito da adição de CO₂ na conversão de ésteres metílicos vs temperatura – HAN *et al.* (2005).

Em ambos estudos anteriores, o processo é em batelada e o álcool utilizado é metanol, que como já salientado anteriormente tem maior reatividade do que o etanol. Tais resultados foram corroborados por HEGEL *et al.* (2007), que realizaram um estudo em reator batelada utilizando metanol supercrítico com pequenas quantidades de propano adicionados ao sistema reacional. Como resultado, a conversão completa dos triglicerídeos foi alcançada em temperaturas da ordem de 290°C e em pressões da ordem de 100 bar, como mostra a Tabela 7. Por outro lado, o efeito do propano no meio reacional não foi tão marcante quanto nos trabalhos de CAO *et al.* (2005) e HAN *et al.* (2005) (ver experimentos 7 a 10). Neste mesmo trabalho, os autores demonstraram que dependendo da condição do processo pode ocorrer transição de fases no sistema reacional, ou seja, o sistema pode ficar bifásico.

Tabela 7: Condições experimentais de reações de transesterificação de óleo de soja com metanol supercrítico e adição de propano – adaptado de HEGEL *et al.* (2007)

Experimento	Composição (% peso)			Densidade	P	T	Rendimento
	Óleo	Metanol	Propano	Global (g/cm ³)	(MPa)	(K)	(%)
Efeito Global da Densidade							
1	53.93	45.88	0.19	0.8051	14.3	573.1	
2	48.28	47.56	4.16	0.5696	8.9	560.9	96.0
3	28.20	67.18	4.62	0.5132	12.6	588.1	
Efeito da concentração de Óleo							
4	20.16	74.33	5.51	0.4307	11.6	566.3	
5	28.20	67.18	4.62	0.5132	8.8	543.1	97.2
6	48.28	47.556	4.16	0.5696	7.0	543.1	88.3
Efeito da Adição de Propano							
7	29.57	70.43		0.4895	9.6	560.9	99.0
8	28.20	67.18	4.62	0.5132	10.2	560.9	98.5
9	25.63	61.02	13.35	0.5649	10.9	543.1	96.7
10	22.44	53.45	24.11	0.6450	21.1	560.9	93.7

ANITESCU *et al.* (2008), propuseram um trabalho em processo contínuo com metanol/etanol supercrítico, óleo de soja e girassol, utilizando CO₂ como co-solvente da reação. Os resultados indicaram conversão quase completa dos triglicerídeos em temperaturas de 350°C e em pressões da ordem de 100 bar. Um aspecto relevante neste estudo é a análise do comportamento de fases do meio reacional em função da temperatura, indicando que para o sistema estar completamente homogêneo na pressão investigada, são necessárias temperaturas em torno de 400°C. A Figura 21 indica a evolução do comportamento de fases em função da temperatura do meio reacional obtido pelos autores. Tal estudo é de extrema relevância quando se considera o escoamento dos fluidos num sistema sem agitação como é o caso dos reatores tubulares, podendo estar indicando que o escoamento, dependendo do nível de turbulência do meio pode estar ocorrendo num sistema bifásico.

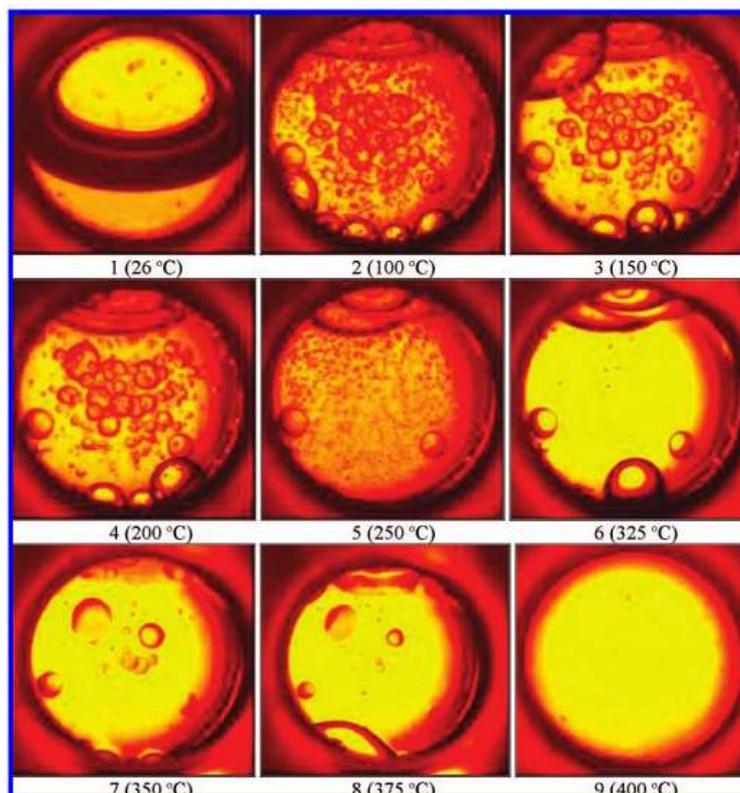


Figura 21: Miscibilidade de óleo de soja e etanol a partir da temperatura ambiente a 400°C, a 100 bar, com razão molar óleo:álcool 1:16 – ANITESCU *et al.* (2008).

2.4 Considerações

Neste Capítulo procurou-se relatar o estado da arte acerca da produção de biodiesel, com ênfase na transesterificação etílica não catalítica em condições supercríticas. Inicialmente, no tocante à produção de biodiesel no cenário nacional, é correto afirmar que o Brasil se destaca na produção mundial óleo de soja e de etanol, confirmando a vocação do país na consolidação da matriz energética em energias renováveis e com uma grande potencial para produção de biodiesel a partir destas duas matérias-primas, com as quais apresenta elevado nível de tecnologia nacional implantada e consolidada.

O emprego de um álcool em condições supercríticas nas reações de produção de biodiesel apresenta diversas vantagens em relação aos métodos convencionais: não utilização de catalisador, baixos tempos de reação e a separação facilitada dos produtos da reação. A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os vários processos de produção de biodiesel.

Tabela 8: Comparação de processos para produção de Biodiesel - BUNYAKIAT *et al.*(2006).

Variável	Catálise Homogênea	Catálise Heterogênea	Catálise Enzimática	Metanol Supercrítico
Tempo de reação	0,5 – 4 h	0,5 – 3 h	1 – 8 h	2 – 6 min
Condições da reação	1 bar 30-65 °C	1 a 50 bar 30-200 °C	1 a 100 bar 30-45 °C	> 80 bar > 250 °C
Rendimento	altos	altos	moderados a altos	altos
Catalisador	ácido ou básico	óxidos e carbonatos	lipases	não
Remoção para purificação	álcool, catalisador	álcool	álcool	álcool
Desperdício	água	não	não	não
Purificação da glicerina	baixo	moderado	moderado	alto
Processo	complicado	complicado	complicado	simples

As análises desta tabela juntamente com a revisão da literatura apresentada neste capítulo indicam que o processo de produção de biodiesel em meio supercrítico é bastante promissor, principalmente em função das elevadas conversões em curtos tempos reacionais, a pouca influência da pureza da matéria-prima e a separação/purificação dos produtos facilitada em função da não utilização de catalisadores. Por outro lado as condições de reação são ainda bastante severas em relação a temperatura e pressão de trabalho e os atrativos supracitados são bastante evidenciados na literatura para processos em batelada e empregando metanol como álcool da reação.

Os poucos trabalhos da literatura que utilizam o processo contínuo para produção de biodiesel surgiram a partir de 2006 e o fazem com reatores tubulares. Em geral, os resultados obtidos destes trabalhos indicam uma cinética mais lenta do que aquela apresentada para os processos em batelada. Da mesma forma, os trabalhos da literatura que empregam etanol como álcool também não alcançam os indicadores dos processos metílicos: as conversões são menores e com tempos reacionais mais longos (tipicamente da ordem de 10 a 20 minutos).

Em 2005, surgiram alguns trabalhos relacionados ao emprego de cossolventes para amenizar as condições do processo, onde foi investigado o efeito da adição de propano e dióxido de carbono ao meio reacional. Os resultados destes dois trabalhos indicaram que a produção de biodiesel metílico em modo batelada é auxiliada pela adição destes cossolventes, sendo o propano um melhor solvente para o processo do que o dióxido de carbono em função de sua maior afinidade com os óleos vegetais. Porém, ainda não existem trabalhos na literatura que foquem a produção de biodiesel etílico em meio contínuo explorando os efeitos da adição de propano como cossolvente da reação em meio supercrítico.

Em 2008 surgiram dois trabalhos relacionados com o comportamento de fases do meio reacional no sistema de produção de biodiesel em meio supercrítico. Os resultados indicam que dependendo das condições operacionais do processo, pode ocorrer separação de fases no sistema. Tal fato é extremamente relevante quando se considera a reação ocorrendo em reatores tubulares, onde dependendo da velocidade de escoamento e da geometria do reator a turbulência do meio reacional pode ser bastante alterada e influenciar a cinética da reação. Neste ponto cumpre assinalar que a literatura ainda é bastante carente de trabalhos que investiguem o efeito desta agitação do sistema investigando o efeito de distintos volumes e diâmetros dos reatores tubulares.

Neste contexto, este trabalho procura contribuir em dois aspectos com a literatura científica da área de biodiesel: o primeiro é a investigação do efeito da adição de propano na produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo e o segundo reside na investigação de distintas geometrias do reator tubular a alta pressão, aspectos estes que ainda são lacunas na literatura. Por fim o trabalho é justificado no contexto nacional por empregar etanol como álcool e óleo de soja, substratos estes em que o país é um dos líderes mundiais de produção e com tecnologia nacional já estabelecida e consolidada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas às especificações dos materiais, descrição do aparato experimental montado para as reações de transesterificação contínua de óleo de soja, procedimento e planejamento experimental elaborado para o alcance dos objetivos propostos e a metodologia analítica utilizada na quantificação da conversão da reação.

3.1 Especificação dos reagentes

Nas reações de transesterificação foram utilizados como substrato óleo de soja comercial (Marca Soya) sem nenhum tratamento prévio e álcool etílico (Marca MERCK 99,9% de pureza). Como co-solvente propano (White Martins, 99,5% de pureza na fase líquida).

Para as análises cromatográficas em fase gasosa foi utilizado heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich) como padrão interno e como solvente hexano (F. MAIA, 98,5% de pureza). Padrões cromatográficos de ésteres etílicos (palmitato de etila, oleato de etila, linoleato de etila, linolenato de etila e padrões C12 à C24) utilizados no desenvolvimento da metodologia cromatográfica, eram de procedência Sigma-Aldrich.

3.2 Aparato Experimental

O sistema experimental desenvolvido neste trabalho foi concebido a partir do aparato descrito por SILVA *et al.* (2007), e consiste em um reator tubular para operar em condições supercríticas com alimentação da mistura reacional de óleo de soja e álcool etílico (substrato), com adaptação de uma linha para adição do co-solvente (propano). Ressalta-se que o equipamento foi totalmente construído no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Tecnologias Limpas do ITP (LTTL) a partir de materiais adquiridos no mercado nacional (forno, válvulas, conexões, tubulações, indicadores e termopares) e importados (bomba de seringa e bomba de HPLC). A Figura 22 apresenta um diagrama esquemático da unidade experimental concebida para a consecução do presente trabalho.

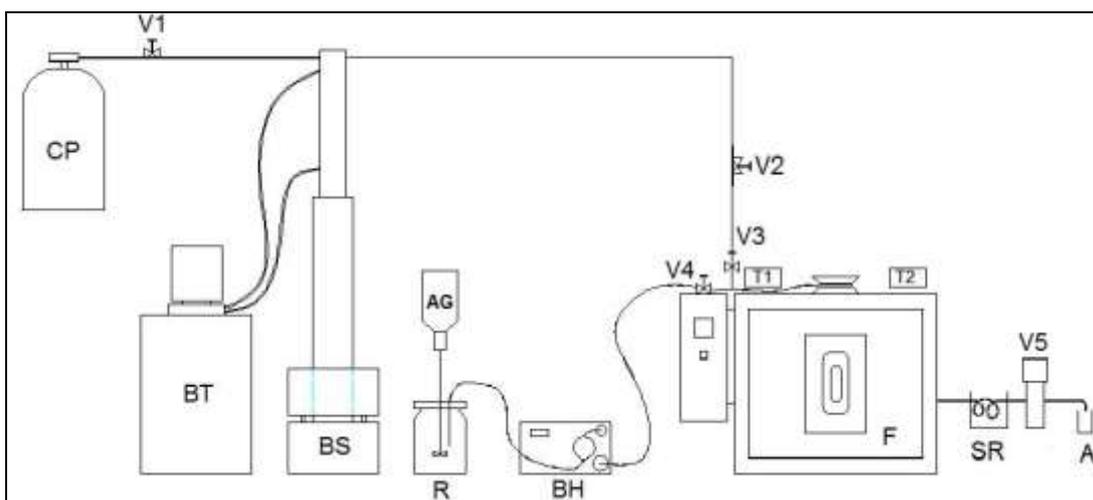


Figura 22: Diagrama esquemático do aparato experimental para o estudo da transesterificação de óleos vegetais em meio supercrítico contínuo com adição de cossolventes.

Na Figura 22, os seguintes itens estão presentes com as respectivas funções dentro da unidade:

CP – Cilindro de gás, com propano liquefeito sob alta pressão, utilizado como co-solvente na reação de transesterificação.

V1 - Válvula esfera (Marca SWAGELOK, Modelo SS-83KS4, pressão de operação de até 400bar). Válvula utilizada para segurança do cilindro.

V2 - Válvula esfera (Marca SWAGELOK, Modelo SS-83KS4, pressão de operação de até 400bar). Válvula utilizada para liberar alimentação do gás para o reator.

V3 - Válvula uma via (Marca HIP, Modelo 15-41AF1-T, pressão de operação de até 1034bar). Válvula utilizada para evitar refluxo do sistema para bomba seringa.

V4 – Válvula métrica tipo agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1, pressão de operação de até 1034bar). Válvula utilizada para controlar a alimentação do reator.

V5 – Back Pressure Regulator (BPR) Válvula reguladora de pressão que consiste de um sistema semi-automático de regulação de pressão, designado para aplicações com alta pressão (Marca SWAGELOK, Modelo KHB1WOA4C6P60000, pressão de operação de até 400bar). Válvula utilizada para o controle da pressão e despressurização do sistema.

F – Forno (Marca JUNG, Modelo 2310) potência de 3,6kW, com controlador e indicador de temperatura (Marca JUNG, Modelo N1100), o qual fornece temperatura necessária para

reação. Os reatores foram constituídos por tubos de 1/4 e 1/8 de polegadas de diâmetro externo, espessura de parede de 0,065 e 0,035cm, respectivamente, construídos em aço inox 316 sem costura (Marca SANDVIK) e acondicionado no interior do forno, dotado de uma zona de pré-aquecimento composta de um tubo de aço inox 316 de 1/16” de diâmetro externo (Marca SANDVIK) de 2m de comprimento. Termopares foram inseridos na entrada e na saída do reator através de conexões do tipo T (SWAGELOK) para possibilitar a tomada da temperatura no seio do meio reacional. A Figura 23 apresenta uma vista do reator de 1/4 de polegadas (volume do reator de 30mL) e da zona de pré-aquecimento posicionado no interior do forno.



Figura 23: Detalhe do reator tubular inserido no interior do forno de aquecimento com conexões para os termopares e zona de pré-aquecimento.

BS - Bomba Seringa ISCO da SÉRIE-D (MODEL 260D - Marca ISCO). Esta bomba opera em modo de fluxo constante (0,01 mL/min a 107 mL/min) ou pressão constante (0 a 517,1 bar). A bomba é utilizada para controlar a adição de propano no meio reacional.

BH - Bomba de alta pressão de líquidos (HPLC) Digital Série III (Marca Acuflo). Este tipo de bomba opera com vazão constante (0,1 mL/min a 10 mL/min) e pressão de trabalho de 0 a 414 bar. A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação.

BT – Banho termostático (Marca JULABO, modelo EH). O banho é utilizado para resfriar a camisa da bomba seringa para acondicionar maior quantidade de gás.

R – Recipiente para mistura reacional constituída de óleo de soja e álcool etílico em proporções molares determinadas pelo planejamento de experimentos.

AG - Agitador mecânico (Marca FISATOM, Modelo 713D). Inserido em frasco contendo a mistura reacional, utilizado para homogeneizar e manter a mesma sob agitação constante durante a reação (350 RPM).

SR - Sistema de resfriamento. Após decorrida a reação, a carga passava por uma banho com água a temperatura ambiente, com o objetivo de paralisar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem.

TP1 e TP2 - Indicadores de temperatura, (marca NOVUS, Modelo N1500) com termopares de isolamento mineral tipo K (Marca SALCAS).

A - Amostragem.

A Figura 24 apresenta uma vista geral da unidade experimental para o estudo da produção de biodiesel contínuo em sistema a alta pressão com a adição de gases pressurizados como cossolventes.



Figura 24: Unidade experimental montada para o estudo da transesterificação de óleos vegetais em meio contínuo supercrítico com adição de propano como cossolvente.

3.3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental consiste no bombeamento contínuo dos substratos óleo de soja e álcool etílico (previamente homogeneizada por agitador mecânico) a uma dada razão molar (óleo:álcool etílico) e vazão volumétrica de alimentação determinada no planejamento de experimentos, até o tempo necessário para preencher todo o sistema reacional com a mistura. Durante o preenchimento do reator, aquecia-se o forno até a temperatura da reação. Monitorava-se a temperatura da reação através dos termopares acoplados na entrada e saída do reator, os quais foram ligados aos indicadores de temperatura, e ajustava-se a mesma pelo controlador do forno, até se atingir a temperatura desejada.

Uma vez que a temperatura desejada estava estabilizada, todo sistema era pressurizado até a pressão de trabalho pelo ajuste da válvula semi-automática (*back pressure regulator*). A bomba de deslocamento positivo foi então setada para a vazão de trabalho. Uma vez que todo o sistema estava estabilizado (pressão de trabalho constante, temperatura de entrada e saída do reator constante e processo em fluxo) o sistema foi deixado operar durante no mínimo dois tempos de residência para só então coletar as amostras para análise. O tempo para o sistema todo estabilizar as condições girava em torno de 2 horas.

Na saída do forno de aquecimento a mistura reacional passava por um sistema de resfriamento antes de chegar à válvula reguladora. Este procedimento foi realizado uma vez que a válvula foi dimensionada para operar em temperaturas de no máximo 200°C. Após a válvula, as amostras foram coletadas em recipientes identificados em quantidades suficientes para análises de ésteres etílicos por cromatografia gasosa (aproximadamente 2 mL em cada coleta). Para o cálculo do tempo de residência, dividiu-se o volume do reator pela vazão de alimentação da mistura, óleo e álcool da bomba de líquido.

Para os experimentos com adição de propano, paralelamente ao aquecimento do forno, o banho termostático acoplado a bomba de seringa era ligado e quando a temperatura do banho atingia 17°C, efetuava-se um *refill* para abastecer a bomba de alta pressão pela abertura da válvula esfera V1 e do cilindro de gás. Após cerca de 30 minutos de enchimento da bomba de seringa com propano, fechava-se o cilindro e a válvula esfera V1. Pressurizava-se a bomba seringa até uma pressão de 200 bar. Após estabilização da bomba e de todo o sistema reacional, selecionava-se a função de fluxo constante da bomba e abria-se a válvula esfera V2 para alimentação do reator no fluxo constante definido para reação, de acordo com

o planejamento de experimentos. A pressão do sistema como um todo era novamente regulada pela válvula semi-automática na saída do reator.

3.4 Determinação da conversão da reação em ésteres

Neste trabalho, a conversão da reação foi realizada em termos de ésteres etílicos. Neste contexto, os resultados apresentados neste trabalho dizem respeito de biodiesel produzido em relação a quantidade de óleo.

Após a coleta das amostras, era pesada cerca de 100mg da amostra e transferida para um tubo de ensaio, onde era adicionado 400 μ L de solução saturada de NaCl e 4mL de hexano (método 1). A extração realizada ocorreu com auxílio de homogeneizador tipo vortex por 1min. Após ocorrer a separação de fases inferior (álcool não reagido e glicerol) e superior (ésteres e triglicerídeos), transferia-se a fase superior do tubo de ensaio (fase hexânica) para o balão volumétrico de 10 mL, completava-se com hexano. Após, transferia-se uma alíquota de 100 μ L desta solução para um balão volumétrico de 1 mL e adicionava-se 50 μ L de solução padrão interno de heptadecanoato de metila (C17:0) na concentração de 5000mg/L, completando-se o volume com hexano. Este procedimento garante que todos os ésteres produzidos e mono, di e triglicerídeos e ácidos graxos livres não reagidos estivessem na solução a ser injetada no cromatógrafo.

Outros métodos de preparo de amostra foram também testados no trabalho. Inicialmente buscou-se a evaporação do álcool das amostras para injeção direta da mistura reacional. Após a coleta das amostras, o álcool residual era evaporado em estufa com circulação de ar (Quimis). A estufa era mantida a 80°C e o tempo necessário para as amostras alcançarem peso constante era tipicamente de 24 a 36 horas (método 2). Após evaporado o álcool, eram pesados 100mg da amostra e adicionados a um balão volumétrico de 10mL, o volume foi completado com hexano. Em seguida 100 μ L dessa solução foram transferidos para um balão volumétrico de 1mL, contendo 50 μ L da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 5000mg L⁻¹). A amostra estava então pronta para injeção no cromatógrafo. Porém, este procedimento demonstrou-se demasiadamente moroso, principalmente no tocante a remoção do álcool das amostras. Neste sentido, buscou-se a substituição da estufa de recirculação por uma estufa a vácuo (QUIMIS, Modelo 0819V2). A

estufa era mantida a 60°C e o tempo necessário para as amostras alcançarem peso constante era tipicamente de 2 a 4 horas (método 3). Porém, nesta metodologia, a evaporação ocorria muito rápida do álcool fazendo com que houvesse perda na recuperação de biodiesel, o mesmo arrastasse parte dos ésteres produzidos junto do álcool.

Testes comparativos entre a mesma amostra indicaram que os métodos de preparo 1 e 2 convergiam para o mesmo resultado, ao passo que o método que envolvia a secagem em estufa a vácuo indicava teores de ésteres tipicamente de 30 a 40% inferiores àqueles dos dois primeiros métodos, dado que parte dos ésteres eram arrastados juntamente com o etanol durante o processo remoção do álcool. Uma vez que os métodos 1 e 2 propiciavam os mesmos valores de teores de ésteres, o primeiro método de preparo foi selecionado em função da rapidez e segurança no preparo das amostras para a quantificação dos ésteres por cromatografia gasosa.

A quantificação em ésteres foi realizada baseada na norma EN 14103 (2001). Análises realizadas no cromatógrafo gasoso, modelo CP-3800 da VARIAN, equipado com detector de ionização de chama (FID). Para a separação dos compostos foi usado uma coluna DB-WAXETR (Ca, EUA) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25µm de espessura de filme com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL min⁻¹. A coluna cromatográfica era mantida inicialmente a 170°C por 1 min, após aquecida numa taxa de 10°C/min até 210°C onde permanecia por 1 min, sendo aquecida novamente numa taxa de 5°C/min até 230°C. As temperaturas do injetor e do detector mantidas a 230°C e as amostras eram injetadas numa razão de split de 1:20. Através dos picos cromatográficos e suas respectivas áreas, foi calculado a conversão em ésteres pela Equação 1:

$$Conversão\acute{E}steres(\%) = \left(\frac{\sum A_{amostra}}{A_{PI}} \right) * \left(\frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (1)$$

onde: $\sum A_{amostra}$ = Somatório das áreas correspondentes a picos do biodiesel (C14 à C24);

A_{PI} = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

C_{PI} = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada (aprox. 250 [mg/L]);

$C_{amostra}$ = Concentração da amostra injetada (aprox. 1000 [mg/L]).

3.5 Planejamento Experimental

Para a realização dos testes experimentais foram estudadas as seguintes variáveis: temperatura, razão molar óleo:álcool, tempo de residência, percentual de co-solvente e geometria do reator.

Com base nos trabalhos da literatura foram feitas investigações com pressão fixa à 200 bar. Após o início dos experimentos deste trabalho, surgiu na literatura o trabalho de ANITESCU *et al.* (2008), indicando que em pressões de 100 bar, o sistema estava bifásico em temperaturas de até 400°C. Ademais, o trabalho de SILVA *et al.* (2007) indicou não haver diferença significativa nas conversões em ésteres na transesterificação etílica de óleo de soja em sistema supercrítico contínuo em pressões entre 70 e 200 bar. Porém tal trabalho não investigava a presença de cossolventes. Para tentar manter o sistema homogêneo em uma única fase, optou-se por fixar a variável pressão em 200 bar durante todo o trabalho.

No tocante a temperatura, a grande maioria dos trabalhos que operam com produção de biodiesel não catalítico em meio supercrítico operam em faixa entre 250 e 350°C (por exemplo, KUSDIANA e SAKA, 2001a,b, 2004a e b; DEMIRBAS, 2002, 2003, 2005, 2006; HEGEL *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; VARMA e MADRAS, 2007; WANG e YANG, 2007; ANITESCU *et al.*, 2008; VIEITEZ *et al.*, 2008a,b; SONG *et al.*, 2008). No presente estudo seguiu a mesma faixa estudada da literatura, entre 250 e 350°C variando em 25°C.

A razão molar óleo:álcool foi investigada numa faixa entre 1:10 a 1:100, faixa esta também tipicamente avaliada nos trabalhos da literatura acima mencionadas. O tempo de residência foi investigado neste trabalho entre 3 e 50 minutos, ajustando o fluxo de alimentação na bomba de HPLC, no intuito de buscar a cinética ou a evolução da conversão da reação com o tempo. O tempo de residência foi calculado de acordo com a Equação 2 (SILVA *et al.*, 2007; VIEITEZ *et al.*, 2008).

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

onde V é o volume do reator (mL) e Q é a vazão volumétrica do substrato (mL/min).

O percentual de propano adicionado no meio reacional foi investigado entre 0 e 20% em base molar em relação ao etanol adicionado. Esta faixa de valores foi obtida com base nos trabalhos de HAN *et al.* (2005); CAO *et al.* (2005), SAWANGKEAW *et al.* (2007) e HEGEL *et al.* (2007), que utilizaram cossolventes (propano e dióxido de carbono) em meio reacional para produção de biodiesel com alcoóis supercríticos, porém com o sistema em batelada.

A literatura indica que os processos contínuos para produção de biodiesel empregando alcoóis supercríticos são mais lentos do que aqueles em batelada. Tais observações podem estar relacionadas ao grau de agitação do meio reacional. Por outro lado, os trabalhos de HEGEL *et al.* (2007) e ANITESCU *et al.* (2008) indicam haver separação de fases no meio reacional em condições tipicamente investigadas na literatura. Neste sentido, distintas geometrias do reator tubular poderiam promover distintos perfis de escoamento no interior do reator e assim diferentes níveis de turbulência no sistema. Assim, para buscar melhor entender estes processos, três distintas geometrias de reatores foram testadas:

- Reator com volume total em torno de 15 mL com diâmetro externo de 1/8” e diâmetro interno em torno de 0,248 cm;
- Reator com volume total em torno de 30 mL com diâmetro externo de 1/8” e diâmetro interno em torno de 0,248 cm;
- Reator com volume total em torno de 30 mL com diâmetro externo de 1/4” e diâmetro interno em torno de 0,505 cm.

Neste trabalho buscou-se não aplicar metodologias fatoriais de planejamento de experimentos, uma vez que o número de variáveis e níveis a serem investigados levaria a números muito elevados de experimentos. Ademais existe deliberadamente o interesse de estudar certas variáveis em mais de dois níveis, a exemplo da temperatura, do tempo de reação, da razão molar óleo:etanol e da quantidade de gás adicionada ao meio reacional. Neste sentido, para cada geometria do reator anteriormente apresentada, as variáveis foram investigadas de acordo com a metodologia de um fator por vez. Apesar desta metodologia não permitir a avaliação de interações entre as variáveis, como comentado o foco é o levantamento de informações detalhadas acerca de cinéticas e da influência de concentrações sobre a conversão em ésteres da reação. As Tabelas de 9 a 12 apresentam as condições experimentais investigadas durante o presente estudo.

Tabela 9: Plano Experimental.

VARIÁVEIS	CONDIÇÕES						
Pressão (bar)	200						
Razão Molar	1:10	1:20	1:40	1:60	1:100		
Temperatura (°C)	250	275	300	325	350		
T.Residência (min)	5	6	10	15	20	30	50
Geometria Reator	1/8"	1/4"	15 mL	30 mL			
Cossolvente (%)	0	2,5	5	10	20		

Tabela 10: Condições Experimentais para o reator de 1/8" de diâmetro externo e volume de 30 mL.

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Tempo de residência[min]	Cossolvente %molar em relação ao etanol
1-2	250	1:40	15 e 30	0
3-4	275	1:40	15 e 30	0
5-6	300	1:40	15 e 30	0
7 a 13	325	1:40	4, 5, 6, 10,15, 20 e 30	0
14 a 17	325	1:10, 1:20, 1:60 e 1:100	15	0
18 a 25	325	1:40	15 e 30	2,5; 5; 10 e 20
26-27	350	1:40	15 e 30	0
28 a 35	350	1:40	15 e 30	2,5; 5; 10 e 20

Tabela 11. Condições Experimentais para o reator de 1/8" de diâmetro externo e volume de 15 mL.

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Tempo de residência[min]	Cossolvente %molar em relação ao etanol
36-37	250	1:40	7,5 e 15	0
38-39	275	1:40	7,5 e 15	0
40-41	300	1:40	7,5 e 15	0
42 a 44	325	1:40	7,5; 10 e 15	0
45 a 48	325	1:40	15	2,5; 5; 10 e 20
49 a 52	325	1:10, 1:20, 1:60 e 1:100	15	0
53 a 55	350	1:40	7,5; 10 e 15	0
56 a 59	350	1:40	15	2,5; 5; 10 e 20
60 a 63	350	1:10, 1:20, 1:60 e 1:100	15	0

Tabela 12: Condições Experimentais para o reator de 1/4" de diâmetro externo e volume de 30 mL.

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Tempo de residência[min]	Cossolvente %molar em relação ao etanol
64-65	250	1:40	15 e 30	0
66-67	275	1:40	15 e 30	0
68-69	300	1:40	15 e 30	0
70 a 75	325	1:40	6,10,15, 20, 30 e 50	0
76 a 83	325	1:10, 1:20, 1:60 e 1:100	30 e 50	0
84 a 91	325	1:40	15 e 30	2,5; 5; 10 e 20
92-97	350	1:40	6,10,15, 20, 30 e 50	0
98 a 105	350	1:40	15 e 30	2,5; 5; 10 e 20
106	350	1:40	40	1,5
107 a 112	350	1:10 e 1:20	30	1,5 e 2,5
113-114	350	1:40	30 e 40	1,5

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Testes de Validação da Unidade Experimental

Testes preliminares foram realizados na unidade experimental montada para verificar a estanqueidade das conexões do reator, tanto a frio quanto com o forno aquecido. Os testes a frio foram realizados em pressões de até 300 bar empregando propano pressurizado para facilitar a visualização de possíveis vazamentos. Os testes de vazamento com o reator aquecido eram realizados com etanol pressurizando o sistema até 300bar e o deixando estático para verificar se havia queda da pressão (monitorada pela bomba de HPLC) indicando o vazamento em algum ponto do mesmo.

Os testes de temperatura e aferição dos termopares foram realizados inserindo termopares calibrados em posições próximas dos termopares tipo K acoplados aos respectivos indicadores. Tipicamente os termopares forneciam temperaturas que concordavam com precisão melhor do que 5°C com os termopares de referência. Foram também realizados testes com diferentes vazões de alimentação ao reator, medindo-se a temperatura na entrada e saída do mesmo, a fim de verificar a diferença de temperatura, tendo sido observado um desvio máximo de 10°C entre a entrada e saída do reator, nas vazões mais elevadas (5 mL/min).

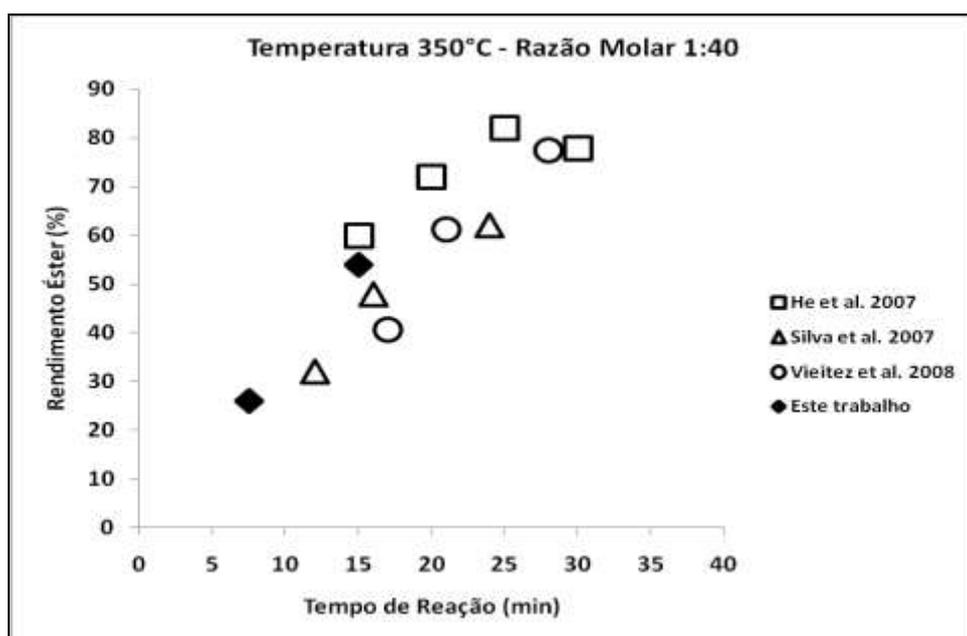
Balanços de massa foram também conduzidos no reator para verificar se a vazão da bomba de HPLC estava aferida. A vazão da bomba foi variada entre 0,5 e 5 mL/min e na saída do reator era coletado a amostra (óleo + etanol em razão molar 1:40) e mensurado o volume após determinado período de coleta (tipicamente 5 a 20 minutos) dependendo da vazão. As pressões de trabalho também foram variadas neste teste (entre 100 e 250 bar). Os resultados indicaram divergências sempre menores do que 5% entre aquelas calculadas pela bomba de HPLC (vazão x tempo) com o volume final coletado na saída do reator.

Para determinar o tempo necessário para que o sistema estabilizasse e, assim, fosse possível coletar amostras com segurança para análise de uma determinada condição do processo, foi avaliado o tempo em que o sistema deveria ficar em fluxo em termos de número de tempos de residência. Em testes iniciais, amostras foram coletadas deixando o reator operar em uma mesma condição durante 1, 2, 3, 4 e 5 tempos de residência. Em todas as condições testadas a partir de dois tempos de residência as amostras convergiam para os mesmos resultados e, assim, o tempo mínimo de operação numa dada condição de processo para que então se procedesse a coleta de amostras foi de 2 tempos de residência.

Após os testes de vazão, calibração da temperatura do reator/termopares, testes de estabilidade de pressão e de confiabilidade (testes de pressão e vazamento) da unidade experimental, procedeu-se à consecução dos experimentos de produção de biodiesel na unidade proposta.

O primeiro conjunto de testes consistiu em reproduzir estudos da literatura que empregavam unidades experimentais similares a proposta desta investigação, porém sem a adição de cossolventes e/ou catalisadores. O procedimento experimental nestes experimentos seguia o procedimento descrito no capítulo anterior.

A Figura 25 apresenta comparações entre dados experimentais de algumas condições obtidos no presente trabalho com aqueles disponíveis na literatura. Observa-se nesta figura que para ambas as condições de temperatura e razões molares entre óleo e etanol, os resultados obtidos no presente trabalho concordam bem com os resultados de HE *et al.* (2007), SILVA *et al.* (2007) e VIEITEZ *et al.* (2008). Estes três trabalhos realizaram investigações em equipamentos contínuos tubulares com geometrias similares àquela utilizada no presente trabalho, demonstrando perfeita reprodutibilidade dos dados disponível da literatura com a unidade experimental. Com estas constatações prosseguimos com nosso estudo das variáveis conforme Tabela 9 do plano experimental.



a

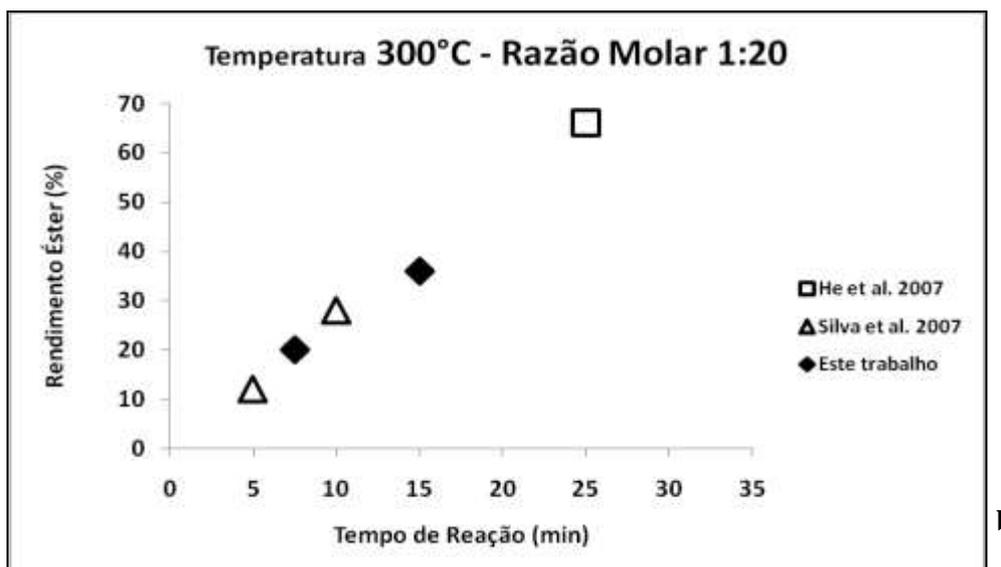


Figura 25. Comparação da performance da unidade experimental montada neste trabalho com resultados da literatura. (a) temperatura de 350°C e razão molar entre óleo e etanol de 1:40. (b) temperatura de 300°C e razão molar entre óleo e etanol de 1:20. Este trabalho na legenda indica os resultados obtidos no presente estudo com reator de 1/4" de diâmetro externo (similar aos empregados nos trabalhos referenciados nas legendas).

4.2. Resultados gerais obtidos no presente trabalho

As Tabelas 13 a 15 apresentam os resultados de conversão em ésteres obtidos no presente trabalho. O intuito de apresentar os dados nestas tabelas é expor inicialmente todas as condições experimentais e resultados alcançados para posteriormente explorar os efeitos das variáveis de processo em termos das tendências observadas. No presente trabalho foram investigadas 114 distintas condições experimentais. Em termos gerais, pode ser observado nestas tabelas que conversões em ésteres de até 92% foram obtidas dentro da faixa experimental investigada. Os valores da conversão em ésteres são na verdade valores médios de no mínimo duas replicas feitas em cada condição experimental. Em algumas situações os valores de conversão são médias de replicas autênticas (réplica de todo o procedimento experimental), ao passo que em outras os valores médios referem-se a distintas coletas de uma mesma corrida experimental. Os desvios padrões apresentados na última coluna destas tabelas refletem as incertezas obtidas entre as diferentes análises de uma mesma condição experimental.

Tabela 13: Resultados experimentais obtidos no presente trabalho empregando o reator de 1/8" de diâmetro externo e volume total de 30 mL.

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Gás (%) Propano:EtOH	T.Residência [min]	Conversão Ésteres (%)	Desvio Padrão
1	250	1:40	0	15	2,5	0,2
2	250	1:40	0	30	3,7	0,2
3	275	1:40	0	15	4	0,1
4	275	1:40	0	30	9,2	0,1
5	300	1:40	0	15	8,2	0,2
6	300	1:40	0	30	16,6	0,1
7	325	1:40	0	4	2,7	0,2
8	325	1:40	0	5	3,4	0,5
9	325	1:40	0	6	3,9	0,2
10	325	1:40	0	10	7	0,1
11	325	1:40	0	15	13,6	0,3
12	325	1:40	0	20	19,6	0,5
13	325	1:40	0	30	33,1	0,6
14	325	1:10	0	15	21,3	0,1
15	325	1:20	0	15	16,3	0,1
16	325	1:60	0	15	12,5	0,1
17	325	1:100	0	15	10,8	1,1
18	325	1:40	2,5	15	15,7	0,9
19	325	1:40	5	15	11,7	0,1
20	325	1:40	10	15	10,8	0,1
21	325	1:40	20	15	8,1	0,1
22	325	1:40	2,5	30	34,7	0,5
23	325	1:40	5	30	31,3	0,5
24	325	1:40	10	30	24,3	0,4
25	325	1:40	20	30	24,4	0,5
26	350	1:40	0	15	27,6	0,3
27	350	1:40	0	30	63,8	0,5
28	350	1:40	2,5	15	24,3	0,1
29	350	1:40	5	15	18,6	0,2
30	350	1:40	10	15	19,4	0,5
31	350	1:40	20	15	16,6	0,2
32	350	1:40	2,5	30	61,3	0,2
33	350	1:40	5	30	59,7	0,2
34	350	1:40	10	30	53,5	1,0
35	350	1:40	20	30	47,1	0,7

Tabela 14. Resultados experimentais obtidos no presente trabalho empregando o reator de 1/8" de diâmetro externo e volume total de 15 mL.

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Gás (%) Propano:EtOH	T.Residência [min]	Conversão Ésteres (%)	Desvio Padrão
36	250	1:40	0	7,5	1,0	0,1
37	250	1:40	0	15	2,1	0,1
38	275	1:40	0	7,5	1,9	0,2
39	275	1:40	0	15	3,6	0,4
40	300	1:40	0	7,5	3,4	0,3
41	300	1:40	0	15	8	0,1
42	325	1:40	0	7,5	5,7	0,2
43	325	1:40	0	10	8,2	0,2
44	325	1:40	0	15	11,4	0,2
45	325	1:40	2,5	15	14	0,2
46	325	1:40	5	15	12,5	0,4
47	325	1:40	10	15	10	0,4
48	325	1:40	20	15	8,4	0,3
49	325	1:10	0	15	20,1	0,5
50	325	1:20	0	15	15	0,2
51	325	1:60	0	15	10,5	0,3
52	325	1:100	0	15	10,7	0,3
53	350	1:40	0	7,5	11,5	0,8
54	350	1:40	0	10	15,9	0,5
55	350	1:40	0	15	25,7	0,6
56	350	1:40	2,5	15	26,3	0,1
57	350	1:40	5	15	22,2	0,5
58	350	1:40	10	15	17,2	0,4
59	350	1:40	20	15	15,8	0,3
60	350	1:10	0	15	37,5	0,2
61	350	1:20	0	15	30,8	0,6
62	350	1:60	0	15	20,2	0,5
63	350	1:100	0	15	27,2	0,1

Tabela 15: Resultados experimentais obtidos no presente trabalho empregando o reator de 1/4" de diâmetro externo e volume total de 30 mL.

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Gás (%) Propano:EtOH	T.Residência [min]	Conversão Ésteres (%)	Desvio Padrão
64	250	1:40	0	15	4,8	0,2
65	250	1:40	0	30	18	0,1
66	275	1:40	0	15	10,2	0,1
67	275	1:40	0	30	50,4	0,6
68	300	1:40	0	15	23,8	1,0
69	300	1:40	0	30	68,2	0,5
70	325	1:40	0	6	4,2	0,2
71	325	1:40	0	10	10,5	0,4
72	325	1:40	0	15	24,3	0,6
73	325	1:40	0	20	42,3	0,8
74	325	1:40	0	30	80,5	0,8
75	325	1:40	0	50	55,5	0,4
76	325	1:10	0	30	41,3	0,5
77	325	1:10	0	50	65,5	0,1
78	325	1:20	0	30	34,6	0,3
79	325	1:20	0	50	58,5	0,1
80	325	1:60	0	30	43,9	0,5
81	325	1:60	0	50	74,4	0,4
82	325	1:100	0	30	42,2	0,7
83	325	1:100	0	50	22,7	0,2
84	325	1:40	2,5	15	12,8	0,1
85	325	1:40	2,5	30	31,2	0,7
86	325	1:40	5	15	10,1	0,1
87	325	1:40	5	30	26,9	0,7
88	325	1:40	10	15	10,0	0,1
89	325	1:40	10	30	35,6	0,4
90	325	1:40	20	15	9,51	0,7
91	325	1:40	20	30	30,7	0,9
92	350	1:40	0	6	4,2	0,2
93	350	1:40	0	10	11,1	0,2
94	350	1:40	0	15	43,8	0,1
95	350	1:40	0	20	73,8	0,1
96	350	1:40	0	30	91,7	1,3
97	350	1:40	0	50	57,4	0,4
98	350	1:10	0	30	56,5	0,7
99	350	1:10	0	50	56,5	0,4
100	350	1:20	0	30	62,3	0,6
101	350	1:20	0	50	56,1	0,4
102	350	1:60	0	30	79,6	2,0

Tabela 15 (continuação).

Exp.	Temp. [°C]	Razão Molar óleo:etanol	Gás (%) Propano:EtOH	T.Residência [min]	Conversão Ésteres (%)	Desvio Padrão
103	350	1:60	0	50	61,6	0,4
104	350	1:100	0	30	63,3	0,8
105	350	1:100	0	50	52,5	0,1
106	350	1:40	1,5	40	65	0,4
107	350	1:40	2,5	15	34,6	0,4
108	350	1:40	2,5	30	83,9	0,8
109	350	1:40	5	15	28,0	0,7
110	350	1:40	5	30	75,6	0,7
111	350	1:40	10	15	24,4	0,6
112	350	1:40	10	30	57	0,3
113	350	1:40	20	15	22,3	0,2
114	350	1:40	20	30	55,2	0,3

4.3. Efeito da Geometria do Reator

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 13 a 15 serão explorados nesta seção os efeitos das variáveis do processamento investigadas neste trabalho. A influência da geometria do reator será avaliada concomitantemente com as demais variáveis em cada subseção. De forma geral, os resultados obtidos com o reator de 1/4" de diâmetro externo foram superiores a aqueles obtidos com o reator de 1/8" no que se refere à conversão em ésteres etílicos. A Figura 26 demonstra uma situação típica destes efeitos onde são comparados os reatores de distintos diâmetros em temperaturas de 325 e 350°C, mantendo fixas as demais variáveis (volume total de 30 mL, razão molar óleo:álcool de 1:40, tempo de residência de 30 min e sem adição de co-solvente). Esta tendência se repete em praticamente todas as condições exploradas no presente trabalho como será visualizado na sequência.

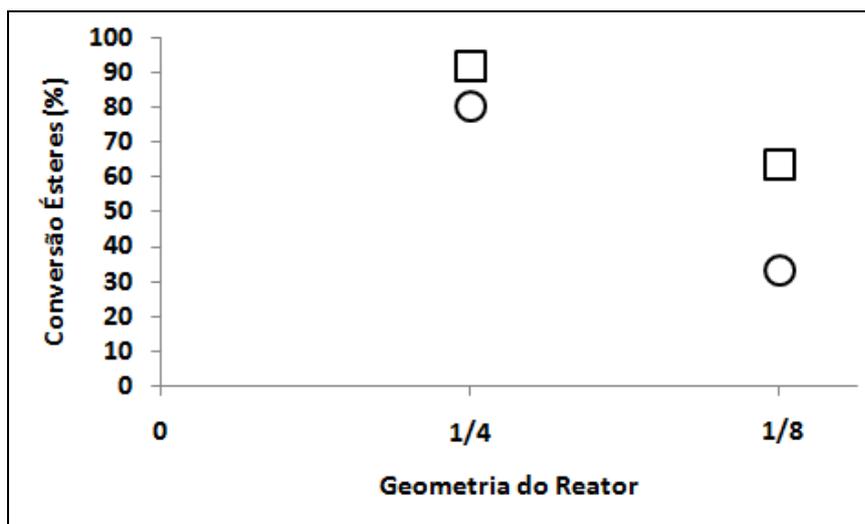


Figura 26: Efeito da geometria do reator na conversão em éster etílico na razão molar óleo:álcool 1:40, pressão de 200 bar e sem co-solvente. (○) 325°C; (□) 350°C

4.4. Efeito da Temperatura

As Figuras 27 a 29 apresentam o efeito da temperatura sobre a conversão em ésteres, obtidas para as reações não catalítica e sem adição de co-solvente para uma faixa de temperatura 250 a 350°C. As Figuras 27 e 28 apresentam o efeito da temperatura para os reatores de 30 e 15 mL de volume total, respectivamente. Pode ser observado que a conversão da reação em ésteres etílicos aumenta com a temperatura, em geral com um formato

exponencial. Em temperaturas menores do que 300°C, a conversão dos triglicerídeos dos óleos vegetais em ésteres é bastante reduzida para processos não catalíticos e sem a adição de co-solvente. Estes resultados já foram reportados na literatura tanto para processos contínuos como para processos em batelada (SILVA *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2003, KUSDIANA E SAKA, 2001b, CAO *et al.*, 2005).

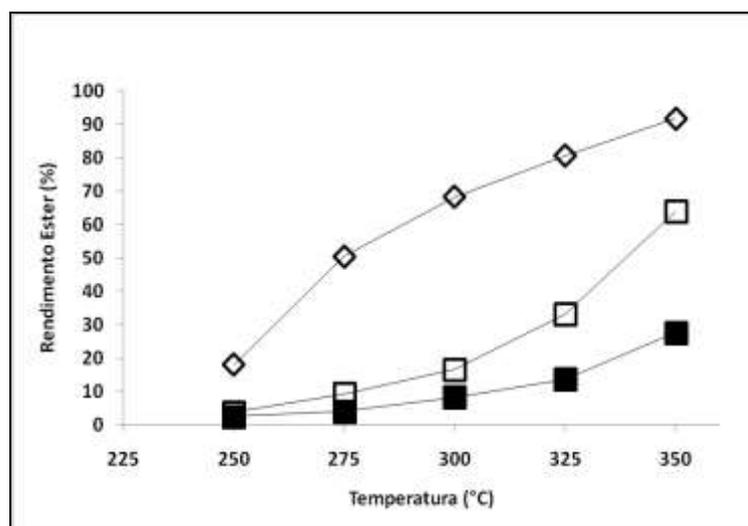


Figura 27: Efeito da temperatura no rendimento em éster etílico na razão molar óleo:álcool 1:40, volume de 30 mL, pressão de 200 bar e sem co-solvente. (◇) R1/4''-30 min; (□) R1/8''-30 min; (■) R1/8''-15 min.

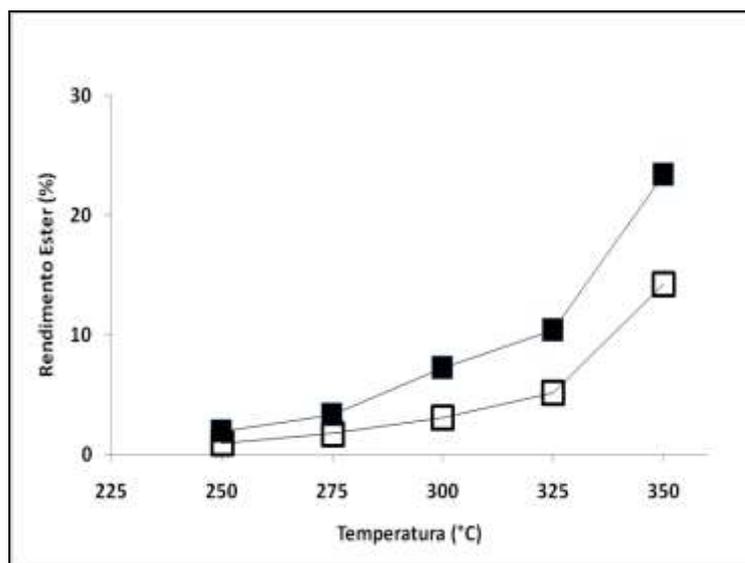


Figura 28: Efeito da temperatura no rendimento em éster etílico na razão molar óleo:álcool 1:40, volume de 15 mL, pressão de 200 bar e sem co-solvente. (■) R1/8''-15 min; (□) R1/8''-7,5 min.

Em ambas as Figuras 27 e 28 o efeito dos distintos diâmetros do reator tubular se repetem para todas as condições experimentais: o incremento do diâmetro do reator de 0,25 cm para 0,50 cm leva a incrementos no valor da conversão em ésteres. Num primeiro momento estes resultados não foi o esperado, uma vez que com a diminuição do diâmetro do reator esperar-se-ia uma melhor agitação do meio reacional em função do incremento da turbulência do escoamento. Alguns trabalhos na literatura indicam que em pressões da ordem de 100 bar e empregando reatores de 1/4" de diâmetro externo, pode ocorrer separação de fases durante o meio reacional (HEGEL *et al.*, 2007 e ANITESCU *et al.*, 2008). Uma vez que a condição para a separação de fases é um requisito termodinâmico (função da temperatura, da pressão e da composição da mistura), a separação de fases seria esperada independente da geometria do reator empregado. Por outro lado, o escoamento nos reatores de menores diâmetros promove um contato mais intenso entre as fases segregadas, de forma que poderia se esperar que a mistura que está escoando poderia ficar emulsificada em vez de escoar em fases segregadas como poderia acontecer nos reatores de maior diâmetro. Sendo assim, com os resultados apresentados até o presente momento, pode-se inferir que o meio reacional não se apresenta nas mesmas condições fenomenológicas nos distintos diâmetros dos reatores.

A Figura 29 apresenta resultados selecionados para os reatores 1/8" diâmetro externo, porém com distintos volumes totais: 15 e 30 mL. Pode ser observado inicialmente nesta figura que a conversão em ésteres é incrementada com a temperatura e com o tempo independente do comprimento do reator. Os resultados de distintos tempos de residência indicam que a conversão em ésteres aumenta com o tempo dentro da faixa experimental investigada, sugerindo que o equilíbrio termodinâmico ainda não foi alcançado. Fato interessante desta figura é observado para mesmos tempos de residência nos reatores com distintos volumes totais: a conversão para o reator de 1/8" de diâmetro externo não é alterada em função da velocidade do escoamento. Assim, para este diâmetro do reator tubular, os resultados indicam que tanto a vazão do processo como o tamanho do reator podem ser manipulados dentro da faixa experimental investigada para obter distintos tempos de residência da mistura.

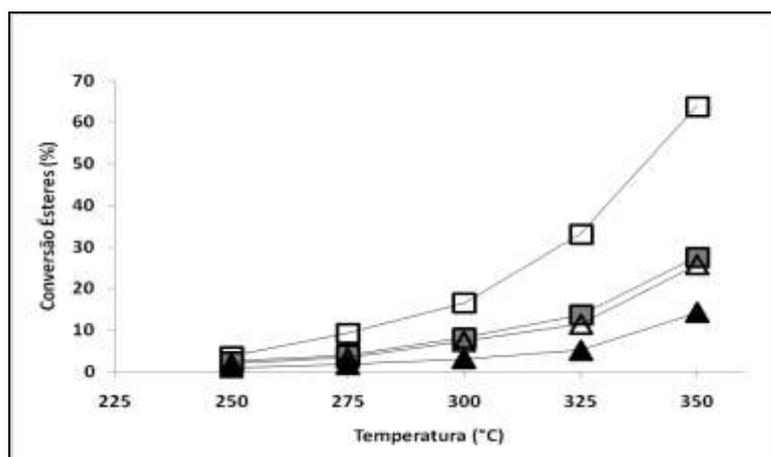


Figura 29: Efeito da temperatura no rendimento em éster etílico na razão molar óleo:álcool 1:40, pressão de 200 bar e sem co-solvente. (□) R1/8'' 30 mL – 30 min de reação; (■) R1/8'' 30 mL – 15 min de reação; (Δ) R1/8'' 15 mL – 15 min de reação; (▲) R1/8'' 15 mL – 7,5 min de reação.

4.5. Efeito da Razão Molar

O efeito da razão molar entre óleo e etanol é evidenciada nas Figuras 30 e 31 para os reatores de 1/8'' e 1/4'', considerando 15 minutos de tempo de residência e em distintas temperaturas reacionais: 325 e 350°C. Analisando a Figura 30 pode ser observado, inicialmente, um fenômeno bastante interessante do decréscimo da conversão da reação a medida que se aumenta a quantidade de álcool no processo até a razão molar em torno de 1:40. Ressalta-se que este fenômeno ocorreu para ambas as temperaturas investigadas no reator de 1/8''. Resultados similares foram também encontrados por BERTOLDI (2008) na investigação do uso de dióxido de carbono como co-solvente da reação. Sob o ponto de vista termodinâmico, esperar-se-ia que o incremento da concentração dos reagentes deslocasse o equilíbrio da reação e promovesse um incremento na conversão da reação. Este incremento da reação com o aumento da razão molar entre óleo e álcool é bastante evidenciada na literatura de produção de biodiesel com alcoóis supercríticos (VIEITEZ *et al.*, 2008a; SILVA *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2001b; DEMIRBAS, 2002). Porém, estes autores investigaram reatores em batelada ou reatores tubulares de 1/4'' de diâmetro externo e, como comentado anteriormente, os dados deste trabalho apontam para distintos fenômenos quando se opera com reatores tubulares de diferentes diâmetros.

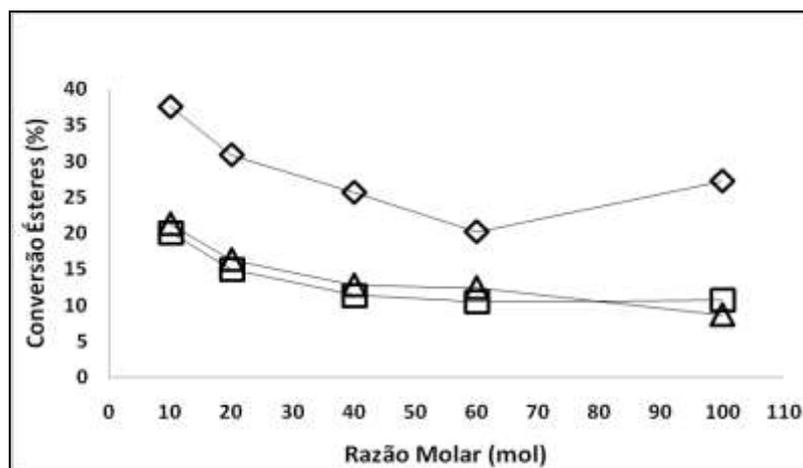


Figura 30: Efeito da razão molar óleo:etanol no rendimento da reação de produto não catalítico de ésteres etílicos de soja, empregando reator tubular de 1/8" de diâmetro externo e tempo de residência de 15 minutos. (◇) 350°C, 30 mL; (Δ) 325°C, 30 mL; (□) 325°C, 15 mL.

Sob a ótica cinética, porém, o incremento da razão molar óleo:álcool leva a diminuição da concentração do reagente triglicerídeo no meio reacional, desfavorecendo assim a conversão da reação. Neste sentido, poder-se-ia argumentar que dentro da faixa experimental investigada, o regime cinético está dominando o regime termodinâmico e, neste balanço de forças, o incremento da quantidade de álcool reduziria a conversão da reação. Outro aspecto a ser evidenciado na Figura 30 é que este fenômeno é bastante reproduzível para os reatores de 1/8" de diâmetro externo com distintos volumes totais (15 e 30 mL), indicando novamente que a velocidade de escoamento não é fator predominante para os reatores deste diâmetro.

A Figura 31 apresenta o efeito da razão molar para duas distintas temperaturas, empregando o reator de 1/4" de diâmetro externo. Pode ser observado um comportamento distinto daquele obtido para os reatores de 1/8" de diâmetro externo, onde após um incremento inicial da conversão até razões molares óleo:etanol em torno de 1:40 e, após este valor, ocorre um declínio da conversão nestes reatores. De acordo com KUSDIANA e SAKA (2001a) no estudo de reatores em batelada, quanto maior a relação molar óleo:álcool, maior será a área de contato entre os substratos, deslocando desta forma a reação para o lado dos produtos. HE *et al.* (2007) constataram em seus estudos de transesterificação supercrítica contínua de óleo de soja e metanol, que a conversão aumenta até razões molares de 1:40 e que a partir deste valor o efeito na conversão em ésteres é pouco pronunciado. SILVA *et al.*, (2007) também encontraram resultados similares para o estudo com reatores de 1/4" empregando óleo de soja e etanol, porém com reatores de volume total de 50 mL.

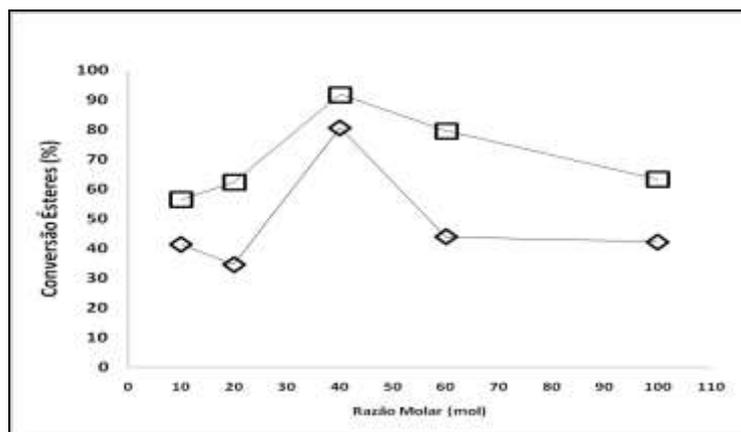


Figura 31: Efeito da razão molar óleo:etanol no rendimento da reação de produto não catalítico de ésteres etílicos de soja, tempo de residência 30 min, empregando reator tubular de 1/4" e volume do reator de 30 mL. (□) 350°C; (◇) 325°C.

Os dados apresentados acima para os reatores de 1/4" corroboram, assim, o apresentado na literatura até a razão molar de 1:40. Porém, pode-se inferir que para este diâmetro do reator um comportamento mais complexo deve estar ocorrendo, abordando aspectos termodinâmicos tanto de equilíbrio de fases como de equilíbrio químico aliado a aspectos cinéticos e fenomenológicos da reação. Inicialmente, partindo da hipótese de que para este diâmetro do reator a separação de fases é mais clara (menor turbulência e conseqüente nível de agitação da mistura), pode-se sugerir que o escoamento está ocorrendo num sistema bifásico. Para este sistema, a composição da fase leve é majoritariamente composta de álcool, fazendo com que a composição da fase mais pesada seja majoritariamente composta de triglicerídeos (NDIAYE, 2004; NDIAYE *et al.*, 2006). Neste contexto, a baixa composição de álcool na fase reacional faz com que o regime termodinâmico esteja dominando o processo e, assim, o incremento da razão molar auxilia na conversão da reação. Por outro lado, a medida que a quantidade de álcool no sistema é incrementada para valores mais elevados, a quantidade de etanol no sistema é tão elevada que faz com que o regime cinético (observado anteriormente para os reatores de 1/8" de diâmetro externo) passe a se tornar mais importante que o regime termodinâmico, diminuindo desta forma a conversão com o incremento da razão molar entre óleo e álcool.

4.6. Efeito do Tempo de Residência

A Figura 32 mostra o efeito do tempo de residência para as temperaturas de 325 e 350°C. Observa-se uma cinética da reação bastante lenta para os testes conduzidos a

temperatura de 325°C no reator de 1/8", alcançando conversões em ésteres de 33% em 30 min de tempo de residência. Para o reator de 1/4" as conversões alcançaram 80%, com o tempo de residência de 30 min. Ressalta-se que em até 30 minutos de reação os dados indicam um contínuo crescimento da conversão, porém, para os experimentos conduzidos no reator de 1/4", onde investigou-se tempos de residência maiores, os resultados indicam um ligeiro decréscimo da conversão com o tempo.

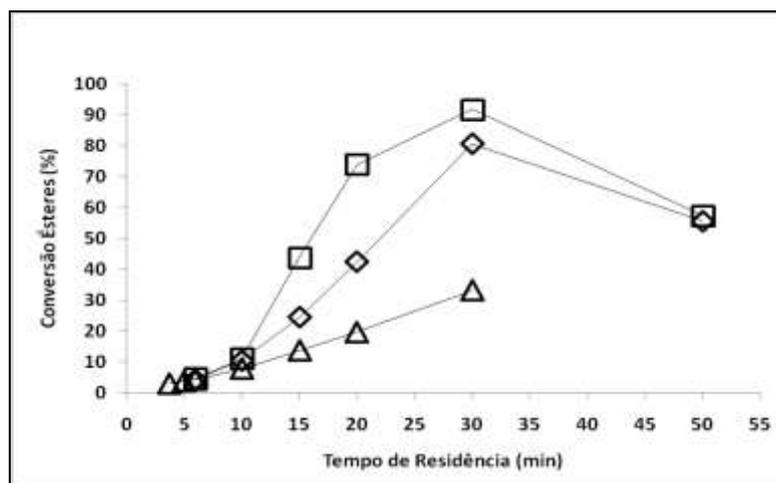


Figura 32: Efeito do tempo de residência sobre o rendimento de ésteres etílicos não catalítico, volume de 30 mL, a pressão de 200 bar, sem cossolvente. (□) R1/4''-350°C; (◇) R1/4''-325°C; (Δ) R1/8''-325°C.

HE *et al.* (2007) sugerem que existe um valor crítico de tempo de residência e, no caso deste valor ser ultrapassado em temperaturas elevadas, a conversão em ésteres diminuirá. Segundo os autores este declínio está relacionado a outras reações paralelas que está ocorrendo no processo, como reações de decomposição térmica e reações de hidrogenação, consumindo os ésteres insaturados, especificamente C18:2 e C18:3. Em um determinado tempo de residência os ésteres são produzidos e ultrapassando este tempo, ocorreram outras reações dando origem a outros produtos.

4.7. Efeito do Cossolvente

As Figuras 33 a 35 apresentam o efeito da adição de distintas quantidades de propano como cossolvente da reação. O efeito da quantidade de gás no meio reacional foi avaliado em

2,5; 5; 10 e 20 % em base molar em relação à quantidade de etanol alimentada na reação. O gás era adicionado com auxílio da bomba de seringa, conforme descrito no Capítulo 3. A Figura 33 apresenta os resultados para os reatores de 1/8" de diâmetro externo com volumes de 15 e 30 mL. Os resultados apresentados nesta figura indicam primeiramente que a adição de propano em quantidades molares de até 20% leva a pequenas reduções na conversão da reação de produção de biodiesel etílico não catalítico no tempo de residência de 15 minutos. Observa-se também que os reatores de 15 e 30 mL se comportam de forma bastante similar, reproduzindo muito bem os resultados nas duas temperaturas investigadas, indicando novamente que para este diâmetro de reator tubular a velocidade de escoamento tem efeito desprezível sobre a conversão da reação.

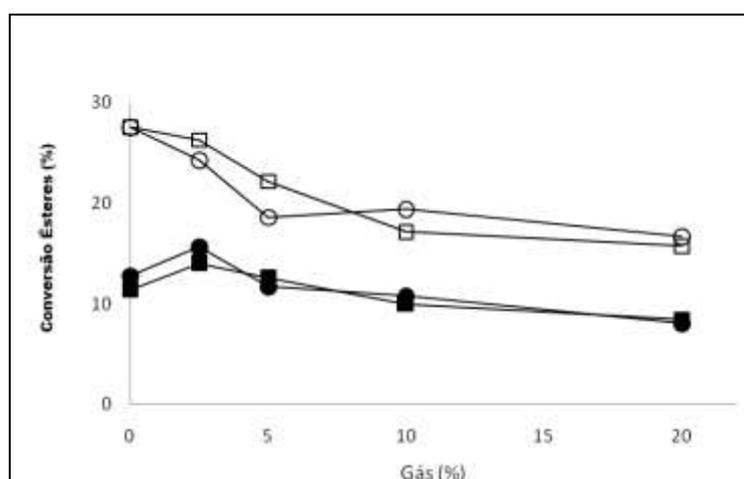


Figura 33: Efeito da adição de propano sobre o rendimento de ésteres etílicos, razão molar óleo:álcool 1:40, tempo de residência 15 min, pressão de 200 bar, reator 1/8". (■) 325°C-30 mL; (●) 325°C-15 mL; (□) 350°C-30 mL; (○) 350°C-15 mL.

A Figura 34 apresenta os resultados para o reator de 1/8" de diâmetro externo com volume total de 30 mL. Observa-se nesta figura que independente da temperatura ou do tempo de reação, o efeito da adição de propano como cossolvente do meio reacional é bastante similar, levando a pequenos decréscimos na conversão com o incremento de sua concentração no meio reacional. A Figura 35 apresenta os resultados da adição de propano no meio reacional dos reatores de 1/4" de diâmetro externo. Inicialmente, observa-se que as mesmas tendências gerais observadas para os reatores de 1/8" foram também constatadas: a adição de

propano leva a progressivos decréscimos da conversão em ésteres. Comparando as Figuras 33 e 34 com a Figura 35 observa-se que o decréscimo na conversão observado para os reatores de 1/4" são ligeiramente mais pronunciados do que aqueles observados para os reatores de 1/8". Este fato pode estar relacionado com a indução da separação de fases do sistema com a adição do propano (NDIAYE *et al.*, 2006), deslocando o álcool para a fase leve do sistema e diminuindo o teor de álcool na fase líquida, como já discutido anteriormente.

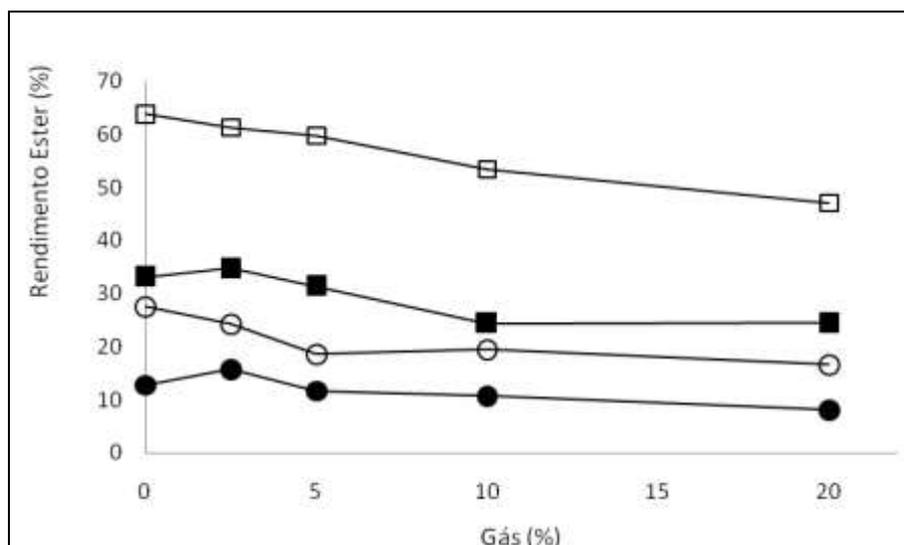


Figura 34: Efeito da adição de propano sobre o rendimento de ésteres etílicos, razão molar óleo:álcool 1:40, pressão de 200 bar, reator 1/8" e volume total de 30 mL. (■) 325°C – 30 min; (●) 325°C – 15 min; (□) 350°C – 30 min; (○) 350°C – 15 min.

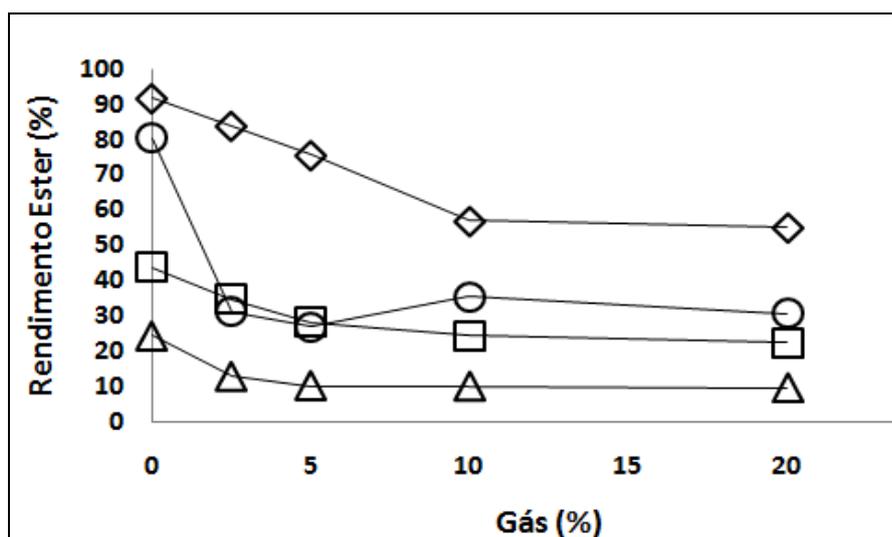


Figura 35: Efeito da adição de propano sobre o rendimento de ésteres etílicos, razão molar óleo:álcool 1:40, pressão de 200 bar, reator 1/4", volume total de 30 mL e diferentes tempos de residência. (◇) 350°C-30 min; (□) 350°C-15 min; (○) 325°C-30 min; (△) 325°C-15 min.

Os resultados apresentados por CAO *et al.* (2005) e HAN *et al.* (2005) indicaram que a adição de propano ou dióxido de carbono ao meio reacional possibilitou o alcance de elevadas conversões em temperaturas mais amenas. Os autores estudaram a produção de biodiesel em reator batelada empregando metanol como álcool/solvente da reação. Os resultados apresentados por HEGEL *et al.* (2007), em estudo da transesterificação de óleo de soja com metanol, em reator batelada, indicaram melhores valores de rendimento sem adição de cossolvente(propano), obtendo rendimento de 99% conforme mostra a Tabela 7.

BERTOLDI (2008) ao investigar a adição de dióxido de carbono como cossolvente da reação não catalítica de produção de biodiesel etílico de soja em reator PFR observou que a adição deste cossolvente (20% em massa) ao meio reacional levou a uma expressiva diminuição da conversão em ésteres da reação. Por outro lado, os resultados obtidos no presente estudo, inéditos na literatura, indicam que a adição de propano ao meio reacional não promoveu decréscimo considerável da conversão. Estes resultados são encorajadores quando se considera a reação de produção de biodiesel empregando catalisadores heterogêneos, onde limitações de transferência de massa estão presentes e, neste caso, a adição de propano pode auxiliar no processo no sentido de propiciar propriedades de transporte mais atraentes para o meio reacional.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Este trabalho teve por foco o estudo da produção de biodiesel etílico em meio contínuo supercrítico, focando os efeitos de variáveis de processo, a adição de propano como cossolvente da reação e a investigação de distintas geometrias dos reatores tubulares.

Em relação ao aparato experimental montado para condução das reações em modo contínuo, os testes de reprodutibilidade da literatura demonstram que a unidade replica dados de investigações nas condições estudadas. A unidade experimental mostrou-se bastante flexível, possibilitando a investigação de distintas variáveis do processo de forma segura, reprodutível.

A investigação das variáveis de processo geometria do reator, temperatura, razão molar óleo:etanol, tempo de residência e adição de cossolvente, concluiu-se que:

- A geometria do reator influencia nas conversões dos ésteres, nos experimentos realizados o reator de 1/4" obteve melhores conversões que o reator 1/8". Os resultados permitem concluir que dependendo do diâmetro do reator, distintos fenômenos estão envolvidos no meio reacional de produção de biodiesel etílico em meio supercrítico não-catalítico contínuo;
- A temperatura tem forte influência na conversão em ésteres da reação, com os melhores resultados tendo sido obtidos na temperatura de 350°C. Porém, foi observado que existe um tempo de residência crítico, onde a partir deste a conversão em ésteres da reação é diminuída. Como relato na literatura este fenômeno pode estar relacionado à degradação dos ésteres e não ao caráter de reversibilidade da reação;
- Para as faixas de razão molar investigadas, notou-se um comportamento contrário ao encontrado na literatura. Observou-se no reator de 1/8" um declínio de conversão para razões molares maior e no reator de 1/4" este declínio foi observado nas razões molares acima de 1:40. Os resultados obtidos indicam haver uma forte relação entre as regiões onde os regime cinético ou termodinâmico são predominantes no sistema.
- A adição de cossolvente propano no meio reacional diminui a conversão em ésteres etílicos da reação. Por outro lado este decréscimo é pouco pronunciado quando comparado a sistema da literatura que emprega dióxido de carbono como cossolvente, fazendo com que

o propano seja um bom candidato a cossolvente de reações que empregam catalisadores heterogêneos no intuito de acelerar a cinética da reação.

5.2. Sugestões

Como sugestão para trabalhos futuros, indica-se;

- Modelagem cinética da reação de transesterificação para melhor entendimento do processo;
- Modelagem fenomenológica das reações, para entender os fenômenos com e sem adição de gás;
- Investigar outras faixas de temperatura e pressão com adição do cossolvente;
- Investigar a utilização de catalisadores heterogêneos, para minimizar as condições de temperatura e pressão do processo;
- Acompanhar a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos durante a reação em meio contínuo supercrítico;
- Realizar estudo de degradação térmica em temperaturas e tempos elevados de reação;
- Estudar as propriedades do biodiesel produzido dentro das normas estabelecidas pela ANP;
- Estudar outras geometrias de reator com diâmetros maiores que os estudados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE 2006, disponível em: <http://www.abiove.com.br>. consultado em 12/05/2008.

ABREU, F. Futuro da Matriz Energética Brasileira [on line]. Disponível na internet via [www.url: http://www.aea.org.br/apresentacoes/13_15.05_09h00_Frederique_Rosa_e_Abreu_Futuro_da_Matriz_Energetica_Brasileira.pdf](http://www.aea.org.br/apresentacoes/13_15.05_09h00_Frederique_Rosa_e_Abreu_Futuro_da_Matriz_Energetica_Brasileira.pdf). Arquivo capturado em 11 de setembro de 2008.

AKOH, C. C.; CHANG, S. W.; LEE, G. C.; SHAM, J. F. Enzymatic Approach to Biodiesel Production, *J.Agric. Food Chem.*, 55(22), p. 8995-9005, 2007.

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration, *Energy & Fuels*, 22, p. 1391-1399, 2008.

ANP 2009, disponível em: <http://www.anp.gov.br>, consultado em 30/01/2009.

ARAI Y.; SAKO; T.; TAKEBAYASHI Y., *Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*. Springer, Alemanha, 2002.

ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts. WO 096962 A1, 2004.

BERTOLDI, C. **Produção Não Catalítica de Ésteres Etílicos de Soja com Adição de CO₂ como Cossolvente em modo Contínuo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2008.

BIONDI, A.; GOMES, M.; FILHO, M. M.; GLASS, V. A hora e a vez da revolução verde – 2009 [on line]. Disponível na internet via [www.url: http://www.sescsp.gov.br/sesc/revistas_sesc/pb/artigo.cfm](http://www.sescsp.gov.br/sesc/revistas_sesc/pb/artigo.cfm). Arquivo capturado em 03 de março de 2009.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, altera as Leis 9.478, de 6 de agosto de 1997; 9.842, de 26 de outubro de 1999; e 30 de dezembro de 2002, e dá outras providências. Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência, Brasília, 13 de janeiro de 2005. Legislação Federal e Marginalia.

- BUNYAKIAT, K., MAKMEE, S., SAWANGKEAW, R., NGAMPRASERTSITH, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol, *Energy & Fuels*, 20, p. 812-817, 2006.
- BUSTO, M., D' IPPOLITO, S. A., YORI, J. C., ITURRIA, M. E., PIECK, C. L., GRAU, J. M., VERA, C. R. Influence of the axial dispersion on the performance of tubular reactors during the noncatalytic supercritical transesterification of triglycerides, *Energy & Fuels*, 20, p. 2642-2647, 2006.
- CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 287, p.183-190, 2005.
- CAO, W., HAN, H., ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent, *Fuel*, 84, p. 347-351, 2005.
- CARVALHO, S. P.; CARRIJO, E. L. O. A Produção de Álcool: Do Proálcool ao Contexto Atual. *XLV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural*, Londria-PR, 2007.
- CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de Óleos e Gorduras por Biotransformação, *Química Nova*, 27(1), p. 146-156, 2004.
- CHEMSEDDINE, B.; AUDINOS, R. An íon-exchange membrane reactor for esterification of oleio acid and methanol: REMI, *Catalysis Today*, 25, p. 417-422, 1995.
- CONAB 2006, disponível em: <http://www.conab.com.br>, consultado em 10/06/2008.
- DALLA ROSA, C. **Estudo da Produção de Ésteres Etilicos a partir da Alcoólise e Óleos Vegetais**. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2006.
- DALLA ROSA, C.; MORANDIM, M. B.; NINOW, J. L.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, J. V. Lipase-catalyzed production of fatty acid ethil esters from soybean oil in compressed propane, *Journal of Supercritical Fluids*, 47, p. 49-53, 2008.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion & Management*, 43, p. 2349-2356, 2002.

- DEMIRBAS, A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management*, 44, p. 2093 - 2109, 2003.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, p. 466-487, 2005.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conversion & Management*, 47, p. 2271-2282, 2006.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide, *Energy Conversion and Management*, 48, p. 937-941, 2007.
- DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions, *Bioresourde Technology*, 99, p. 1125-1130, 2008.
- DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, *Energy & Fuels*, 22, p. 207-217, 2008.
- DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Applied Catalysis B-Enviromental*, 61, p. 35-45, 2006.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), p. 405-416, 2001.
- GIRI, B. Y.; NARASIMHA RAO, K.; PRABHAVATHI DEVI, B. L. A.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, R. B. N.; SAI PRASAD, P. S. Esterification of palmitic acid on the ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid: The influence of partial proton exchange on the activity of the catalyst, *Catalysis Communications*, 6, p. 788-792, 2005.
- GODDARD, R.; BOSLEY, J.; AL-DURI, B. Esterification of oleic acid and ethanol in plug flow (packed bed) reactor under supercritical conditions Investigation of Kinetics, *Journal of Supercritical Fluids*, 18, p. 121-130, 2000.
- HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. Matérias-Primas Alternativas e Tecnologias para a Produção de Biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de biodiesel*, 1 ed, capítulo 4.2, São Paulo: Editora Blucher, 2006.
- HAN, H., CAO, W., ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent, *Process Biochemistry*, 40, p.3148-3151, 2005.

- HE, H., WANG, T., ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*, 86, p. 442-447, 2007.
- HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 6360-6365, 2007.
- HRIBERNIK, A.; KEGL, B. Influence of Biodiesel fuel on the combustion and Emission Formation in a Direct Injection (DI) Diesel engine, *Energy & Fuels*, 21, p. 1760-1767, 2007.
- IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel*, 87, p. 1-6, 2008.
- INNOCENTINI, M.D.M., Biodiesel: energia Renovável, 2007. [on line] Disponível na internet via WWW url: <http://www.labcat.org/ladebio/semanal/palestra/SemanaBiodiesel-1-Murilo.pdf>. Arquivo capturado em 22 de setembro de 2007.
- ISO, M. ; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, p. 53-58, 2001.
- JACKSON, M. A.; MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase, *Applied Catalysis A: General*, 310, p. 48-53, 2006.
- KHALIL, C. N. *As tecnologias de produção de biodiesel*. In: O Futuro da Indústria: Biodiesel, p. 83-90. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, nº 14 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central, 2006.
- KNOTHE, G., DUNN, R. O., BAGBY, M. O. Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels; *National Center for Agricultural Utilization Research*, U.S. Department of Agriculture, 2002.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, 80, p. 693-698, 2001a.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol, *Chemical Eng Jpn.*, 34, p. 383-387, 2001b.

- KUSDIANA, D., SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 91, p. 289-295, 2004a.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. Two-Step preparation for Catalyst-free biodiesel fuel production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113, p.781-791, 2004b.
- LEUNG, D, Y, C.; LUO, Y.; CHAN, T. L. Optimization of Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fuelled with Biodiesel, *Energy & Fuels*, 20, p. 1015-1023, 2006.
- LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., JÚNIOR, J. G. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Industrial Engineering Chemical Research*, 44, p. 5353-5363, 2005.
- MA, F., HANNA, M. Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70, p.1-15, 1999.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, 83, p. 2029-2033, 2004.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, p. 1300-1311, 2007.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid, *Fuel*, 87, p.3477-3480, 2008.
- McHUGH, M. e KRUKONIS, V. *Supercritical Fluid Extraction*, Stonenham, Butterworth-Heinenamm, 1994.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, p. 248-268, 2006.
- MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel*, 85, p. 2479-2483, 2006.
- NARCISO, N. A regulação e o desenvolvimento da Indústria dos biocombustíveis no Brasil-abril/2008. Disponível em http://www.anp.gor.br/doc/palestras/bio_portugues.pps. acessado em 10 março de 2009.
- NDIAYE, P. M. **Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais e de Biodiesel em CO₂, Propano e n-Butano**. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 2004.

- NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures, *Journal of Supercritical Fluids*, 37, p. 29-37, 2006.
- NI, J.; MEUNIER, F. C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors, *Applied Catalysis A: General*, 333, p. 122-130, 2007.
- OLIVEIRA, J. V., OLIVEIRA, D. Kinetics of the Enzymatic Alcoholysis of Palm Kernel Oil in Supercritical CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, p. 4450-4454, 2000.
- OLIVEIRA, D., NASCIMENTO FILHO, I.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Kinetics of enzyme-catalyzed alcoholysis of soybean oil in nhexane, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, p. 231-242, 2005a.
- OLIVEIRA, D., DI LUCCIO, M., FACCIO, C., ROSA, C. D., BENDER, J. P., LIPKE, N., AMROGINSKI, C., DARIVA, C., OLIVEIRA, J. V. Optimization of alkaline transesterificação of soybean oil and castor oil for biodiesel production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, p. 553-560, 2005b.
- OOI, Y. S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acids mixture to liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, 27, p. 477-484, 2004.
- PERES, J. R. R. *Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial*. In: O Futuro da Indústria: Biodiesel, p. 67-82. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, nº 14 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central, 2006.
- RATHORES, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide, *Fuel*, 86, p. 2650-2659, 2007.
- RODRIGUES, R. A. *Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade*. In: O Futuro da Indústria: Biodiesel, p. 15-26. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, nº 14 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central, 2006.
- SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80, p. 225-231, 2001.

SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol, *Green Chemistry*, 9, p. 679-685, 2007.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 5304-5309, 2007.

SONG, E.; LIM, J.; LEE, H.; LEE, Y. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol, *Journal of Supercritical fluids*, 44, p. 356-363, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, P. M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica, *Química Nova*, 30(3), p. 667-676, 2007

SZYBIST, J. P.; KIRBY, S. R.; BOEHMAN, A. L. NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel, *Energy & Fuels*, 19, p. 1484-1492, 2005.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, *Fuel*, 87, p. 2286-2295, 2008.

TAPANES, N. C. O. **Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Pinhão Manso (*JATROPHA CURCAS LIN*): Estudo Teórico e Experimental.** Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 2008.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p. 7978-7982, 2005.

TOLMASQUIM, M. Balanço energético nacional 2008 [on line]. Disponível em http://www.epe.gov.br/imprensa/ApresentaçãoEvento/2008508_1.pdf acessado em 10 de abril de 2009.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas, *Bioresource Technology*, 99, p. 4476-4483, 2008.

- VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 1-6, 2007.
- VIEITEZ, I., SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol, *Energy & Fuels*, 23, p. 558-563, 2008a.
- VIEITEZ, I., SILVA, C., BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol–Water Mixtures, *Energy & Fuels*, 32, p. 2805-2809, 2008b.
- WANG, L., YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel*, 86, p. 328-333, 2007.
- WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from Nine Heavy Trucks fueled by Diesel and biodiesel Blend without Engine Modification, *Environ. Sci. Technol*, 34(6), p. 933-939, 2000.
- WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Tecnhnology*, 91, p. 283-287, 2004.
- XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, p. 24-32, 2005.
- YONG, Z.; MATA, V.; RODDRIGUES, A. E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures, *Industrial Engineering Chemical Research*, 40, p. 204-209, 2001.
- ZHANG, Y.; BOEHMAN, A. L. Impact of Biodiesel on NO_x Emissions in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine, *Energy & Fuels*, 21, p. 2003-2012, 2007.