

**URI - CAMPUS ERECHIM**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO-  
CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA COM CO-SOLVENTE EM  
REATOR MICRO TUBO**

**CLAUDIA MARA TRENTIN**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação *Stricto-Sensu*, em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

**ERECHIM, RS – BRASIL**  
**AGOSTO DE 2010**

# ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO-CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA COM CO-SOLVENTE EM REATOR MICRO TUBO

**CLAUDIA MARA TRENTIN**

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

---

José Vladimir de Oliveira, D. Sc.  
Orientador

---

Marcio Antonio Mazutti, D. Sc.  
Orientador

---

Fernanda de Castilhos, D. Sc.  
Orientadora

---

Camila da Silva, D. Sc  
Membro

---

Clarissa Dalla Rosa, D. Sc  
Membro

Erechim, 6 de agosto de 2010

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu pai Egidio Trentin e minha mãe Lurdete Burin Trentin, por sacrificarem seus sonhos em favor dos meus, e que entre tantas coisas, me ensinaram o valor da integridade, pelas angústias e preocupações que passaram por minha causa, pelo amor, carinho e estímulo, dedico-lhes esta conquista com gratidão.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu a vida e a inteligência, pois muitas vezes o caminho foi pedregoso, e eu aprendi a desviar as pedras, arrancar os espinhos e superar as barreiras, muitas vezes o caminho foi escuro, e eu, aprendi andar na escuridão, pois levava a certeza de que alguém já o construiu e por ele andou até o fim, a certeza de que não estava só pois Deus me guiava.

Aos meus pais Egidio e Lurdete, por simplesmente tudo, por sempre acreditarem na minha capacidade e me apoiarem incondicionalmente.

Ao meu irmão Carlos Diogo, pelas brigas, pelos risos, por fazer valer a pena cada momento.

Aos meus orientadores, Fernanda de Castilhos, José Vladimir de Oliveira e Marcio A. Mazutti, pela paciência, compreensão, dedicação, amizade e generosidade em compartilhar seus conhecimentos.

A professora Clarissa Dalla Rosa, pela amizade, pela paciência em me ensinar a trabalhar com o cromatógrafo gasoso.

Aos demais professores sem citar nomes, por todo o tempo e ensino que a mim dedicaram, pela orientação constante, pela amizade, por repartirem experiências de vida e me auxiliarem a trilhar este caminho.

As bolsistas de iniciação científica Ana Paula e Isabela pelo empenho na realização dos experimentos.

Aos colegas do mestrado, em especial a minha amiga Andréia, pelas longas conversas, pela amizade sincera, companheirismo, pelas longas noites no laboratório, por tudo.

Aos demais colegas do Laboratório de Termodinâmica, Ilisandra, Mara, Irede, Graciele, Josamique, Juliana, Keli, Carina, Thiago, Marcus, Stephani, Lisa, Wagner, Claiton, Thiago V., Alana, Giovanni, em fim a todos, pelos risos, pelo incentivo quando tudo parecia estar errado, pela amizade.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

A URI – Campus de Erechim e ao CNPq, pelo suporte e apoio financeiro.

Enfim a todos os amigos que fiz durante esta caminhada e que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”. (Fernando Pessoa)

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

## **ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO-CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA COM CO-SOLVENTE EM REATOR DE MICRO TUBO**

Claudia Mara Trentin

**Orientadores:** José Vladimir de Oliveira

Marcio Antonio Mazutti

Fernanda de Castilhos

O objetivo deste trabalho foi investigar a cinética da transesterificação não-catalítica de óleo de soja com etanol através de um sistema reacional contínuo e com adição de co-solvente (dióxido de carbono), em reator micro tubo. Foram estudados os efeitos das variáveis do processo (temperatura, pressão, razão molar óleo: etanol, razão mássica CO<sub>2</sub>: substrato e tempo de reação) sobre o rendimento em ésteres. Os experimentos foram realizados em reator de micro tubo com diâmetro interno de 0,7747 mm e 0,5715 mm, operando em modo contínuo no intervalo de temperatura de 250 °C a 325 °C, pressão de 10 MPa e 20 MPa, razão molar óleo: etanol de 1:20 e 1:40 e razão mássica CO<sub>2</sub>: substrato de 0,05:1 a 0,20:1 e variando o tempo de reação com as vazões de alimentação de substratos de 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mL/min. A determinação quantitativa do teor de ésteres etílicos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foi realizada por meio de técnicas de cromatografia gasosa. Foi verificado experimentalmente que a adição de CO<sub>2</sub> em elevadas concentrações ocasionou um acréscimo na produção de ésteres etílicos, assim como, em temperatura e pressão mais elevada ocorre um aumento da taxa de reação e melhor rendimento da mesma. Os resultados demonstraram que os melhores rendimentos de biodiesel foram obtidos na temperatura de 325 °C, em maiores tempo de residência (menor taxas de fluxo de substratos), razão molar de óleo para álcool de 1:20, pressão de 20 MPa e razão mássica de CO<sub>2</sub>: substrato de 0,20:1 para ambos os reatores de micro tubo testados. O modelo cinético semi-empírico proposto para representação dos dados experimentais ajustou de forma satisfatória os resultados obtidos.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

## **STUDY THE KINETICS OF NON-CATALYTIC TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL WITH CO-SOLVENT IN MICROTUBE REACTOR**

Claudia Mara Trentin

Advisors: José Vladimir de Oliveira

Marcio Antonio Mazutti

Fernanda de Castilhos

The aim of this work was to investigate the kinetics of non-catalytic supercritical transesterification of soybean oil with ethanol through a continuous reaction system with co-solvent (carbon dioxide) addition in micro tube reactor. The effect of the following process variables on reaction yield was studied: temperature, pressure, oil to ethanol molar ratio, substrates to CO<sub>2</sub> mass ratio and reaction time. The experiments were performed in micro tube reactor with internal diameter of 0.7747 mm and 0.5715 mm, operating in continuous mode in the temperature range of 250 °C to 325 °C, pressure of 10 MPa and 20 MPa, oil:ethanol molar ratio of 1:20 and 1:40, CO<sub>2</sub>:substrates mass ratio of 0.05:1 to 0.2:1 and varying the reaction time using substrates flow rate of 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0 mL/min. Quantitative determination of the content of ethyl esters, monoglycerides, diglycerides and triglycerides was performed through gas chromatography analysis. It was experimentally verified that the addition of CO<sub>2</sub> at high concentrations caused an increase in ethyl esters yield, as well as a raise in temperature and pressure led to an increase in reaction rate, improving yield. Results showed that the best biodiesel yield was obtained at 325 °C, at high residence times (lower substrates flow rates), oil to alcohol molar ratio of 1:20, pressure of 20 MPa and CO<sub>2</sub>:substrate mass ratio of 0.20: 1 for both micro tube reactors tested. The semi-empirical kinetic model was capable of satisfactorily representing the experimental reaction data obtained.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	V
<b>RESUMO</b> .....	VII
<b>ABSTRACT</b> .....	VIII
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	XI
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	XIV
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA</b> .....	2
<b>1.2 OBJETIVO GERAL</b> .....	5
<b>1.2.1 Objetivos específicos</b> .....	5
<b>1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO</b> .....	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
<b>2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS</b> .....	7
<b>2.2 HISTÓRIA DO BIODIESEL</b> .....	8
<b>2.3 BIODIESEL</b> .....	12
<b>2.3.1 Biodiesel versus diesel: vantagens e desvantagens</b> .....	18
<b>2.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO</b> .....	21
<b>2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA</b> .....	28
<b>2.5.1 Transesterificação supercrítica de óleos vegetais com adição de co-solvente</b> .....	34
<b>2.5.2 Transesterificação supercrítica em reator de micro tubo</b> .....	35
<b>2.6 MODELAGEM CINÉTICA</b> .....	37
<b>2.7 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS</b> .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
<b>3.1 ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS</b> .....	42
<b>3.2 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL</b> .....	43
<b>3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	47
<b>3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS</b> .....	49

3.4.1	Quantificação dos ésteres etílicos de ácidos graxos .....	49
3.4.2	Quantificação de mono glicerídeo (MAG), diglicerídeo (DAG) e triglicerídeo (TAG) .....	49
3.4.3	Quantificação do glicerol.....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
4.1	MODELAGEM CINÉTICA DA ALCÓOLISE NÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA EM ETANOL SUPERCRÍTICO.....	52
4.2	EFEITO DA ADIÇÃO DE CO-SOLVENTE E DA TEMPERATURA....	55
4.3	EFEITO DA PRESSÃO.....	65
4.4	EFEITO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO:ETANOL.....	82
4.5	EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATOR MICRO TUBO .....	92
4.6	MODELAGEM CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO .....	98
4.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	99
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	101
5.1	CONCLUSÕES.....	101
5.2	SUGESTÕES.....	102
6.	REFÊRENCIAS.....	103
	APÊNDICE A - ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....	116
	APÊNDICE B - ESTABILIDADE DE OPERAÇÃO DO REATOR.....	125
	APÊNDICE C - PARÂMETROS CINÉTICOS .....	128

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução energética dos biocombustíveis no Brasil.....	11
Figura 2: Representação da reação de alcóólise de triglicerídeos .....	21
Figura 2.1: Reações intermediária de alcóólise de triglicerídeos .....	22
Figura 3.1: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação não catalítica.....	43
Figura 3.2: Reator utilizado nos experimentos: micro reator com diâmetro interno de 0,7747mm (MR).....	45
Figura 3.3: Reator utilizado nos experimentos: micro reator com diâmetro interno de 0,5715mm (MR).....	45
Figura 3.4: Vista geral da unidade experimental .....	47
Figura 4.1: Efeito da adição de CO <sub>2</sub> e da temperatura sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..	57
Figura 4.2: Efeito da adição de CO <sub>2</sub> e da temperatura sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..	59
Figura 4.3: Efeito da adição de CO <sub>2</sub> e da temperatura sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..	61
Figura 4.4: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.....	68
Figura 4.5: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.....	70

- Figura 4.6: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 72
- Figura 4.7: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 74
- Figura 4.8: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 76
- Figura 4.9: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 78
- Figura 4.10: Efeito da razão molar óleo:etanol sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 84
- Figura 4.11: Efeito da razão molar óleo:etanol sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 86
- Figura 4.12: Efeito da razão molar óleo:etanol sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C..... 88
- Figura 4.13: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1.. ..... 93
- Figura 4.14: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 20 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1.. ..... 93

Figura 4.15: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,10:1..	94
Figura 4.16: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 20 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,10:1..	94
Figura 4.17: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1..	95
Figura 4.18: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 20 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1..	95
Figura 4.19: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 350 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,10:1..	97
Figura A.1: Cromatograma da amostra de éster etílico.....	119
Figura A.2: Curva de calibração para monoleína..	121
Figura A.3: Curva de calibração para dioleína..	122
Figura A.4: Curva de calibração para trioleína ..	122
Figura A.5: Perfis cromatográficos típicos de análise de reações de transesterificação ..	123
Figura B.1: Estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo 1, a pressão 20 MPa, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1 e vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min..	125
Figura B.2: Estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo 1, a pressão 10 MPa, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,20:1 e vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min ..	126
Figura B.3: Estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo 2, a pressão 10 MPa, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO <sub>2</sub> :substrato 0,10:1 e vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min ..	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ácidos graxos em óleos vegetais e gorduras .....	16
Tabela 2: Preços médios internacionais dos óleos vegetais usados como matérias prima para a produção de biodiesel em 2007.....	17
Tabela 3: Propriedades termofísicas das substâncias utilizadas.....	42
Tabela A.1: Testes da metodologia de análise, referentes às amostras de biodiesel etílico de soja.....	117
Tabela A.2: Composição química em ácidos graxos do óleo de soja (Marca Soya) utilizado como substrato.....	119
Tabela A.3: Preparação das soluções de calibração dos glicérides.....	120
Tabela C.1: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,20:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	128
Tabela C.2: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,20:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	129
Tabela C.3: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,20:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	129
Tabela C.4: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,20:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	130
Tabela C.5: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	130
Tabela C.6: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	131
Tabela C.7: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	131

Tabela C.8: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	132
Tabela C.9: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,05:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	132
Tabela C.10: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,05:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	133
Tabela C.11: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,05:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	133
Tabela C.12: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,05:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.....	134
Tabela C.13: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,20:1, pressão 20 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.....	134
Tabela C.14: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,20:1, pressão 10 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.....	135
Tabela C.15: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 20 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.....	135
Tabela C.16: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.....	136
Tabela C.17: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,05:1, pressão 20 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.....	136
Tabela C.18: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,05:1, pressão 10 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.....	137

Tabela C.19: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO <sub>2</sub> :substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 350 °C em reator micro tubo 2.....	137
--	-----

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” ([www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)).

O biodiesel apresenta características físico-químicas semelhantes as do óleo diesel, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação (Altin *et al.*, 2001), diferindo assim, de outros combustíveis limpos como o gás natural ou biogás, que requerem adaptações dos motores. É um combustível atóxico, biodegradável derivado de fontes renováveis e com crescente disponibilidade (McCornick *et al.*, 2001). Sua viabilidade, do ponto de vista econômico, está relacionada à substituição das importações de combustíveis fósseis e às vantagens ambientais inerentes, como a redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (Meher *et al.*, 2006). Tais pontos justificam o crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias referentes à produção deste biocombustível.

Segundo a ANP (Agencia Nacional do Petróleo), do ponto de vista econômico, a viabilidade do emprego do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente. A entrada do novo combustível no mercado permitiria a redução da importação do diesel, que hoje é de cerca de 15%, a criação de empregos no meio rural, por meio da agricultura familiar, e o desenvolvimento da pesquisa e da indústria nacional de equipamentos.

O estabelecimento do Programa Brasileiro de Biodiesel incentivou vários estudos em relação à produção de biodiesel usando diferentes técnicas e uma variedade de oleaginosas e fontes animais. Metanol é o álcool comumente usado em reações de transesterificação através do emprego de catalisadores químicos e enzimáticos (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001;

## Capítulo 1. Introdução

Zhang *et al.*, 2003; Demirbas, 2007; Marchetti *et al.*, 2007). Porém, no contexto brasileiro, o emprego do etanol torna-se atraente, pois o Brasil é um dos maiores produtores mundiais, com uma tecnologia bem estabelecida de produção, plantas industriais com grande capacidade instaladas ao longo do país, aliado ao fato que o etanol advém de uma fonte renovável. Já com relação ao óleo de soja, deve-se ressaltar que o Brasil está entre os maiores produtores deste óleo vegetal.

Os principais processos utilizados para a produção de biodiesel são a esterificação, o craqueamento e a transesterificação (Meher *et al.*, 2006). No entanto, a transesterificação é o processo mais utilizado nas plantas industriais. A reação de transesterificação pode ser realizada por métodos catalíticos e não catalíticos. No método catalítico, a transesterificação pode usar diferentes tipos de catalisadores químicos, como bases e ácidos e catalisadores enzimáticos (Meher *et al.*, 2006).

### 1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Desenvolver alternativas renováveis de energia tem se tornado necessário devido à possível escassez de combustíveis fósseis. Dentre os recursos renováveis para produção de combustíveis alternativos, a modificação de óleos e gorduras tem sido largamente investigada e bem reportada na literatura (Ma e Hanna, 1999; Srivastava e Prasad, 2000; Fukuda *et al.*, 2001)

Entre outros processos para a modificação de óleos vegetais, tais como diluição, microemulsão, decomposição térmica e craqueamento catalítico, a transesterificação tem sido o método mais utilizado atualmente (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001). Transesterificação, também chamada de alcoólise, refere-se à reação de um triglicerídeo (de fonte vegetal ou animal) com um álcool na presença ou ausência de catalisador, da qual resulta uma mistura de ésteres de ácidos graxos denominada biodiesel, e o glicerol como subproduto.

Convencionalmente, a reação de transesterificação pode ser conduzida por intermédio de catalisadores químicos (ácidos ou bases) ou enzimáticos (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2003; Demirbas, 2007a). O método químico utilizando catalisadores alcalinos é o método mais empregado

## Capítulo 1. Introdução

na síntese de biodiesel, pois resulta em altas taxas de conversão de triglicerídeos em seus respectivos ésteres (Kusdiana e Saka, 2001b). No entanto, essa metodologia é muito sensível à presença de água e índices de ácidos graxos livres presente na matéria prima, pois a água pode favorecer a reação de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência do mesmo (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2003). O uso da catálise enzimática, por outro lado, pode superar estes problemas, desde que óleos com elevada acidez possam ser usados sem nenhum tratamento e nenhuma perda na atividade enzimática. Os principais inconvenientes do método enzimático são o elevado custo das enzimas comerciais e o longo tempo de reação quando comparado a catálise básica, os quais são os maiores obstáculos para a comercialização do processo catalisado por enzimas.

Recentemente, a transesterificação de óleos vegetais usando um álcool em condições supercríticas tem sido estudada, buscando agregar benefícios à qualidade do combustível e ao meio ambiente (Diasakou *et al.*, 1998; Kusdiana e Saka, 2001a, b, c; Demirbas, 2002; Madras *et al.*, 2004; Warabi *et al.*, 2004). De acordo com a literatura, reações de transesterificação com solventes pressurizados proporcionam maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas (Fang *et al.*, 2007; Hegel *et al.*, 2007), diminuindo as limitações de transporte entre as mesmas, proporcionando maiores taxas de reação, além de simplificar a purificação e separação dos produtos da reação (Kusdiana e Saka, 2001a). Adicionalmente, mostrou-se que o método chamado supercrítico é mais tolerante a presença de água e ácidos graxos livres do que a técnica alcalina convencional, sendo assim mais tolerante a vários tipos de óleos vegetais, podendo ser utilizadas matérias-primas de menor custo sem acarretar prejuízos à qualidade do produto gerado (Kusdiana e Saka, 2004a). O método supercrítico apresenta ainda como vantagens a não utilização de catalisador aliado ao baixo tempo de reação (Kusdiana e Saka, 2001b).

No entanto algumas desvantagens desta metodologia são claras: o método supercrítico requer elevadas razões de álcool para óleo, além de elevadas temperatura e pressão para que a reação apresente um rendimento satisfatório, o que gera alto custo energético ao processo (Kusdiana e Saka, 2004; Minami e Saka, 2006; Crawford *et al.*, 2007; D' Ippolito *et al.*, 2007). A utilização de elevadas temperaturas na transesterificação supercrítica levam ao

## Capítulo 1. Introdução

decréscimo no rendimento da reação em maiores tempos de residência, ocasionada pela instabilidade térmica dos ésteres de ácidos graxos formados (Imahara *et al.*, 2007) e reações de degradação dos demais componentes do meio reacional (Kasim *et al.*, 2009).

A fim de amenizar as condições de operação, objetivando a aplicação industrial de tal técnica, adaptações à metodologia supercrítica estão sendo estudadas. Uma estratégia a ser considerada, é a adição de co-solvente (Cao *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2005; Hegel *et al.*, 2007) a fim de aumentar a solubilidade mútua entre o óleo/álcool, possibilitando que a reação ocorra em condições amenas de operação, uma vez que se reduz as condições críticas da mistura reacional. Outra estratégia a ser considerada, a fim de diminuir as limitações de transferência de massa e de calor em reações químicas, é a condução das reações em micro reatores, podendo os mesmos serem operados em modo contínuo ou batelada (DeWitt, 1999; Worz *et al.*, 2001; Fletcher *et al.*, 2002; Hessel *et al.*, 2005, Silva *et al.*, 2010).

O esclarecimento de mecanismos de reação da transesterificação em condições supercríticas possibilita a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação, sendo os mesmos de extrema importância no projeto de reatores, bem como na avaliação da viabilidade econômica e no desenvolvimento do processo de produção do biodiesel, visando posteriormente o aumento de escala. A literatura apresenta modelos de primeira ordem contemplando apenas a reação global a fim de representar os dados experimentais (Kusdiana e Saka, 2001b; Madras *et al.*, 2004; Wang e Yang, 2007; He *et al.*, 2007), sendo, portanto, ainda inexistente um estudo onde outras hipóteses para a taxa de reação sejam consideradas assim como a ocorrência das reações intermediárias.

Verifica-se pelo exposto acima que uma continuidade na investigação da produção de biodiesel em condições supercríticas, contemplando a determinação dos parâmetros do modelo cinético, se faz necessária para a viabilização deste processo em escala industrial.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar o desenvolvimento de um modelo cinético para a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de soja por rota etílica com a adição de co-solvente ao meio reacional.

### 1.2.1 Objetivo Específico

O alcance do objetivo geral deste trabalho se fará através dos seguintes objetivos específicos:

- a) Obtenção de dados experimentais da alcoólise de óleo de soja em modo contínuo, na presença de dióxido de carbono como co-solvente em reator de micro tubo, avaliando-se o efeito da temperatura, pressão, concentração de co-solvente, razão molar óleo: etanol e vazão de alimentação de substratos (tempo de residência);
- b) Aprimoramento da técnica de produção não-catalítica de ésteres etílicos de óleo de soja, por intermédio do desenvolvimento de um processo com condições de operação mais amenas com a adição de co-solvente.
- c) Proposição e/ou emprego de modelos semi-empíricos para representação dos dados cinéticos obtidos;

## 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para melhor apresentação deste trabalho, adotou-se a distribuição em capítulos conforme descrito abaixo:

Primeiramente, no Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica, com ênfase nos resultados apresentados na literatura referentes ao tema deste trabalho, como forma de embasar e justificar os objetivos do mesmo.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos, o aparato e procedimento experimental utilizado para obtenção dos dados, bem como as

**Capítulo 1. Introdução**

técnicas analíticas utilizadas para a análise do biodiesel produzido através de reações de transesterificação supercrítica com adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na presente investigação e no Capítulo 5 as conclusões, bem como sugestões para trabalhos futuros. Maiores detalhes em relação às análises cromatográficas, estabilidade de operação do reator e os parâmetros cinéticos encontram-se disponibilizados nos Apêndices A, B e C, respectivamente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma breve revisão sobre o estado da arte no qual este trabalho está inserido, procurando evidenciar a relevância do tema sob investigação para a literatura científica. No transcorrer deste, será realizada primeiramente uma explanação sobre biocombustíveis, história do biodiesel, a definição de biodiesel bem como as vantagens e desvantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel. A seguir, especial atenção será dada às formas de produção do biodiesel, reações de transesterificação em fluidos pressurizados, e a modelagem cinética do processo.

### 2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

A maior parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso testado no final do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel. Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, pois o biodiesel é menos poluente, reduzindo as emissões em 40% se comparado ao petróleo e em até 94% as emissões de substâncias cancerígenas, por ser uma fonte renovável de energia e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo. Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas, a

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (Ferrari *et al.*, 2005).

Combustíveis, também podem ser denominados de biocombustíveis pois utilizam como matéria-prima produtos naturais capazes de se reproduzir. Exemplos são a cana de açúcar utilizada na fabricação do álcool, vegetais como a mamona, o girassol, o pinhão manso, a canola, o babaçu, o milho e a soja utilizada para a produção do biodiesel, além de outros vegetais que podem também ser utilizados na fabricação do biodiesel. Além disto o lixo orgânico também pode ser utilizado na produção de biogás, um biocombustível que é produzido a partir de uma mistura gasosa de dióxido de carbono com gás metano. A produção do biogás pode ocorrer naturalmente através da ação das bactérias em materiais orgânicos (lixo doméstico orgânico, resíduos industriais de origem vegetal, esterco de animal).

Os combustíveis alternativos ao diesel devem ser tecnicamente e economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis e facilmente disponíveis. Para atender a estas exigências, os triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais) e seus derivados podem ser considerados como alternativa viável para substituir o diesel de petróleo. Óleos vegetais são obtidos a partir de uma grande variedade de fontes renováveis (Srivastava e Prasad, 2000). Os biocombustíveis são apresentados como alternativas aos combustíveis fósseis, pois reduzem significativamente as emissões de gases poluentes, são energias renováveis e o Brasil possui a capacidade para liderar o maior mercado de energia renovável do mundo, porque o país dispõe de matéria prima renovável em abundância para a fabricação do biocombustível.

### **2.2 HISTÓRIA DO BIODIESEL**

A idéia de aproveitar os óleos vegetais como matéria prima para combustíveis não é nova, sendo que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram conduzidas com óleo de amendoim. No ano de 1900, Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Mundial de Paris, que foi acionado com óleo de amendoim, um tipo de

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

combustível obtido através do processo de transesterificação. No entanto, a abundância da oferta de petróleo e o seu preço acessível, determinaram que, nos anos seguintes, os derivados do petróleo fossem os combustíveis preferidos, reservando os óleos vegetais para outros usos.

Em 1937 o cientista belga G. Chavenne descobriu e patenteou o processo de transesterificação, o qual diminuía a viscosidade do óleo vegetal e melhorava seu processo de combustão no interior do motor (Knothe, 2001). Assim, o nome “biodiesel” foi dado ao óleo vegetal transesterificado para descrever seu uso como combustível em motores do ciclo diesel (Cerbio, 2006).

Um dos primeiros usos do óleo vegetal transesterificado foi o abastecimento de veículos pesados na África do Sul, pois a Segunda Guerra Mundial cortou o abastecimento e causou escassez de combustíveis fósseis, estimulando assim a busca de sucedâneos. Porém, o desenvolvimento dos combustíveis de origem vegetal foi praticamente abandonado quando o fornecimento de petróleo foi restabelecido, no final da Guerra, a abundância de petróleo importado, especialmente do Oriente Médio, por preços muito acessíveis, desestimulou a utilização de combustíveis alternativos.

A crise do petróleo iniciada no final de 1973 afetou a todos os países importadores de petróleo, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade em se obter fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocadas em questão foi a utilização de óleo vegetal ao invés de óleo diesel. Várias universidades brasileiras se dedicaram a estudar a produção de combustíveis substitutivos do diesel, que aproveitassem diversas matérias primas de origem vegetal. No Brasil, a transesterificação foi estudada pela primeira vez na Universidade Federal do Ceará (UFCE), em 1979, que pesquisou um novo processo com base na biomassa para encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram revelando um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes às do óleo diesel fóssil, o biodiesel (Parente, 2003).

No entanto, a prioridade política foi concedida naquele momento ao Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), que teve seu auge em meados da década de 80. O Programa Nacional do Álcool tornou realidade a substituição da gasolina pelo álcool combustível. Os testes realizados com

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

diferentes proporções de mistura de biodiesel no diesel combustível mostraram resultados técnicos viáveis. Porém, a redução do preço do petróleo e o elevado custo de produção em relação ao diesel paralisaram o avanço do uso comercial do biodiesel no Brasil e no mundo. Atualmente, os problemas ligados à disponibilidade do petróleo com preços acessíveis e aos seus impactos no meio-ambiente reavivaram essa discussão em todo o mundo (Osaki e Batalha, 2008).

Para estimular a produção de biodiesel no país, o governo federal, criou em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, por intermédio da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 que dispõe da introdução de biodiesel na matriz energética brasileira. Segundo a lei acima destacada, o prazo para o uso do biodiesel no diesel é de 8 anos após a sua publicação, sendo de 3 anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2%, em volume. ([www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)).

A partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução n.º 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2010).

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008. Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética, publicada no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2010). A figura 1 mostra a evolução energética dos biocombustíveis no Brasil.

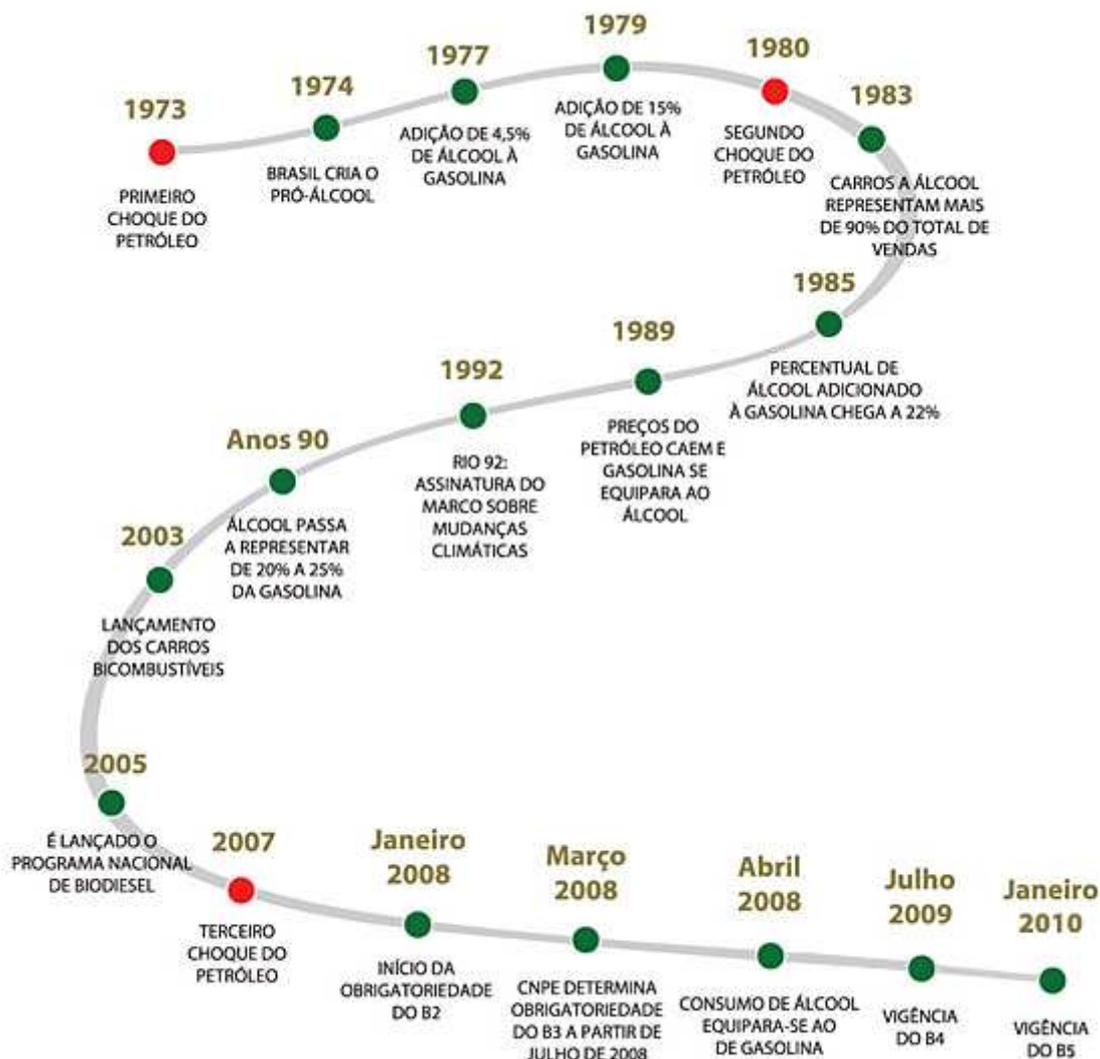


Figura 1: Evolução energética dos biocombustíveis no Brasil.

Fonte: ANP, 2010.

A venda de diesel B5 – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (5%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A adição de até 5% de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente testada, dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. Os resultados demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura (ANP, 2010).

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

De acordo com a ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros. Atualmente o Brasil é o país com o maior potencial para produção de biodiesel, pois possui abundância em terras cultiváveis e etanol. Os brasileiros passaram a dar mais valor aos indícios ambientais e passaram a se conscientizar em relação ao aquecimento global, que está fazendo com que o tema biocombustível seja pauta novamente e foco de novos olhares curiosos e empreendedores.

Os maiores produtores de biodiesel são os europeus União Europeia (UE), Estados Unidos, Brasil, Indonésia, utilizando 8,6 milhões de toneladas de óleo comestível em 2007 para a produção de biodiesel, em comparação à produção mundial de óleo comestível é de 132 milhões de toneladas (Balat e Balat, 2010).

### 2.3 BIODIESEL

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais *in natura*. Biodiesel é um combustível biodegradável, renovável e ambientalmente correto, obtido através do processo de transesterificação.

Biodiesel (do grego, bio significa vida, e diesel de Rudolf Diesel) se refere a um diesel equivalente, combustível transformado derivado de fontes biológicas. Quimicamente, o biodiesel é definido como mono - alquil – éster de ácidos graxos de cadeia longa derivada biolípídios renováveis (Demirbas, 2008b). Biodiesel é tipicamente produzido através da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com metanol ou etanol, na presença ou ausência de um catalisador, para produção de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina (Demirbas, 2002).

O óleo vegetal sempre foi considerado como uma opção para a substituição do óleo diesel, já que seu poder calorífico é similar. Porém os óleos vegetais *in natura*, não modificados, quando utilizados em motores de compressão interna causam problemas sérios. A alta viscosidade, os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, bem como a formação de goma

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

devido à oxidação e polimerização durante armazenamento e combustão, depósitos de carbono no motor e nos injetores e problemas com lubrificante são exemplos de algumas das dificuldades mais comuns. Os altos pesos moleculares e viscosidade, 10 vezes superior à viscosidade do diesel, causam uma pobre atomização do combustível o que leva à combustão incompleta, baixa volatilidade e aumento da penetração do spray de combustível. Esse aumento da penetração do spray é considerado parcialmente responsável pelas dificuldades encontradas com os depósitos de carbono e o espessamento do óleo lubrificante. O uso prolongado resulta em eventual falha no motor. Em função destes problemas, surgiu então a necessidade de se modificar os óleos vegetais com o objetivo de reduzir sua viscosidade e sua tendência à polimerização. Diversos processos foram sugeridos e o biodiesel foi então produzido a partir de diferentes óleos vegetais e animais (Karaosmanoglu *et al.*, 1996; Muniyappa *et al.*, 1996; Encinar *et al.*, 1999; Ma e Hanna, 1999; Raneses *et al.*, 1999; Alcantara *et al.*, 2000; Fukuda *et al.*, 2001; Monyem e Van Gerpen, 2001; Encinar *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2003; Dorado *et al.*, 2004; Knothe, 2005; Camargos da Silva, 2005).

O biodiesel é um éster de ácido graxo, renovável e biodegradável, obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador (reação de transesterificação). Porém, a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta (Encinar, 1999). Visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, melhorar a qualidade de ignição e ajustar a densidade específica, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (Ma e Hanna, 1999). Porém, os três processos mais investigados a fim de sobrepor os problemas encontrados na substituição do diesel por óleos vegetais são: a pirólise, a micro-emulsificação e a transesterificação.

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos da pirólise possuem baixa viscosidade e um alto número de cetano comparados aos óleos vegetais puros. Porém, enquanto óleos vegetais que sofrem a pirólise possuem quantidades aceitáveis de enxofre e água, eles são inaceitáveis em termos de cinza, resíduos de carbono e ponto de névoa. Embora os produtos formados sejam quimicamente semelhantes aos derivados de petróleo, cabe salientar o difícil controle na composição do produto final obtido. É provável que os mecanismos de decomposição térmica dos triglicerídeos sejam complexos por causa das muitas estruturas e multiplicidade de possíveis reações que podem ocorrer nesse processo (Ma e Hanna, 1999). A decomposição térmica dos triglicerídeos produz compostos incluindo alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos (Balat e Balat, 2010).

Micro-emulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a 150 nm, formadas espontaneamente por dois líquidos normalmente imiscíveis e por um ou mais ambifílicos iônicos ou não iônicos. A micro-emulsão de óleo vegetal com solventes como etanol, metanol e 1-butanol foi estudada e apresentou resultados satisfatórios no conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizou a sua utilização (Ma e Hanna, 1999).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, provoca a diminuição da viscosidade do óleo vegetal assim como melhora o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel. Atualmente, o biodiesel é obtido através de reações de transesterificação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. Alcoois de cadeia curta, como o metanol e etanol, também têm sido utilizados na tentativa de se excluir os catalisadores da reação. O Brasil apresenta uma vantagem em relação aos países europeus que utilizam metanol na produção do biodiesel, pois utiliza etanol que, além de apresentar menor toxidez, é proveniente de fontes renováveis, e é produzido em larga escala no país por tecnologia altamente

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

competitiva (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2003; Costa, 2004).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade. Também, pode ser realizada em meio enzimático, e sem a presença de catalisadores, em reações a altas pressões e temperaturas.

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos como por exemplo caminhões, tratores, camionetas, automóveis, ou estacionários como geradores de eletricidade e calor ([www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)). Experiências diversas, muitas delas realizadas na década de 80 do século passado, mostram que não são necessárias mudanças nos motores, mesmo com a utilização de biodiesel puro (B100) e muito menos como aditivo, através da mistura em até 5% (B5).

No Brasil existem diversas fontes potenciais de oleaginosas para a produção de biodiesel, e isto se deve à ampla diversidade do ecossistema. A cadeia produtiva do biodiesel tem grande potencial de geração de empregos, promovendo assim a inclusão social. No Semi-Árido, por exemplo, a renda anual líquida de uma família a partir do cultivo de cinco hectares de mamona com uma produção média entre 700 e 1,2 mil quilos por hectare, varia em torno de R\$ 2,5 mil e 3,5 mil.

Para estimular ainda mais esse processo, o Governo Federal lançou o Selo Combustível Social, um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social da agricultura, nessa importante cadeia produtiva, conforme Instrução Normativa nº. 01, de 05 de julho de 2005. Em 30 de Setembro de 2005, o MDA publicou a Instrução Normativa nº. 02 para projetos de biodiesel com perspectivas de consolidarem-se como empreendimentos aptos ao selo combustível social. O enquadramento social de projetos ou empresas produtoras de biodiesel permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras. As indústrias produtoras também terão direito a desoneração de alguns tributos, mas deverão garantir a compra da matéria-prima, preços pré-estabelecidos, oferecendo segurança aos agricultores familiares. Os agricultores familiares

**Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

também terão acesso a linhas de crédito do Pronaf, por meio dos bancos que operam com esse Programa, assim como acesso à assistência técnica, fornecido pelas próprias empresas detentoras do Selo Combustível Social ([www.biodiesel.gov.br/](http://www.biodiesel.gov.br/)).

A composição de alguns ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras são listadas na Tabela 1. Como pode ser visto nesta tabela, palmítico (16:0) e esteárico (18:0) são os dois ácidos graxos saturados mais comuns. Da mesma forma, oléico (18:1) e linoléico (18:2) são os ácidos graxos insaturados mais comuns (Demirbas, 2008b).

Tabela 1: Composição de ácidos graxos em óleos vegetais e gorduras.

<b>Matéria - prima</b>	<b>16:0</b>	<b>16:1</b>	<b>18:0</b>	<b>18:1</b>	<b>18:2</b>	<b>18:3</b>	<b>Outros</b>
Algodão	28,7	0	0,9	13,0	57,4	0	0
Papola	12,6	0,1	4,0	22,3	60,2	0,5	0
Colza	3,8	0	2,0	62,2	22,2	9,0	0
Açafroa	7,3	0	1,9	13,6	77,2	0	0
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0	0
Gergelim	13,1	0	3,9	52,8	30,2	0	0
Linho	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
Risino	1,1	0	3,1	4,9	1,3	0	89,6
Gordura	23,3	0,1	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9
Soja	11,9	0,3	4,1	23,2	54,2	6,3	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
Oliva	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

Fonte: Demirbas (2008b).

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Dentre as oleaginosas já investigadas para a produção de biodiesel, destacam-se a soja, o girassol, a mamona, o milho, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre outras (Ma e Hanna, 1999) e estudos recentes destacam a utilização de pinhão manso (Achten *et al.*, 2008; Berchmans e Hirata, 2008). No entanto, a escolha da oleaginosa a ser utilizada deve considerar o teor em óleo vegetal, produtividade e adaptação territorial (Ramos *et al.*, 2003). Observando-se os aspectos tecnológicos e econômicos, no âmbito nacional cada região apresenta potencialidade para diferentes tipos de oleaginosas. Por exemplo, no Estado do Rio Grande do Sul as oleaginosas potenciais são a mamona, colza/canola, girassol, soja, milho, nabo forrageiro, entre outras.

Um fato a ser considerado para baixar custos de fabricação e tornar o biodiesel competitivo, é a utilização de óleos degomados que apresentam menor custo que óleos refinados, além da possibilidade da reciclagem de óleos de fritura na produção deste biocombustível (Akgun e Iyscan, 2007; Silva, 2009).

Conforme Demirbas (2009a), os custos de produção do biodiesel podem variar bastante conforme a matéria-prima, o processo de conversão, a escala da produção e a região. A média internacional dos preços dos óleos vegetais virgens e usados como matéria-prima para a produção de biodiesel em 2007 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Preços médios internacionais dos óleos vegetais virgens e usados como matéria-prima para a produção de biodiesel em 2007.

<b>Matéria – prima</b>	<b>E.U.\$/ton</b>
Óleo de palma	703
Óleo de colza	824
Óleo de soja	771
Resíduos de óleo de cozinha	224

Fonte: Demirbas (2008a).

O custo da matéria-prima é um fator importante na viabilidade econômica da produção de biodiesel. Custos de matéria-prima tipicamente respondem por 80% dos custos totais de produção de biodiesel. No entanto, o

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

preço dos óleos alimentares usados (ou óleos de fritura usados) é 2,5-3,0 vezes mais baratos do que os óleos vegetais virgens, portanto, pode reduzir significativamente o custo de produção total de biodiesel (Demirbas, 2009b).

Patil *et al.* (2010) apontam que, um grande obstáculo na comercialização de produção de biodiesel a partir de óleo vegetal comestível é o seu alto custo de produção, devido ao alto custo da matéria prima, mostrando que uma alternativa promissora é o uso de resíduos de óleo de cozinha.

Com relação ao álcool a ser utilizado como agente de transesterificação, podem ser utilizados metanol, etanol, propanol ou butanol; sendo o metanol e o etanol os mais empregados (Macedo e Macedo, 2004). Em termos nacionais, o etanol destaca-se como forte candidato para ser utilizado como substrato, devido à grande disponibilidade deste produto e por ser obtido de fontes renováveis. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Brasil está entre os principais produtores de etanol, e do ponto de vista econômico, a viabilidade do emprego do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente. A entrada do novo combustível no mercado permitiria a redução da importação do diesel e o incentivo no desenvolvimento da pesquisa e da indústria nacional de equipamentos. Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% no diesel de petróleo, resultarão em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa, conforme Ramos *et al.*, 2003 citado por Silva, 2009.

### 2.3.1 Biodiesel versus diesel: vantagens e desvantagens

Uma das grandes vantagens do biodiesel é sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel, diferindo, assim, de outros combustíveis limpos como o gás natural ou biogás, que requerem adaptação dos motores. Sua viabilidade, do ponto de vista econômico, está relacionada à substituição das importações e às vantagens ambientais inerentes tais como a redução de emissão de

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

materiais particulados, de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), e de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), os quais são gases responsáveis pelo efeito estufa e chuva ácida. O biodiesel é um combustível que além de não conter enxofre, reduz significativamente as emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's) e de aldeídos, cujas emissões são compensadas pelo aumento da emissão de acroleína, evitando custos com saúde pública, e podendo gerar recursos internacionais no mercado de carbono (Dermirbas, 2003; Holanda, 2004; Vicente *et al.*, 2004).

O biodiesel oferece diversas vantagens ambientais e de segurança quando comparado com o diesel. A densidade é similar, logo, mistura-se de modo excelente com o diesel e não requer novos postos de abastecimento. Também apresenta um ponto de fulgor muito mais alto, o que diminui a possibilidade de produzir vapores de ar/combustível, possui melhor qualidade de ignição, pois apresenta elevado teor de cetanos, que é um indicador importante na qualidade do combustível para motores de compressão interna (Knothe, 2005; Zappi *et al.*, 2003). Seu armazenamento e manipulação são, portanto, mais seguros que o do diesel. O biodiesel também é superior ao diesel no que diz respeito à sua natureza não tóxica e ao fato de ser biodegradável. O biodiesel é degradado aproximadamente em 95% num período de 30 dias, causando poucos problemas em caso de derramamento acidental e para a saúde do trabalhador. Por produzir menor quantidade de gases do efeito estufa por unidade de energia utilizável e, pela emissão de CO<sub>2</sub> ser inferior ao limite fixado pelas plantas que originaram o combustível, pode contribuir significativamente para a redução do efeito estufa. O biodiesel apresenta também conteúdo praticamente nulo de enxofre (Fukuda *et al.*, 2001; Bondioli, 2004).

Além das vantagens ambientais, a introdução de um novo mercado de biodiesel no mundo terá grande impacto econômico. Os países produtores serão beneficiados com a redução da dependência de importações de combustíveis fósseis, especialmente para o setor de transportes. Incentivos em impostos são compensados por um retorno de 60 a 70 % através de redução na importação e do surgimento de novos impostos devido a novas atividades industriais. Atividades industriais essas, que também serão responsáveis pela

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

oferta de novas vagas de emprego (Mattin *et al.*, 1995; Van Dyne *et al.*, 1996; Encinar *et al.*, 1999; Leung, 2001; Antolin *et al.*, 2002; Vicente *et al.*, 2004).

Além do surgimento de novos empregos na indústria, a expansão da demanda por produtos agrícolas deverá gerar oportunidades de emprego e renda também para a população rural, pois é vital uma reestruturação do sistema produtivo, demonstrando a necessidade por inovações produtivas, inserindo-se aí a constituição de uma cadeia competitiva do biodiesel como resposta de desenvolvimento local ante ao desafio global.

Dentre as desvantagens que o biodiesel apresenta, pode-se destacar:

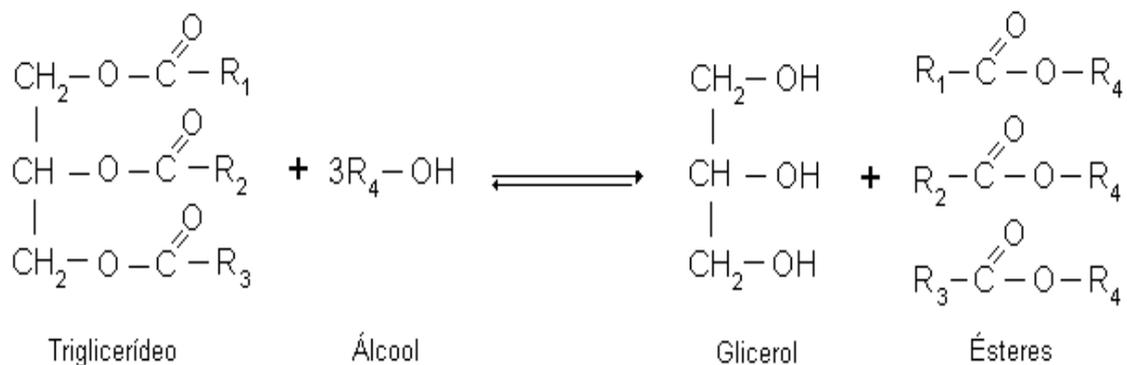
- Ligeiro aumento no teor de NO<sub>x</sub>. Nos motores a diesel as emissões de NO<sub>x</sub>, estão relacionadas com baixos números de cetano, são mais elevadas quando biodiesel é utilizado, apesar de ésteres de ácidos graxos apresentarem valores relativamente altos de número de cetano. As emissões de NO<sub>x</sub> crescem com o aumento da insaturação dos ésteres e com a diminuição das cadeias, o que as relaciona com o número de cetano. (Knothe, 2005).
- Maior solubilidade em água o que aumenta o risco de corrosão.
- Excesso de glicerina no mercado.

Os usos mais comuns do glicerol no ramo alimentício incluem: bebidas, balas, doces, bolos e comida desidratada para animais. Como intermediário, também é utilizado na produção de margarinas, sobremesas congeladas e revestimento para alimentos. No ramo farmacêutico, o glicerol é amplamente utilizado em cápsulas, supositórios, medicamentos para infecção de ouvido, anestésicos, medicamentos para tosse, emoliente para pele e como veículo para antibióticos e anti-sépticos. A indústria de cosméticos aproveita a não toxicidade, a capacidade de não provocar irritações e o fato de não possuir odor, utilizando o glicerol como agente umedecedor e emoliente em pasta de dente, cremes e loções para a pele, creme de barbear, desodorante e maquiagem. É utilizado também para manter o tabaco úmido e macio durante o processamento para impedir a quebra de suas folhas, assim como para adicionar sabor em tabaco de cachimbo e na produção dos filtros de cigarros. Na indústria de papéis, ele é utilizado para reduzir o encolhimento durante a produção do mesmo, além de ser aplicada na produção de papéis à prova de

graxa, embalagem para alimentos e na fabricação de tintas para impressoras (Zappi *et al.*, 2003; Bondioli, 2004; Bungay, 2004; Camargos da Silva, 2005).

## 2.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

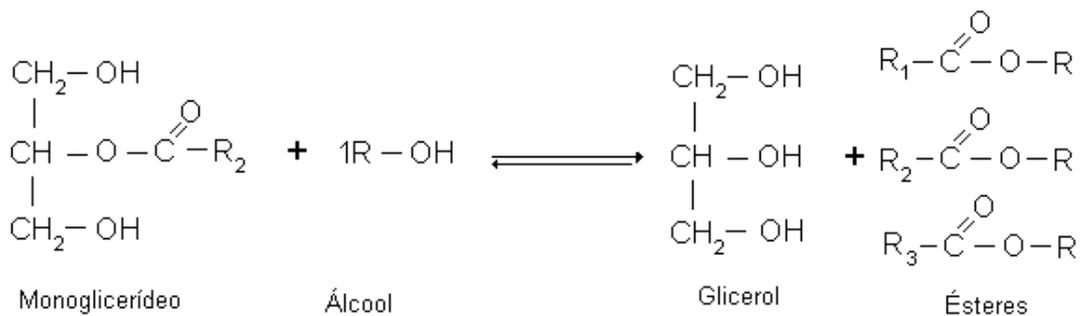
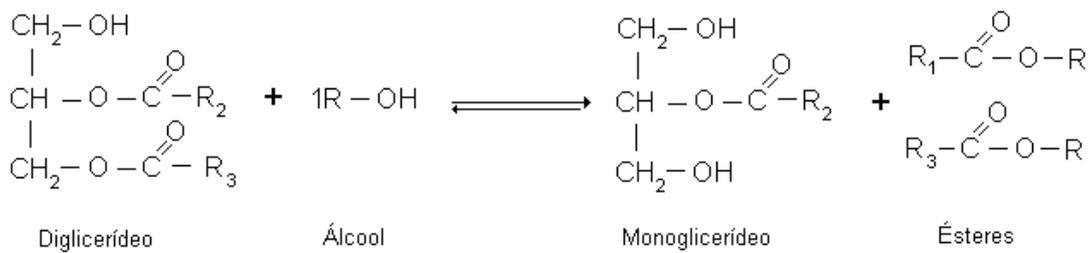
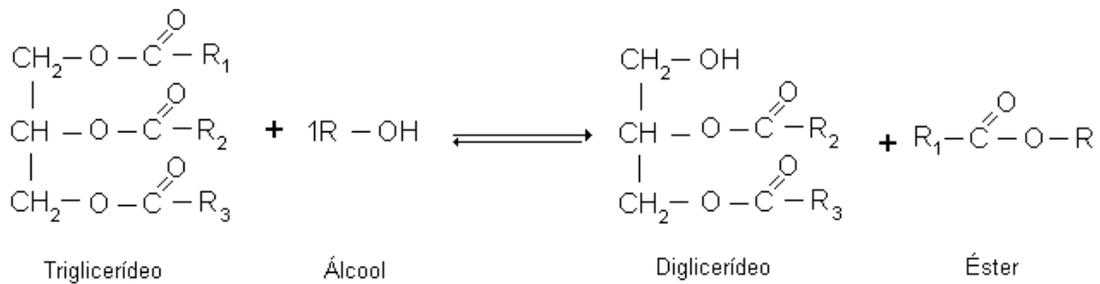
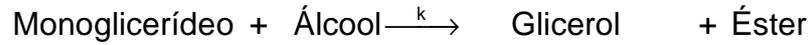
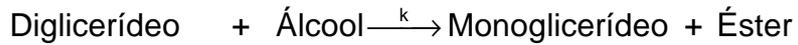
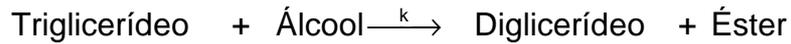
Na reação de transesterificação dos óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador (enzimático, ácido forte ou base), produzindo uma mistura de ésteres e glicerol. Conforme com Meher *et al.* (2006) a reação estequiométrica exige 1 mol de um triglicerídeo e 3 moles do álcool, resultando na produção de 3 moles de ésteres e 1 mol de glicerol, conforme representação na Figura 2. Entretanto, um excesso do álcool é usado para aumentar os rendimentos dos ésteres. Diversos aspectos, incluindo o tipo de catalisador (enzimático, alcalino ou ácido), relação molar entre álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente índice de água) e de ácidos graxos livres afetam a taxa de reação (Schuchardt *et al.*, 1998).



**Figura 2:** Representação da reação de alcoólise de triglicerídeos.

A transesterificação é uma reação reversível que ocorre em três etapas reacionais com formação de produtos intermediários: diglicerídeos (DAG) e monoglicerídeos (MAG), representadas pela Figura 2.1.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica



**Figura 2.1:** Reações intermediárias da reação de alcoólise de triglicerídeos.

O processo de transesterificação reduz o peso molecular para aproximadamente 1/3 em relação aos triglicerídeos, diminui significativamente a viscosidade, melhorando a volatilidade. Após a reação, os produtos consistem em uma mistura dos ésteres de ácidos graxos, glicerol, álcool, catalisador e uma porcentagem baixa de tri-, di- e monoglicerídeos (Pinto *et al.*, 2005).

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Segundo Kusdiana e Saka (2004a, b) no processo convencional de transesterificação para a produção de biodiesel, os ácidos graxos livres e a água podem ocasionar efeitos negativos como a formação de sabão, pois eles consomem o catalisador diminuindo assim a sua eficácia e conseqüentemente a conversão ao biodiesel.

De acordo com Akgun e Iyscan (2007), dentre os fatores que interferem no rendimento da reação de transesterificação, pode-se citar: tipo e quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação, razão molar de óleo:álcool, teor de ácidos graxos livres e água nos substratos, intensidade de agitação, solubilidade entre as fases e natureza do álcool. No entanto estas variáveis vão depender necessariamente da metodologia empregada.

Nas reações de transesterificação alguns parâmetros precisam ser considerados, como:

- A concentração de ácidos graxos livres nos óleos é um fator importante na reação quando catalisada por NaOH, pois será maior o rendimento para a neutralização. O conteúdo de água dos reagentes deve ser muito baixo, pois pode alterar a rota da reação (hidrólise), o que aumentaria a viscosidade final do produto, dificultando o processo de separação.
- O efeito da razão molar entre os reagentes. Altas razões molares resultam em elevadas conversões em ésteres em curtos tempos de reação (Ma e Hanna, 1999).
- Os tipos de catalisadores possíveis são os ácidos ( $H_2SO_4$ , HCL e derivados  $H_2PO_4$ ), alcalinos (KOH e NaOH) ou enzimáticos (lipases). Segundo Leung *et al.* (2010) a concentração de catalisador pode afetar o rendimento do produto em biodiesel. O catalisador mais comumente utilizado para a reação é o hidróxido de sódio.
- O efeito do tempo de reação. Para sistemas utilizando catalisadores químicos, a completa conversão do sistema é geralmente atingida em torno de 20 minutos de reação. No método enzimático com solventes orgânicos, a reação atinge conversão máxima em 5 horas de reação (Faccio, 2004). Dalla

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Rosa (2006) obteve conversão completa em 2 horas de reação, utilizando enzimas em fluidos pressurizados.

- O efeito da temperatura é variável em função dos tipos de óleos e do catalisador. Segundo Darnoko e Cheryan (2000) e Leung *et al.* (2010), a temperatura ótima para a reação utilizando catalisadores químicos situa-se próxima a temperatura normal de ebulição do álcool a ser utilizado na reação, e ela influencia claramente na reação de produção de biodiesel. Temperaturas mais elevadas podem diminuir a viscosidade do óleo e resultar em um aumento da taxa de reação e um tempo de reação mais curto. Em relação a sistemas enzimáticos, a temperatura ótima de operação é função da enzima a ser utilizada como catalisador da reação (Nascimento *et al.*, 2004).

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas, em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados (Ramos *et al.*, 2003). O objetivo do processo de transesterificação é diminuir a viscosidade do óleo (Demirbas, 2008b). Neste sentido, a seguir são apresentadas sucintamente algumas dessas rotas tecnológicas utilizadas para a produção de biodiesel.

A catálise enzimática emprega enzimas como biocatalisadores efetivos por ter alta especificidade ao substrato, grupo funcional específico e estereo especificidade em meio aquoso (Mamuro *et al.*, 2001). A maior parte das pesquisas sobre a transesterificação de óleos vegetais, para a obtenção de biodiesel, utiliza a enzima comercial pura, em diversos meios reacionais (solventes, presença de aditivos, soluções polares-íons, fluídos supercríticos) ou fazendo uso da imobilização enzimática em suportes (celite e polímeros principalmente) (Du *et al.*, 2004).

Nelson *et al.* (1996), foram os primeiros a estudar a alcoólise enzimática de triglicerídeos com o objetivo de produzir biodiesel. Um estudo da produção de ésteres etílicos de soja utilizando a enzima comercial Lipozyme IM e n-hexano como solvente é apresentado por Faccio (2004), tendo reportado 96% de conversão, utilizando uma razão óleo e solvente de 1:40, em aproximadamente 5 horas de reação.

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Lai *et al.* (2005) estudaram a produção de ésteres metílicos do óleo de farelo de arroz utilizando duas lipases comerciais imobilizadas, a Novozym 435 e MI 60. A enzima Novozym 435 mostrou-se mais eficaz, obtendo conversão superior a 98 % em 6 horas de reação, utilizando 5 % (m/m) da enzima.

Segundo Balat e Balat (2010), a alcoólise de triglicerídeos com uma lipase é considerada uma das reações mais eficazes para a produção de biodiesel. Embora processos de transesterificação catalisados por enzimas ainda não são comercialmente desenvolvidos, novos estudos foram relatados na literatura. Esses estudos consistem principalmente na otimização das condições de reação (temperatura, solvente, PH, razão molar álcool/óleo, o tipo de microrganismo que produz a enzima, etc) a fim de estabelecer as características adequadas para um processo de produção industrial. A síntese de biodiesel utilizando enzimas, tais como *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Candida sp.*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RMIM), *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas sp.*, e *lanuginosus Thermomyces* é bem relatado na literatura (Jeong e Parck, 2007; Shao *et al.*, 2008; Shah e Gupta, 2007; Luo *et al.*, 2006).

Em relação à produção de biodiesel em sistemas enzimáticos utilizando solventes pressurizados, menores quantidades de solvente são utilizadas no processo, além da simples separação dos mesmos do meio reacional (Oliveira e Oliveira, 2000 e 2001; Dalla Rosa, 2006). Altas conversões em ésteres são relatadas para ambos os sistemas, no entanto, requer a utilização de altos percentuais de enzima no meio de reação em relação à massa dos substratos. Dalla Rosa (2006) apresenta a obtenção de biodiesel de soja em propano com a enzima comercial Novozym 435. Conversões completas da reação são relatadas em tempo de reação de 6 horas, utilizando 3% e 5% (m/m) de enzima, porém quando visto pelo aspecto de um menor tempo de reação, a concentração de 20% de catalisador torna-se apreciável. No emprego de propano pressurizado, a razão solvente:substrato necessária para que boas conversões de ésteres sejam atingidas é de 2:1 promovendo assim conversão de até 82% em ésteres.

A transesterificação enzimática propicia temperaturas amenas de operação, facilidade de separação do glicerol gerado como subproduto e a purificação dos ésteres produzidos e facilmente realizada (Fukuda *et al.*, 2001).

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Porém, a produção de biodiesel utilizando enzimas ocorre em velocidade consideravelmente menor que a catalise química rota alcalina. Isso leva a necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que aumenta os custos de produção (Moreau, 2008).

A catálise química homogênea (ácida ou básica) é a técnica mais utilizada na reação de transesterificação, pois permite, no caso da catálise alcalina, a obtenção de altas conversões em baixos tempos de reação, como relatam estudos na literatura (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini e Zhu, 1997; Darnoko e Cheryan, 2000; Faccio 2004; Ferrari *et al.*, 2005; Martinez *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2005; Martinez *et al.*, 2006; Meneghetti *et al.*, 2006; Lima *et al.*, 2007).

Na catálise ácida os ácidos utilizados para a transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico, hidrolórico e ácidos sulfônicos orgânicos. Embora a transesterificação por catálise ácida seja mais lenta que a alcalina (Ma e Hanna, 1999; Srivastava e Prasad, 2000, Balat e Balat, 2010), ela é melhor quando o óleo usado tem alta concentração de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos utilizados para frituras, uma vez que o catalisador ácido homogêneo pode promover a simultânea transesterificação do triglicerídeo e esterificação dos ácidos graxos livres para ésteres de ácidos graxos (Pinnarat e Savage, 2008). O rendimento obtido é muito elevado (99%), sendo necessárias temperaturas elevadas (acima de 100 °C) e mais de 24 horas para alcançar o referido rendimento (Knothe *et al.*, 2002; Knothe *et al.*, 2005).

Um grande número de catalisadores heterogêneos tem sido relatado na literatura para promover a reação de transesterificação, tal como Kawashima *et al.* (2008), que utilizou óxidos para promover a reação de produção de biodiesel do óleo de colza; suas atividades catalíticas foram testadas a 60 °C, com uma relação molar metanol:óleo de 6:1 e um tempo de reação de 10 horas. Nestas condições, os catalisadores  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{CaO-CeO}_2$  mostraram aproximadamente rendimento de 90 % de ésteres metílicos.

Liu *et al.* (2008) utilizaram metóxido de cálcio para promover a transesterificação do óleo de soja, nas condições de 2 horas de reação a 65

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

°C, usando 2 % (m/m) de catalisador e proporção em volume de 1:1 de óleo:metanol obtendo um rendimento em ésteres de 98 %.

Yang e Xie (2007) utilizaram metal alcalino terroso dopado em óxido de zinco como catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de soja, sendo que a maior atividade catalítica foi obtida com ZnO impregnado com 2,5 mmol de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/g, seguido de calcinação a 600 °C por 5 horas. A reação de transesterificação foi realizada em refluxo de metanol a 55 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12, utilizando 5 % de catalisador, obtendo uma conversão de 94,7 % em biodiesel. Além disso, quando usado tetrahidrofurano como co-solvente a conversão alcançou 96,8 %.

O uso de catalisadores químicos heterogêneos na reação de alcoólise de óleos vegetais diminui as dificuldades de separação dos produtos e do catalisador, ocorrendo a menor geração de efluente (Silva, 2009). A literatura indica a utilização de diferentes catalisadores ácidos e básicos (Antunes *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2008; Trakarnpruk *et al.*, 2008), os quais podem ser reutilizados no processo. No entanto, geralmente a catálise química heterogênea apresenta baixos rendimentos de processo, quando comparada a catálise básica homogênea.

Na catálise alcalina as bases empregadas no processo de transesterificação incluem NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos como metóxido de sódio e butóxido de sódio. Os alcóxidos são os catalisadores mais ativos, conduzindo a rendimentos muito elevados num reduzido tempo de reação (cerca de 30 minutos). No entanto, estes catalisadores são desativados pela água. A utilização de hidróxido de sódio ou potássio como catalisadores é uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem menos ativos. De fato, é possível alcançar as mesmas conversões, bastando apenas aumentar a quantidade de catalisador utilizado. No entanto, estes catalisadores apresentam o inconveniente de produzirem água na sua reação com o álcool, ocasionando a ocorrência da hidrólise de alguns ésteres, com posterior saponificação dos ácidos graxos livres. A reação de saponificação ocorre devido ao consumo parcial do catalisador, reduzindo o rendimento da produção de ésteres, além de tornar as etapas de separação e purificação dos produtos complexa, dificultando a recuperação do glicerol devido à formação de emulsões (Pinto *et al.*, 2005). Isto implica em altos custos de produção e

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

energia (Kusdiana e Saka, 2001b), devido à restrição do método ao teor de água e ácidos graxos livres. Na transesterificação catalisada por bases o teor de água deve ser inferior a 0,06% (m/m) e de ácidos graxos livres menor que 0,5% (m/m) (Ma e Hanna, 1999; Zhang *et al.*, 2003).

A transesterificação alcalina ocorre aproximadamente 4000 vezes mais rápida do que a ácida e é a mais empregada comercialmente, pois permite a obtenção de altas conversões em baixos tempos de reação, como relatam estudos na literatura (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini e Zhu, 1997; Darnoko e Cheryan, 2000; Faccio, 2004; Martinez, 2005; Oliveira *et al.*, 2005).

Embora a transesterificação química, empregando catálise alcalina, resulte em altas taxas de conversão de triglicerídeos em seus respectivos ésteres, quando se trata de custos, tempos de reação, existem alguns inconvenientes ou desvantagens (Madras *et al.*, 2004):

- Tem altos gastos energéticos;
- A recuperação do glicerol é difícil e demorada;
- Remoção do catalisador é necessária;
- Requer o tratamento da água alcalina residual;
- Os substratos/reagentes devem ter baixa concentração de água e ácidos graxos livres.

Visando superar os inconvenientes da transesterificação via catálise alcalina e ácida, Kusdiana e Saka (2001a, b) propuseram a produção de biodiesel através da transesterificação não-catalítica com metanol supercrítico. Os autores verificaram que a conversão da reação é praticamente completa, com tempos de residência bastante curtos. Comparado com os processos catalíticos, a purificação dos produtos aparenta simplicidade e é ambientalmente correta. Entretanto, a reação requer temperaturas e pressões elevadas, que acabam conduzindo a elevados custos iniciais de fabricação, processamento e energia (Cao *et al.*, 2005).

### 2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA

A concepção de fluido supercrítico faz referência a um estado da matéria em que o composto se comporta como fluido, pois apresenta

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

propriedades intermediárias entre a de um gás e de um líquido e também se refere ao fato de uma substância se encontrar em uma condição de temperatura e pressão acima dos valores críticos. No ponto crítico, as fases, gasosa e líquida tornam-se idênticas, isto é, só uma fase existe.

A combinação das propriedades das fases líquida e vapor (característica do estado supercrítico) ocorre de uma forma extremamente vantajosa para a utilização dos fluidos supercríticos (FSC) como solventes. Os FSC possuem densidades próximas a dos líquidos, o que fortalece as suas propriedades de solvente. Por outro lado, a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial apresentam valores próximos aos do estado gasoso, o que torna as propriedades de transporte bastante favoráveis ao processo. Todas estas propriedades singulares fazem dos FSC meios bastante interessantes para reações químicas (Oliveira, 1999).

Com o objetivo de desenvolver um novo processo de metanólise de óleos sem qualquer catalisador, Kusdiana e Saka (2001b) fizeram um estudo fundamental para a produção de biodiesel em metanol supercrítico. Demonstraram que o pré-aquecimento a 350 °C por 240 segundos em metanol supercrítico foi suficiente para converter óleo de semente de colza em ésteres metílicos. Os ésteres metílicos produzidos em metanol supercrítico foram os mesmos obtidos em catálise alcalina, mas com taxa de conversão maior. As melhores condições foram a 350 °C e relação molar de 42:1 entre metanol e óleo (Kusdiana e Saka, 2001b).

Diversos trabalhos referentes à alcoólise de óleos sem uso de catalisador vêm sendo desenvolvidos para a produção de biodiesel com álcool sub e supercrítico (Kusdiana e Saka, 2001a,b e c; Dermibas, 2002; Bunyakiat *et al.*, 2006; He *et al.*, 2007; Kusdiana e Saka, 2004a; Minami e Saka, 2006; Silva *et al.*, 2007; Bertoldi *et al.*, 2009; Silva, 2009). As avaliações cinéticas demonstraram que a conversão de ésteres metílicos é muito mais rápida em condições supercríticas. Uma hipótese para a aceleração da reação é que álcool supercrítico tenha natureza hidrofílica com baixa constante dielétrica, dessa forma, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo álcool supercrítico, formando um sistema monofásico de álcool/óleo (Kusdiana e Saka, 2001c).

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Na transesterificação convencional de gorduras e óleos vegetais para a produção de biodiesel, ácidos graxos livres e água sempre produzem efeitos negativos (Kusdiana e Saka, 2004b). Para superar esses problemas, Saka e Kusdiana (2001a, b, c) e Demirbas (2002) foram os primeiros a propor a produção de biodiesel a partir de transesterificação não catalítica com metanol supercrítico.

Em contraste com processos catalíticos em pressão barométrica, o processo de transesterificação utilizando metanol supercrítico e não catalítico, envolve um processo muito simples na purificação dos produtos, tem um menor tempo de reação, é ambientalmente mais vantajoso e apresenta altos rendimentos, uma vez que promove à simultânea hidrólise e transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal, quando da presença de água no meio reacional. No entanto, a reação requer temperaturas de 525-675 K e pressões de 35 a 60 MPa (Demirbas, 2002; Demirbas, 2003; Kusdiana e Saka, 2004a).

Marchetti e Errazu (2008) e Kusdiana e Saka (2001b) avaliaram diferentes processos para produção de biodiesel utilizando óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres. Os autores relatam que o método supercrítico é uma alternativa do ponto de vista tecnológico, pois ocorre menor geração de efluentes, menor custo de purificação dos produtos e é relatada a alta qualidade da glicerina gerada como subproduto. Porém, do ponto de vista econômico, necessita de alto consumo de energia nas etapas do processo.

Uma alternativa para reduzir os custos de processamento pode ser a venda dos co-produtos gerados através do processo de transesterificação, como por exemplo, a glicerina. Quando da utilização do método convencional por catálise alcalina, traços de catalisador podem ser encontrados na glicerina gerada, o que limita o uso deste subproduto, requerendo etapas subsequentes de purificação da mesma, fato que não é verificado pelo método supercrítico que apresenta facilidade de purificação e separação deste do biocombustível produzido, o que gera glicerina com alto grau de pureza (Kusdiana e Saka, 2001a, b, c; Demirbas, 2002; Marchetti e Errazu, 2008).

Conforme Leung *et al.* (2010) quando um líquido ou gás é submetido a elevadas temperaturas e pressões, uma única fase fluida é formada. O processo para a produção de biodiesel foi

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

desenvolvido usando metanol supercrítico não-catalítico, devido ao baixo valor da constante dielétrica do metanol no estado supercrítico, minimizando os problemas associados com a presença de duas fases entre o metanol e misturas de triglicerídeos, diminuindo o tempo de reação.

Conforme a análise dos processos para produção de biodiesel utilizando catálise homogênea alcalina e o método supercrítico realizada por Glisic e Skala (2009), constatou-se que o consumo de energia é extremamente similar em ambos os processos, visto que na etapa de aquecimento do sistema reacional pelo método supercrítico ocorre um alto consumo de energia, que é compensado pela simples etapa de purificação dos produtos (ésteres e glicerol), requerendo baixo consumo de energia, etapa que acarreta altos custos ao processo realizado a baixa pressão.

O método supercrítico apresenta vantagens em relação às demais metodologias de produção de biodiesel, dentre as quais podem ser destacadas (He *et al.*, 2007):

- 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;
- A reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional de transesterificação, uma vez que a taxa de conversão é muito elevada. A reação de transesterificação catalítica requer, em alguns casos, horas para alcance do equilíbrio da reação, enquanto o método supercrítico requer apenas minutos;
- 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. Enquanto que 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.

**Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

Kusdiana e Saka (2004b) avaliaram o efeito do teor de água na transesterificação supercrítica não catalítica utilizando o sistema proposto anteriormente (Kusdiana e Saka, 2001a) e constataram que o teor de água no meio reacional não interfere no rendimento da reação. Este fato não foi constatado nas reações utilizando catalisadores ácidos e básicos, sendo que a completa conversão foi alcançada para diferentes conteúdos de água no meio reacional. No trabalho, os autores estudaram a transesterificação do óleo de canola em metanol contendo 10%, 18%, 25% e 36% de água, além da influência de ácidos graxos livres no rendimento da reação na faixa de 2% a 30%, sendo verificado a não restrição do método ao índice de acidez do óleo, fato que acarreta perdas no rendimento na transesterificação catalisada por bases.

A transesterificação de óleos comestíveis e não comestíveis usando metanol e etanol em condições supercríticas foi estudada por Rathore e Madras (2007). Os autores avaliaram o tipo de óleo vegetal e álcool, bem como a influência das condições de processo (razão molar óleo:álcool e temperatura) sobre o rendimento da reação em modo descontínuo, mostrando que altas conversões podem ser obtidas em tempos de reação menores que 15 minutos para ambos os óleos utilizados no estudo em questão.

Alguns estudos na literatura apresentam a utilização do álcool em condições supercríticas, com utilização de percentuais de catalisadores ao meio reacional, a fim de aumentar a taxa de transesterificação (Wang e Yang, 2007; Wang *et al.*, 2007a; Wang *et al.*, 2007b). A utilização de NaOH em metanol sub e supercrítico na transesterificação de óleo de canola é reportada por Wang *et al.* (2007a), sendo apresentado o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão, razão molar óleo:metanol, concentração de catalisador e conteúdo de água) sobre a conversão da reação. Verificou-se que percentuais de água acima de 1,5% (m/m) diminuem consideravelmente o rendimento em ésteres metílicos. As condições otimizadas da reação são 523 K, 10,2 MPa, 0,5% (m/m) de catalisador, agitação de 400 rpm e razão molar óleo:metanol de 1:36, obtendo-se conversões acima de 95% em ésteres. A adição de catalisador diminui as condições de reação, no entanto, envolvem o custo com catalisador e a remoção do mesmo.

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

A maioria dos processos de produção não catalítica de biodiesel empregando álcool em condições próximas ao seu ponto crítico são relatados em modo batelada com ampla utilização da soja, canola e girassol, além de palma (Song *et al.*, 2008; Gui *et al.*, 2008), pinhão manso (Tang *et al.*, 2007; Hawash *et al.*, 2008), arroz (Kasim *et al.*, 2008), mamona (Varma e Madras, 2007) e linhaça (Varma e Madras, 2007; Demirbas, 2007b).

A viabilidade de um processo de transesterificação contínuo é de importância fundamental para assegurar um custo competitivo para o biodiesel, desde que possa ser operado a elevadas temperaturas e pressões com maior desempenho de reação e qualidade no produto final (Kusdiana e Saka, 2004a; Minami e Saka, 2006; He *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2007; Bertoldi *et al.*, 2009).

Bunyakiat *et al.* (2006) estudaram a produção contínua de biodiesel em metanol supercrítico sem a utilização de catalisador. O efeito da razão molar óleo: metanol, pressão, temperatura e tempo de reação é apresentado, sendo as condições otimizadas em razão molar óleo:metanol de 1:40, temperatura de 350 °C e 19 MPa de pressão, para uma conversão em torno de 90% em aproximadamente 13 minutos de 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 na temperatura de 310 °C e 35 MPa de pressão utilizando uma razão molar óleo:metanol de 1:40.

Silva *et al.* (2007) investigaram a transesterificação não catalítica do óleo de soja por rota etílica em modo contínuo. A maior conversão foi atingida para temperatura de 350 °C e 20 MPa de pressão, utilizando razão molar de óleo:etanol de 1:40, a qual correspondeu uma conversão de aproximadamente 80% em 15 minutos de reação. Ao avaliarem o efeito da pressão sobre o rendimento em ésteres, os autores ressaltam que conversões satisfatórias podem ser alcançadas em pressões relativamente amenas de operação (7 MPa e 10 MPa).

### 2.5.1 Transesterificação supercrítica de óleos vegetais com adição de co-solvente

O aumento dos custos associado ao emprego de excesso de álcool e equipamentos devido à operação em elevadas temperaturas e pressões, requer adaptações ao método supercrítico para produção de biodiesel (Crawford *et al.*, 2007).

Uma alternativa para o chamado método supercrítico que vem sendo reportada na literatura é a adição de co-solventes ao meio reacional, que permite a utilização de condições mais amenas de trabalho, uma vez que a utilização dos mesmos diminui as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas (Ginosar *et al.*, 2006), aumentando deste modo a taxa de reação, devido ao aumento da solubilidade do óleo no álcool (Cao *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2005). Como consequência, a separação dos componentes da mistura reacional é facilitada (Ginosar *et al.*, 2006).

Cao *et al.* (2005) e Han *et al.* (2005) propuseram a utilização de um co-solvente a fim de diminuir a temperatura e pressão do processo não catalítico e aumentar a solubilidade mútua entre as fases. Isso possibilita que a reação ocorra em condições mais amenas de temperatura e pressão. Dióxido de carbono e propano foram testados em configuração batelada, obtendo completa conversão em ésteres metílicos a 280 °C, 13 MPa e 1:40 (óleo:álcool). Foi avaliada a influência da taxa de adição de co-solventes no sistema, sendo que os melhores resultados foram obtidos para uma razão de 0,05 e 0,1 (co-solvente:álcool), para propano e CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Para promover a miscibilidade do álcool no triglicerídeo, podem ser utilizados gases não polares expandidos como co-solventes, como por exemplo o dióxido de carbono, metano, etano, propano, n-butano, bem como a mistura destes (Ginosar *et al.*, 2006). Dentre estes o emprego de CO<sub>2</sub> em condições supercríticas tem apresentado um futuro promissor em processos químicos ambientalmente corretos, devido às suas características, como não-inflamável, atóxico, barato e prontamente disponível em pureza alta. De fato, além de ser um bom solvente para extração, o dióxido de carbono também tem demonstrado ser útil como meio de reação (Temelli *et al.*, 1996). Entretanto, um fator limitante para o uso de dióxido de carbono é a baixa solubilidade dos

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

triglicerídeos, o que significa que pressões elevadas são necessárias para a solubilização dos reagentes (Lanza, 2004).

Imahara *et al.* (2009), na condução em modo batelada da reação de alcoólise de óleo de canola em metanol supercrítico com adição de CO<sub>2</sub>, constataram experimentalmente que a adição do co-solvente aumenta o rendimento da reação. No entanto, elevados percentuais molares de CO<sub>2</sub> (acima de 0,1 CO<sub>2</sub>/metanol) acarretam a diminuição da conversão da reação em termos de ésteres metílicos. Os autores relatam conversões de aproximadamente 50 % em ésteres à 270 °C e pressão de 10,8 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:42 e razão molar CO<sub>2</sub>:etanol de 0,1. Em condições similares, porém, sem adição de co-solvente aproximadamente 40% de conversão é relatado.

Segundo Anistescu *et al.* (2008), com o monitoramento do equilíbrio de fases durante a reação em modo contínuo utilizando CO<sub>2</sub> como co-solvente na reação de óleo de soja em metanol e etanol, altos rendimentos são relatados quando apenas uma fase é claramente observada, correspondente a temperatura na faixa de 350 a 400 °C, pressão de 100 a 300 bar e razão molar de óleo:álcool de 1:5 a 1:6. No entanto, os autores relatam resultados em termos de conversão do triglicerídeo.

Bertoldi (2008) investigou a influência da adição de um co-solvente CO<sub>2</sub> em um sistema reacional contínuo empregado na produção não catalítica de ésteres etílicos, utilizando óleo de soja e etanol como substrato e obteve resultados apreciáveis em torno de 350 °C, pressão de 100 bar, razão molar óleo:etanol de 1:40 e utilizando razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1.

### 2.5.2 Transesterificação supercrítica em reator de micro tubo

Segundo Silva (2009) em micro reatores a transferência de massa e calor é grandemente aumentada devido às pequenas dimensões e a grande área de contato. Nos micro reatores o diâmetro interno menor promove a interação com os reagentes em nível molecular (Ehrfeld *et al.*, 2000). Desta forma maior conversão e seletividade são obtidas dentro de um tempo de reação mais curto quando comparado ao sistema batelada (Guan *et al.*, 2009).

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

A literatura indica a tendência da condução de reações químicas em micro reatores, podendo os mesmos serem operados em modo contínuo ou batelada, sendo estudada amplamente nos recentes anos (DeWitt, 1999; Worz *et al.*, 2001; Fletcher *et al.*, 2002; Hessel *et al.*, 2005).

Guan *et al.* (2009) afirmam que as taxas das reações de transesterificação para produção de biodiesel são controladas pela taxa de transferência de massa entre o álcool e a fase óleo, sendo aplicadas altas taxas de agitação para o sistema batelada. As reações multifásicas podem ter a limitação de transferência minimizada pelo uso de micro reatores (Worz *et al.*, 2001). Em reações de alcoólise de óleos vegetais a utilização de micro reatores são apenas reportadas para sistemas a baixa pressão (Silva, 2009).

Guan *et al.* (2009) estudaram a síntese de biodiesel utilizando reatores de micro tubo para a alcoólise de óleo de girassol catalisada por bases a baixa pressão, avaliando experimentalmente a influência do comprimento e diâmetro interno do reator. Segundo os autores, a conversão do óleo tem forte influência perante a geometria do reator, sendo obtidos melhores resultados para o reator com menor diâmetro e maior comprimento.

Sun *et al.* (2008) estudaram a produção de biodiesel por catalise alcalina em micro reatores capilares de diferentes diâmetros. Tais autores reportaram que o tempo de residência diminui consideravelmente pelo uso destes reatores quando comparado ao processo convencional em modo batelada. O diâmetro interno do reator afeta sobremaneira a reação de transesterificação, pois maiores rendimentos em ésteres podem ser obtidos em menores tempos de residência, utilizando-se reatores com menor diâmetro interno, como resultado da maior transferência de massa entre as fases.

Silva (2009) também estudou o efeito da transferência de massa comparando um reator tubular de 1/4 in OD e outro reator micro tubo de 1/16 in OD com e sem a adição de CO<sub>2</sub>, e verificou que para a razão molar óleo:etanol de 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, temperatura de 300 °C e pressão de 20 MPa, a transferência de massa no sistema reacional apresenta influência significativa sobre a conversão da reação em ésteres etílicos. Utilizando CO<sub>2</sub> em reator tubular de 1/4 in, obteve 36% de conversão em 60 minutos de reação, enquanto que com o reator de micro tubo 1/16 in, obteve 34 % em ésteres etílicos em apenas 17 minutos de reação. Sem a adição de CO<sub>2</sub>

Silva (2009) obteve 23% de conversão em ésteres em 17 minutos em reator micro tubo, e em reator tubular obteve 36% em 60 minutos.

## 2.6 MODELAGEM CINÉTICA

Na literatura encontram-se trabalhos referentes à cinética de transesterificação catalítica de óleos vegetais em modo batelada, onde vários modelos matemáticos foram propostos para ajuste dos dados experimentais (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini e Zhu, 1997; Darnoko e Cheryan, 2000; Martinez *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2005). Tais modelos foram propostos com o intuito de avaliar o efeito de variáveis como tipo de álcool, razão molar óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador e temperatura reacional, sobre a ordem cinética da reação, taxa de reação e energia de ativação. Geralmente um modelo de segunda ordem para as três reações reversíveis apresenta-se como um mecanismo satisfatório.

A descrição matemática dos modelos cinéticos da transesterificação leva a um conjunto de equações diferenciais ordinárias que representam o balanço de massa das espécies reagentes. Estas equações formam um sistema de variáveis acopladas e altamente não linear, que apresenta solução analítica complicada. Assim, a simulação numérica torna-se uma importante ferramenta para se obter soluções destes sistemas e para avaliar condições apropriadas de reação ou mesmo condições de otimizações de processo.

De maneira geral, o desenvolvimento de processos químicos e simulação requerem o preciso conhecimento dos modelos cinéticos. Em geral, eles são obtidos por meio de uma série de dados experimentais obtidos de uma condição específica de operação para um faixa de equações. O conhecimento da cinética reacional permite esclarecer a natureza do mecanismo da reação, bem como a energia envolvida para ocorrência da mesma (Fogler, 1999).

Em relação ao estudo cinético de reações de transesterificação não catalítica de óleos vegetais, alguns trabalhos são encontrados na literatura, Diasakov *et al.* (1998) reportam a cinética de transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico, assumindo as reações intermediárias como sendo de

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

primeira ordem e irreversíveis, em função da temperatura de reação, não considerando a influência da pressão e da razão molar óleo:álcool.

A determinação de parâmetros cinéticos é indispensável para avaliação e desenvolvimento de processos (Noureddini e Zhu, 1997), uma vez que tais parâmetros são utilizados para prever o comportamento da reação sob circunstâncias particulares (Darnoko e Cheryan, 2000), o que permite o projeto e o aumento de escala de reatores. Em sistemas homogêneos, a determinação de parâmetros cinéticos de reações, geralmente é realizada em modo batelada. No entanto, esses parâmetros também podem ser coletados em estado estacionário em sistemas contínuos (Fogler, 1999).

Um modelo de primeira ordem foi proposto primeiramente por Kusdiana e Saka (2001b) para modelar os dados experimentais da transesterificação de óleo de canola em metanol supercrítico, considerando a reação global de transesterificação como irreversível. No modelo proposto os autores agrupam os componentes em quatro espécies: metanol, ésteres metílicos, glicerol e componentes não esterificados incluindo: triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres, sendo determinada à taxa de conversão dos componentes não esterificados em função da temperatura de reação através da equação de Arrhenius. A concentração de metanol é considerada como constante, uma vez que o solvente é utilizado em excesso.

O modelo em questão foi utilizado para o ajuste de dados experimentais de demais trabalhos na literatura. Madras *et al.* (2004) utilizaram o modelo de primeira ordem para o ajuste dos dados da reação de transesterificação não catalítica de óleo de canola e óleo de girassol em metanol supercrítico. Modelo igualmente proposto por Varma e Madras (2006) para obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de óleo de mamona e linhaça em metanol e etanol em condições supercríticas, sem uso de catalisador. Wang e Yang (2007) utilizaram o mesmo modelo em questão para ajuste dos dados experimentais de transesterificação supercrítica de óleo de soja em metanol utilizando MgO como catalisador, avaliando o efeito do uso de catalisador nos parâmetros cinéticos. Ambos os autores obtiveram os parâmetros cinéticos da reação em razão molar óleo:álcool fixa e não avaliaram o efeito da pressão. Rathore e Madras (2007) apresentaram o ajuste dos dados experimentais da síntese de biodiesel a partir de óleos comestíveis

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

e não comestíveis, ressaltando que o mecanismo da reação obedece a um modelo de primeira ordem. He *et al.* (2007) citam que os dados experimentais da produção de biodiesel de soja em metanol supercrítico são representados de maneira satisfatória pelo modelo de primeira ordem apresentado por Kusdiana e Saka (2001b), sendo que no trabalho é apresentada a constante da taxa de reação para cada éster de ácido graxo presente no óleo de soja.

Minami e Saka (2006) propuseram que dados experimentais para a hidrólise de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos usando metanol podem ser representados por um modelo de segunda ordem considerando as reações como reversíveis, assumindo a taxa de redução de triglicerídeos como sendo igual à taxa de formação de di- e monoglicerídeos.

Varma e Madras (2007) apresentaram que a taxa de produção de biodiesel em condições supercríticas é influenciada pela composição do óleo vegetal. Os autores ressaltam que a constante da taxa de reação decresce conforme decresce o conteúdo de ácidos graxos saturados presentes no óleo vegetal, o que também ocorre em relação ao teor de ácidos graxos mono saturados. Já o aumento de ácidos graxos di-insaturados corresponde ao decréscimo na constante da taxa de reação, e óleo vegetal com elevados índices de ácidos graxos tri-insaturados são os que apresentam cinética mais lenta de reação.

O efeito da pressão sobre os parâmetros cinéticos de reação em condições supercríticas pode ser elucidado utilizando os conceitos da teoria do estado de transição, avaliando-se a dependência da energia de ativação em função do volume parcial molar, sendo que a mesma não pode ser negligenciada devido às regiões de considerável compressibilidade isotérmica ocorrentes em reações utilizando fluidos supercríticos. Wang *et al.* (2007) e He *et al.* (2007), utilizaram a teoria do estado de transição para representar o efeito da pressão sobre os parâmetros cinéticos da transesterificação supercrítica. No trabalho de Wang *et al.* (2007) a pressão não apresentou efeito significativo sobre o rendimento da reação, sugerindo que o volume parcial molar não assume valores a serem considerados. Já em relação aos dados experimentais obtidos por He *et al.* (2007) a pressão tem efeito sobre a conversão em ésteres, sendo que os valores obtidos para o volume parcial molar foram significativos e não podem ser ignorados no cálculo da energia de ativação. Os

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

parâmetros cinéticos foram determinados em função da pressão de operação para cada ácido graxo de soja. Na literatura não são encontrados trabalhos referentes à modelagem de sistemas que empregam co-solvente.

### **2.7 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS**

Na revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, procurou-se relatar o estado da arte a respeito da produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais através da utilização de diferentes rotas tecnológicas, com ênfase nas reações de transesterificação não catalíticas utilizando um álcool em condições sub e supercríticas, com adição de co-solvente, que é o tema alvo do presente trabalho.

As matérias-primas que são utilizadas na produção de biodiesel são o óleo de soja e o etanol, uma vez que o Brasil é auto-suficiente na produção de etanol e a literatura aponta que o país possui tradição no cultivo da soja, além de capacidade de esmagamento e cadeia produtiva bem estabelecidos, uma vez que o óleo de soja representa 89,2% da produção brasileira de óleos vegetais.

O emprego de um álcool em condições pressurizadas nas reações de produção de biodiesel apresenta diversas vantagens em relação aos métodos catalíticos comumente utilizados. Estas vantagens se referem a não utilização de catalisador, baixos tempos de reação, altos rendimento da reação e a separação facilitada dos produtos da reação, devido às características apresentadas pelo solvente em condições supercríticas, obtendo produtos com alto grau de pureza (Silva, 2009). Porém as condições operacionais e a elevada razão molar de óleo:álcool, ainda tornam este processo industrialmente inviável. Assim, é desejável desenvolver um método sob temperatura e pressão mais amenas e que requeira menor quantidade de álcool. Uma alternativa é a adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente e a utilização de reator micro tubo. Perante a essas características o processo supercrítico se torna atrativo para aplicação em modo contínuo, pois é possível aumentar a eficiência da produção e qualidade do produto, em relação à configuração em batelada, comumente aplicada.

**Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

Tendo como referência estudos previamente realizados, os diversos aspectos técnicos como, o baixo tempo de reação necessário para o alcance de elevadas conversões, o emprego da técnica supercrítica de produção de biodiesel ganha destaque. Porém há carência de dados encontrados na literatura e da relevância científica e tecnológica, é que se alicerça a proposta deste trabalho, que consiste no estudo da cinética da transesterificação não catalítica de óleo de soja com adição de co-solvente, e que por sua vez despertou real interesse e motivação para a realização da presente investigação, justificando, desta forma, o direcionamento de esforços nesta linha.

### 3. MATERIAIS E METODOS

Neste capítulo são apresentados as especificações dos materiais, a descrição das metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais, o aparato e procedimentos experimentais adotados para obtenção dos dados experimentais referentes às reações de transesterificação supercrítica e não catalítica com adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente em reator de micro tubo, bem como as metodologias analíticas utilizadas para análise dos produtos gerados pela alcoólise supercrítica.

#### 3.1 ESPECIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

Nas reações de transesterificação utilizou-se como substrato óleo de soja comercial (Marca Soya) sem nenhum tratamento prévio, álcool etílico (Merck, 99,9% de pureza). Como co-solvente o dióxido de carbono de procedência White Martins S.A. (99% de pureza na fase líquida). Na Tabela 3 são apresentadas às propriedades termofísicas do etanol e do óleo de soja utilizados como substrato e do dióxido de carbono utilizado como co-solvente.

Tabela 3: Propriedades termofísicas das substâncias utilizadas.

Substância	Peso molecular (g/gmol)	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (MPa)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Etanol	<sup>a</sup> 46,10	<sup>a</sup> 240,80	<sup>a</sup> 6,14	<sup>b</sup> 0,7900
Óleo de soja	<sup>c</sup> 871,91	<sup>c</sup> 969,82	<sup>c</sup> 0,33	<sup>d</sup> 0,8825
CO <sub>2</sub>	<sup>a</sup> 44,00	<sup>a</sup> 31,05	<sup>a</sup> 7,32	<sup>a</sup> 0,22

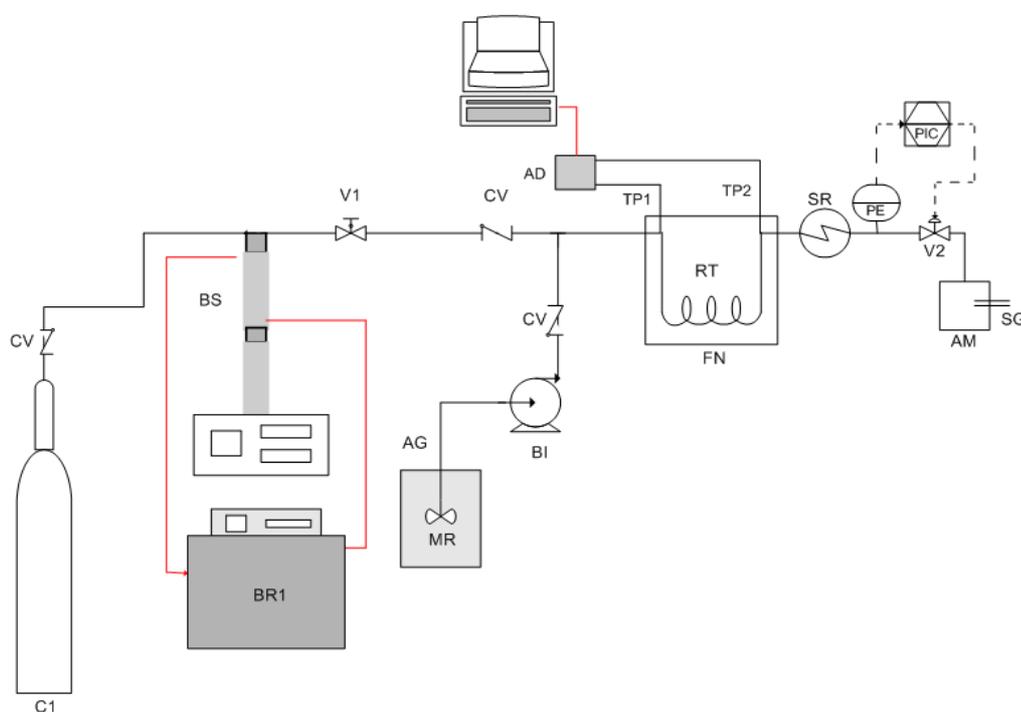
Fonte: <sup>a</sup>Reid *et al.* (1987); <sup>b</sup>Especificado pelo fabricante à temperatura de 25 °C; <sup>c</sup> Ndiaye (2004); <sup>d</sup> Brock (2006).

Na quantificação dos produtos da reação, foram usados padrões comerciais dos ésteres majoritários do biodiesel de soja, com procedência Sigma-Aldrich e como solvente n-heptano (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza).

#### 3.2 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

### Capítulo 3. Materiais e Métodos

O sistema experimental utilizado neste trabalho foi baseado no trabalho de Silva *et al.* (2007), Vieitez *et al.* (2008), Bertoldi *et al.* (2009), Silva (2009) e Silva *et al.* (2010). Consiste num reator micro tubo, com alimentação da mistura reacional de óleo de soja e álcool etílico (substrato) e de CO<sub>2</sub> como co-solvente, sem uso de catalisador, em condições de altas pressões e temperaturas. A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste trabalho.



**Figura 3.1:** Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação não catalítica: (C1) cilindro de gás, (CV) check-valve, (V1) válvula de controle de fluxo do solvente para o sistema reacional; (BS) bomba de alta pressão, (BR1) banho de recirculação, (MR) mistura reacional, (AG) agitador mecânico, (BI) bomba Isocrática, (FM) forno, (RT) reator tubular, (TP1) indicador de temperatura na entrada do reator, (TP2) indicador de temperatura na saída do reator, (AD) Sistema de aquisição de dados, (SR) sistema de resfriamento, (V2) válvula de controle da alimentação, (V2) válvula para controle de pressão e amostragem, (AM) amostragem; (PE) sensor de pressão; (PIC) controlador e indicador de pressão.

Onde:

**C1** – Cilindro de gás, com CO<sub>2</sub> liquefeito sob alta pressão, utilizado como co-solvente nas reações de transesterificação.

**BS** - Bomba Seringa ISCO da SÉRIE-D (MODEL 500D - Marca ISCO) de alta pressão. Este tipo de bomba opera em modo de fluxo constante (0,01 mL/min a 204 mL/min) ou pressão constante (0 a 258,6 bar). A bomba é utilizada para deslocar o CO<sub>2</sub> até a zona reacional.

**BR** - Banho de Recirculação (Marca QUIMIS, Modelo 214M2). Utilizado para manter a temperatura no cilindro da bomba constante.

**V1** - Válvula métrica tipo agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1, pressão de operação de até 1034 bar). Válvula utilizada para alimentação do co-solvente ao meio reacional.

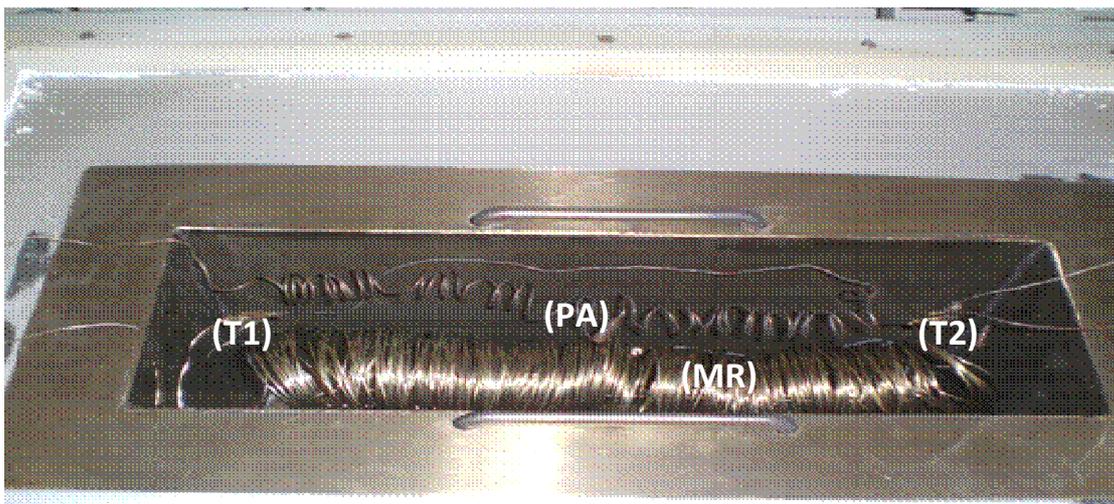
**CV** - Válvula de Via Única (check-valve, Marca HOKE, Modelo 6133F2Y). A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido.

**MR** - Mistura reacional constituída de óleo de soja e álcool etílico em proporções molares determinadas previamente para cada condição reacional.

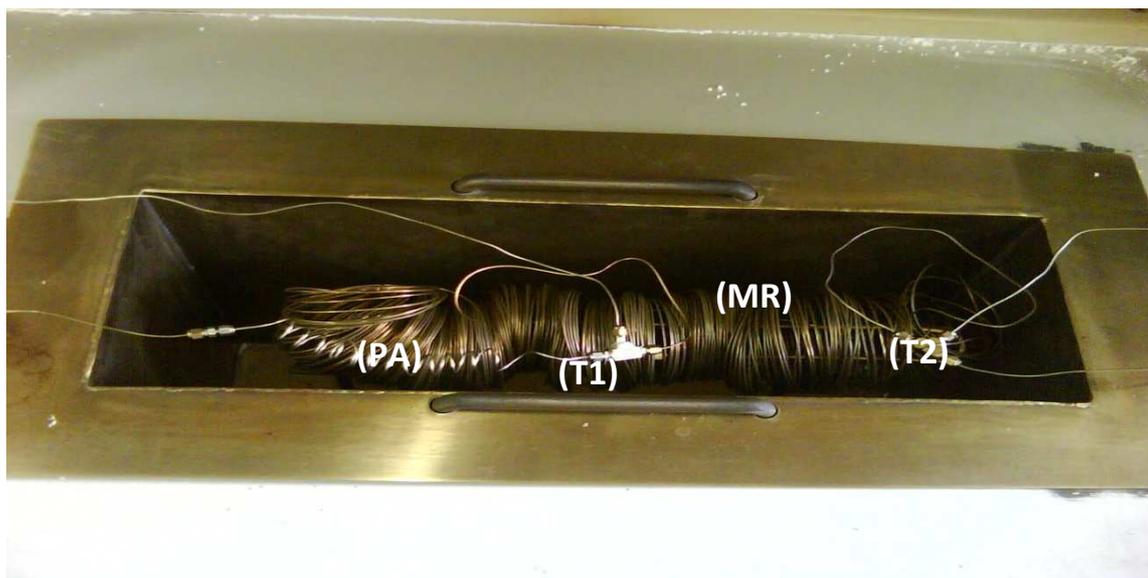
**AM** - Agitador mecânico (Marca Fisatom, Modelo 712). Inserido em frasco contendo a mistura reacional, era utilizado para homogeneizar e manter a mesma sob agitação permanente durante a reação.

**BL** - 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 e manter a pressão do sistema.

**RT** - Nas reações foram utilizados dois reatores, constituído de tubo sem costura (1/16 in de diâmetro externo) ambos em aço inox (Marca Sandvik), conexão tipo tubo (Marca Swagelok), conexão tipo T (Marca Swagelok) e zona de pré-aquecimento em tubo (1/16 in) de aço inox (Marca Sandvik), um reator de micro tubo, denominado reator de micro tubo 1, possui diâmetro interno de 0,7747 mm e volume de 37,92 mL (Figura 3.2) e o reator de micro tubo 2 possui diâmetro interno de 0,5715 mm e volume de 24,88 mL (Figura 3.3).



**Figura 3.2:** Reator utilizado nos experimentos: micro reator com diâmetro interno de 0,7747 mm (MR). Serpentina de pré-aquecimento (PA), indicador de temperatura na entrada do reator (T1), indicador de temperatura na saída do reator (T2).



**Figura 3.3:** Reator utilizado nos experimentos: micro reator com diâmetro interno de 0,5715 mm (MR). Serpentina de pré-aquecimento (PA), indicador de temperatura na entrada do reator (T1), indicador de temperatura na saída do reator (T2).

**FM** - O reator encontrava-se acoplado em um forno (Marca JUNG) potência de 5 kW, com controlador e indicador de temperatura (Marca JUNG,

### Capítulo 3. Materiais e Métodos

Modelo J200), o qual fornecia temperatura necessária para condução da reação.

**TP1 e TP2** - Termopares de isolamento mineral tipo K (Marca Salcas), devidamente calibrados com referência a termopar calibrado por Salcas Laboratório de Termometria, certificado pela RBC (Rede Brasileira de Calibração). Os termopares se encontram acoplados a entrada e saída do reator, por conexão tipo T (Marca Swagelok), ligados a um indicador de temperatura (marca NOVUS, Modelo N1500).

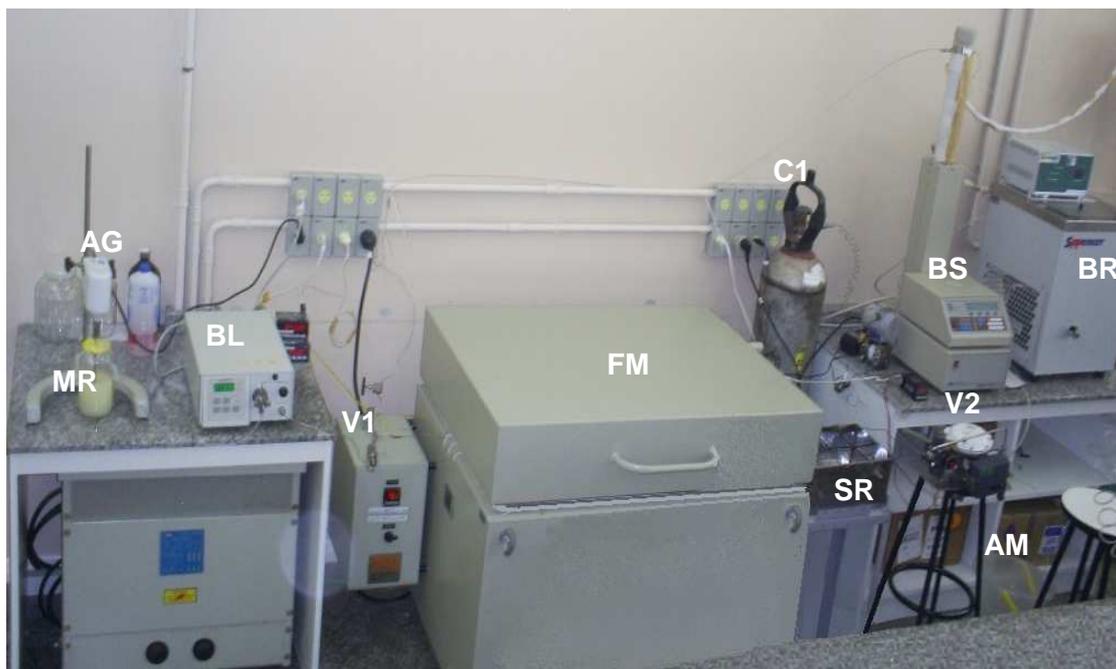
**V2** – Válvula eletropneumática designada para aplicações com alta pressão (Válvula Série 51000 Series Baumann com Atuador Tipo 16 e Posicionador Eletropneumático 3661), sendo que a mesma possibilitava o controle de pressão no sistema reacional, amostragem e despressurização do sistema.

**PE** - Sensor de pressão, da marca SMAR (Modelo A5), que atua na faixa de 30 a 3600 psi. O sensor de pressão está conectado ao sistema reacional por uma conexão do tipo T (Marca Swagelok), a fim de transmitir a pressão da linha para o PIC.

**PIC** - Controlador e Indicador de pressão, (marca NOVUS, Modelo N1100). Controlador de características universais, utilizado para receber o sinal do sensor e transmiti-lo ao atuador da válvula eletropneumática, para esta monitorar e manter a pressão desejada no sistema reacional.

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

A vista geral da unidade experimental utilizada para a aquisição dos dados experimentais (acima descrita) é apresentada na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Vista geral da unidade experimental: (MR) mistura reacional, (AG) agitador mecânico, (BL) bomba HPLC, (C1) cilindro de co-solvente; (BS) bomba seringa; (BR) banho termostático; (FM) forno mufla, (SR) sistema de resfriamento, (V1) válvula de controle da alimentação, (V2) válvula para controle de pressão e amostragem, (AM) amostragem.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As reações de transesterificação foram realizadas em duplicata, utilizando um reator micro tubo com uma capacidade de 37,92 mL em tubos de aço inoxidável (1/16" OD e diâmetro interno de 0,7747 mm HIP) e também em um reator micro tubo com uma capacidade de 24,88 mL em tubos de aço inoxidável (1/16" OD e diâmetro interno de 0,5715 mm HIP). 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, até o completo preenchimento do sistema reacional, usando uma bomba de alta pressão para líquidos (Acuflow). Após, iniciava-se o aquecimento do forno até a temperatura da reação, sendo monitorada a temperatura da reação através dos termopares acoplados na entrada e na saída do reator, os quais estavam

### Capítulo 3. Materiais e Métodos

ligados ao sistema de aquisição de dados, com isso a temperatura era controlada com uma precisão de 5 K. A temperatura do sistema foi ajustada pelo controlador do forno.

Paralelamente o banho termostático era ligado na temperatura de 7 °C, atingida a temperatura iniciava-se o refil na bomba de alta pressão através da abertura do cilindro de solvente (CO<sub>2</sub>) e aguardava-se 30 minutos para dispor de maior volume de CO<sub>2</sub> na mesma. Após decorrido o tempo de refil fechava-se o cilindro e o sistema era então pressurizado da bomba de alta pressão (ISCO, modelo 500D) até a válvula de entrada do reator na pressão definida para reação, mudava-se a condição da bomba para vazão constante a uma dada razão de CO<sub>2</sub>. Todo sistema era então pressurizado, pelo ajuste da válvula eletropneumática (Baumann<sup>TM</sup>, modelo 51000) até obtenção da pressão desejada, sendo a mesma monitorada pelo sensor (Smar, modelo A5) ligado ao controlador PID (Novus, modelo N1100).

Após a mistura reacional percorrer toda a extensão do microreator, a mesma passava por um sistema de resfriamento, e a coleta das amostras era realizada em frascos de amostragem (previamente pesados) em triplicata, depois de estabilizadas temperatura e pressão de reação e decorridos 1,5 tempos de residência da mistura na zona reacional. O tempo de residência foi calculado considerando o volume do reator e a vazão de alimentação da mistura de substrato, óleo e álcool, da bomba de líquido:

$$t = \frac{\text{Volume do reator (mL)}}{\text{Vazão de alimentação (mL/min)}} \quad (1)$$

Conforme Minami e Saka (2006), o tempo de residência para reatores tubulares pode ser estimado a partir da razão entre o volume do reator e vazão volumétrica de alimentação dos reagentes em condições reacionais.

Após a coleta procedia-se a evaporação do álcool não reagido das amostras em estufa a vácuo (Marca Quimis, Modelo Q819V2) na temperatura de 65 °C e 0,05 MPa de vácuo até obtenção de peso constante.

### 3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

#### 3.4.1 Quantificação dos ésteres etílicos de ácidos graxos

Para a quantificação de ésteres de ácidos graxos as amostras foram previamente preparadas, transferindo-se 250 mg das mesmas para um balão volumétrico de 10 mL completando o volume até o menisco do balão volumétrico n-heptano. Após, transferia-se uma alíquota de 50  $\mu$ L desta solução para um balão volumétrico de 1 mL e adicionava-se 50  $\mu$ L de padrão interno de heptadecanoato de metila (C17:0) na concentração de 5000 mg/L e completava-se o volume com n-heptano.

A solução era então injetada (1 $\mu$ L) em duplicata em um cromatógrafo gasoso (GC) (Shimadzu 2010), com injetor automático (Split) e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar Rtx-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2001), do Comitê Europeu para Padronizações. A temperatura inicial da coluna foi 120 °C permanecendo por 1 min, seguido pelo aquecimento de 15 °C/min até 180 °C permanecendo por 2 min, e novamente aquecendo 5 °C/min até 250 °C permanecendo assim por mais 2 min. Conforme as condições cromatográficas conforme EN 14103 (2001) descritas no Apêndice A, possibilitando a determinação do teor de ésteres etílicos nas amostras e conseqüentemente o valor da conversão da reação, cujos cálculos também são descritos no Apêndice A.

#### 3.4.2 Quantificação de mono- (MAG), di- (DAG) e triglicerídeos (TAG)

A determinação do teor de monoglicerídeos (MAGs), diglicerídeos (DAGs), triglicerídeos (TAGs) nas amostras coletadas foi realizada após evaporação do etanol na reagido das mesmas em estufa a vácuo.

O procedimento de tratamento das amostras foi realizado pesando-se aproximadamente 60 mg da amostra de biodiesel homogenizada em balão volumétrico de 10 mL, a seguir a mesma foi tratada com 60  $\mu$ L do derivatizante N-metil-N-trimetilsilífluoroacetamida (MSTFA), após a solução foi agitada e

### Capítulo 3. Materiais e Métodos

deixada em temperatura ambiente por 15 minutos para promover a derivatização dos alcoóis livres a seus correspondentes ésteres trimetilsilicos, em recipiente fechado. Em seguida, completou-se o volume (10 mL) com n-heptano. A solução foi então injetada (1 $\mu$ L) em duplicata de amostra em cromatógrafo gasoso (GC) (Shimadzu 2010), com injetor automático e *on-column* e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar DB-5 (J e W Scientific, nº de série: US7162944H) (30 m x 0,25 mm x 0,10  $\mu$ m.) As condições de operação foram segundo a Norma nº 14105, do Comitê Europeu para Padronizações. A temperatura inicial da coluna foi 50 °C/1 min, 15 °C/min até 180 °C, 7 °C/min até 230 °C, e 10 °C/min até 380 °C, permanecendo por 8 min. A temperatura do detector foi 380°C, pressão do gás de arraste (ar sintético e nitrogênio) de 80 kPa e o volume injetado foi de 1 $\mu$ L. Conforme norma EN 14105 (2003) descritas no Apêndice A, possibilitando a determinação da concentração de mono-di- e triglicerídeos nas amostras, cujos cálculos são descritos no Apêndice A.

#### 3.4.3 Quantificação do glicerol

O método de periodato para determinação da concentração de glicerol foi descrito por Cocks e Van Rede (1966), o qual consiste na reação do glicerol presente na amostra com periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>) em solução aquosa ácida para produzir formaldeído e ácido fórmico, este último utilizado como medida do glicerol.

O procedimento consiste na diluição da amostra previamente pesada em 50 mL de água bidestilada. De 5 a 7 gotas de azul de bromotimol são adicionadas a amostra e a mesma é acidificada com ácido sulfúrico 0,2 N até pH 4. A solução é então neutralizada com NaOH 0,05 N até coloração azul. Paralelamente, uma solução em branco deve ser preparada contendo 50 mL de água bidestilada, sem a presença de glicerol e o mesmo procedimento adotado para a amostra a ser analisada deve ser aplicado ao branco. Em seguida, 100 mL de solução de periodato de sódio (60 g/L) são adicionados à amostra e ao branco e mantidas ao abrigo da luz por 30 min. Após este período, 10 mL de solução de etileno glicol (1:1) são adicionadas à mistura que é deixada ao abrigo da luz por mais 20 min. As amostras são, então, diluídas

**Capítulo 3. Materiais e Métodos**

até completar o volume de 300 mL com água bidestilada e tituladas com solução de NaOH 0,125 N usando pH-metro para determinar pH 6,5 para o branco e pH 8,1 para a amostra. O teor de glicerol contido na amostra é determinado através da seguinte expressão:

$$\text{Glicerol (\% m/m)} = \frac{9,209N (V_1 - V_2)}{m_A} \quad (2)$$

Onde:

N é a normalidade da solução de NaOH

$v_1$  é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (mL)

$v_2$  é o volume da solução de NaOH gasto no branco (mL)

$m_A$  é a massa de amostra utilizada (g)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi investigada a influência da adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente nas reações de transesterificação em modo contínuo para produção de biodiesel a partir de óleo de soja, avaliando-se o efeito da razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato, razão molar óleo:etanol, temperatura e pressão sobre o teor de ésteres etílicos.

Foi desenvolvida uma modelagem simplificada da cinética de transesterificação não catalítica do óleo de soja com adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente. Para ajuste dos dados experimentais e obtenção dos parâmetros cinéticos da reação foi proposto um modelo de primeira ordem em relação à concentração em ésteres etílicos, tri-, di-, monoglicerídeos e glicerol .

Os dados experimentais apresentados a seguir referem-se às amostras coletadas depois de estabelecido o regime estacionário em cada condição em função do tempo de reação para vários tempos de residência. No Apêndice B, encontram-se disponíveis os gráficos que mostram a estabilidade de operação do reator de micro tubo para as pressões trabalhadas (10 e 20 MPa). Todos os resultados de análise foram realizados utilizando os procedimentos descritos no Capítulo 3 em duplicata, cujo detalhamento dos cálculos encontram-se apresentados no Apêndice A. A apresentação dos resultados neste Capítulo se fará de forma gráfica.

### 4.1 MODELAGEM CINÉTICA DA ALCÓOLISE NÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA EM ETANOL SUPERCRÍTICO COM ADIÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Na tentativa de representar os dados cinéticos experimentais, um modelo semi-empírico, baseado em equações de balanço de massa para a transesterificação contínua do óleo de soja em reator de micro tubo em condições de etanol supercrítico utilizando CO<sub>2</sub> como co-solvente foi proposto, baseado nas seguintes hipóteses:

- As reações seqüenciais são reversíveis;
- Os grupos acila disponíveis são distribuídos aleatoriamente entre o TAG, DAG e MAG e a água não participa nestas reações;

**Capítulo 4. Resultados e Discussão**

- A concentração de etanol foi considerada constante ao longo da reação, porque todos os experimentos foram realizados com excesso deste substrato;
- O efeito da concentração de CO<sub>2</sub> e a pressão foram considerados insignificantes.

A modelagem foi então realizada através da estimativa das constantes de velocidade para algumas reações possíveis, portanto, fazendo uso das reações seqüenciais que ocorrem. A reação de transesterificação global utilizando etanol como substrato / solvente é dado por:



A reação completa pode ocorrer em três etapas consecutivas: na primeira etapa (Eq. 2), o triglicerídeo (TAG) reage com o etanol (EtOH) resultando na formação de uma molécula de diglicerídeo (DAG) e em uma molécula de éster etílico de ácidos graxos (FAEE). Na segunda etapa (Eq. 3), o diglicerídeo formado (DAG) reage com o etanol (EtOH) levando a formação de monoglicerídeo (MAG) e mais éster etílico (FAEE). Finalmente, na terceira etapa (Eq. 4), o monoglicerídeo (MAG) é convertido em glicerol (GLI) e mais um éster etílico (FAEE).



De acordo com as reações sintetizadas nas etapas descritas nas Eqs. (2-4), a hipótese adotada na formulação do modelo, a taxa de variação na concentração de cada um dos componentes da reação pode ser descrita pelas seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dTAG}{dt} = -k_1 \cdot TAG \cdot EtOH + k_2 \cdot DAG \cdot FAEE \quad (5)$$

$$\frac{dDAG}{dt} = k_1 \cdot TAG \cdot EtOH - k_2 \cdot DAG \cdot FAEE - k_3 \cdot DAG \cdot EtOH + k_4 \cdot MAG \cdot FAEE \quad (6)$$

**Capítulo 4. Resultados e Discussão**

$$\frac{dMAG}{dt} = k_3 \cdot DAG \cdot EtOH - k_4 \cdot MAG \cdot FAEE - k_5 \cdot MAG \cdot EtOH + k_6 \cdot GLI \cdot FAEE \quad (7)$$

$$\frac{dFAEE}{dt} = k_1 \cdot TAG \cdot EtOH - k_2 \cdot DAG \cdot FAEE + k_3 \cdot DAG \cdot EtOH - k_4 \cdot MAG \cdot FAEE + k_5 \cdot MAG \cdot EtOH - k_6 \cdot GLI \cdot FAEE \quad (8)$$

$$\frac{dGLI}{dt} = k_5 \cdot MAG \cdot EtOH - k_6 \cdot GLI \cdot FAEE \quad (9)$$

Os parâmetros cinéticos das Eqs. (5-9) foram considerados dependentes da temperatura, e foram estimados pela equação de Arrhenius:

$$k_i = k_{i,0} \cdot \exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \cdot \frac{1}{T}\right], \quad \text{para } i=1, nk \quad (10)$$

onde nk é o número de constantes cinéticas (nk = 6),  $k_{0(i)}$  é o fator pré – exponencial,  $Ea_{(i)}$  é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Os parâmetros da equação de Arrhenius (Eqs. 5-9),  $k_{i,0}$  e  $Ea_i / R$ , foram estimadas a partir do ajuste dos dados experimentais através da minimização da seguinte função objetivo (f):

$$f = \sum_j^{NOBS} \sum_k^{NVAR} (C_{jk}^{exp} - C_{jk}^{calc})^2 \quad (11)$$

onde  $C^{exp}$  e  $C^{calc}$  referem-se aos dados experimental e calculado de TAG , DAG, MAG, GLY e teor de FAEE (base livre de solvente), respectivamente, NOBS representa o número de pontos experimentais, NVAR é o número de variáveis consideradas no modelo.

Para a resolução numérica das equações e estimativa dos parâmetros foi desenvolvido e implementado um programa em linguagem Fortran. Os parâmetros do modelo foram otimizados através do emprego do algoritmo Simulated Annealing combinado com o método simplex de Nelder e Mead (Press *et al.*, 1992), os quais minimizam os desvios entre os resultados experimentais e os preditos pelo modelo. O conjunto de equações diferenciais

#### **Capítulo 4. Resultados e Discussão**

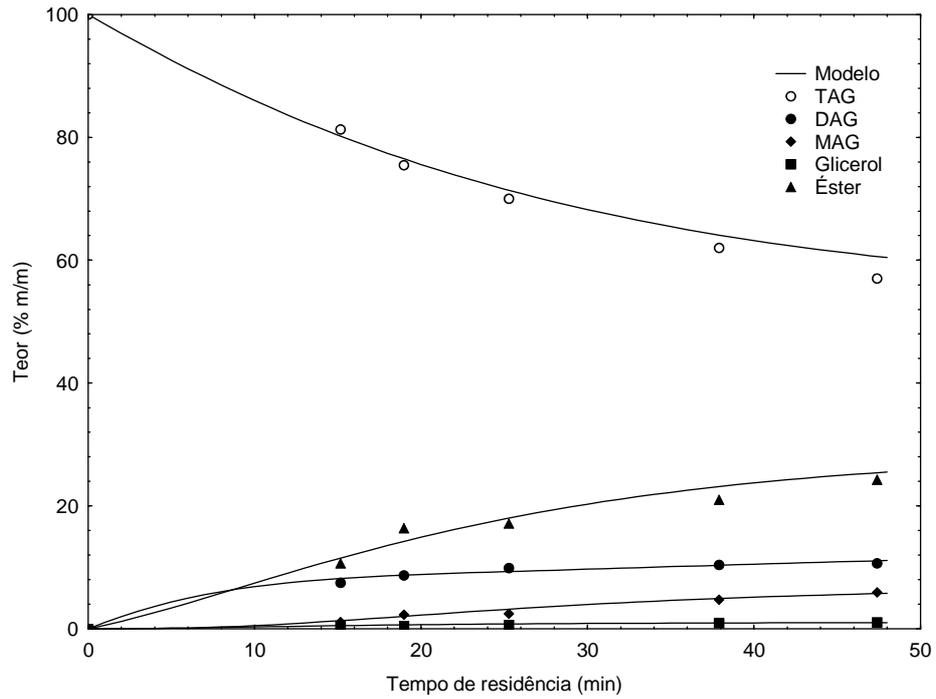
(Eqs. 5-9) foram resolvidas numericamente usando o algoritmo Limex (Deuffhard *et al.*, 1987).

Duas estratégias de estimação de parâmetros foram testadas neste trabalho. Na primeira realizou-se uma estimativa global dos parâmetros usando todo o conjunto de dados, enquanto que na segunda foi estimado um conjunto de parâmetros para cada condição experimental. Como era esperado, a estratégia de estimação global não produziu resultados satisfatórios, enquanto que a segunda abordagem proporcionou representação razoável dos dados experimentais, devido à simplicidade do modelo proposto.

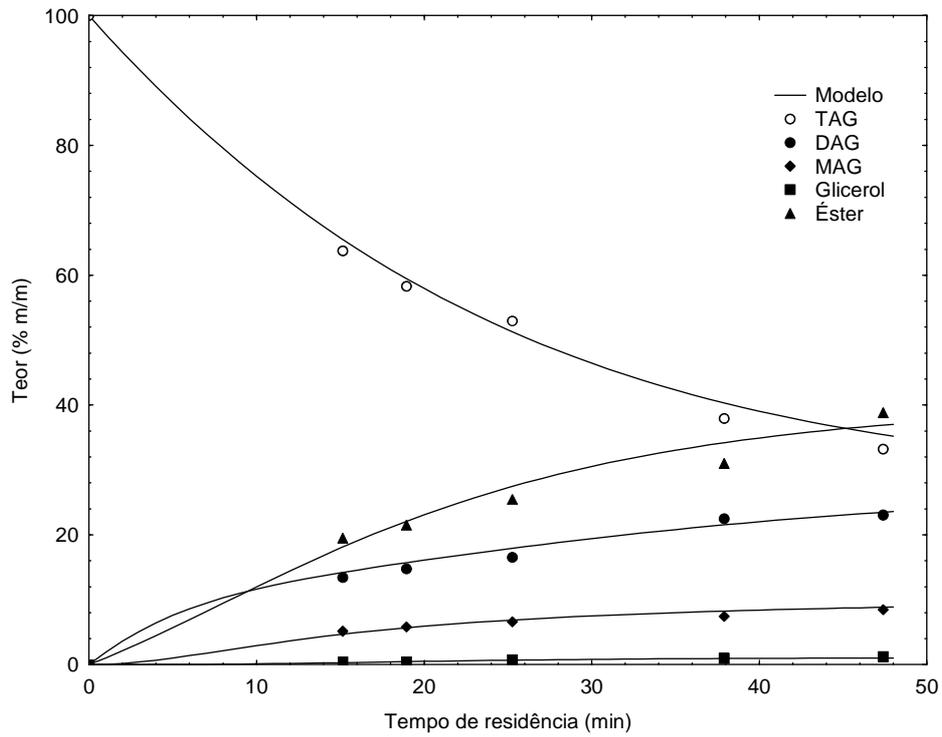
#### **4.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE CO-SOLVENTE E DA TEMPERATURA**

O efeito da adição de dióxido de carbono como co-solvente sobre o teor de ésteres etílicos, bem como sobre o teor de seus componentes intermediários, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol foi avaliada mantendo-se fixa a razão molar óleo:etanol em 1:20, pressão de 20 MPa, temperatura de 250 °C a 325 °C, variando a razão mássica CO<sub>2</sub>:substratos de 0,20:1 a 0,05:1 (Figuras 4.1 – 4.3). Pode ser visto através das Figuras 4.1 – 4.3 que para o sistema reacional proposto quando a razão mássica CO<sub>2</sub>:substratos é inferior a 0,20:1 ocorre o decréscimo no teor de ésteres etílicos. Por exemplo, a 325 °C e tempo de residência de 48 minutos são observados 77,7%, 60,1% e 59,9% em massa de ésteres etílicos na razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, 0,10:1 e 0,05:1, respectivamente.

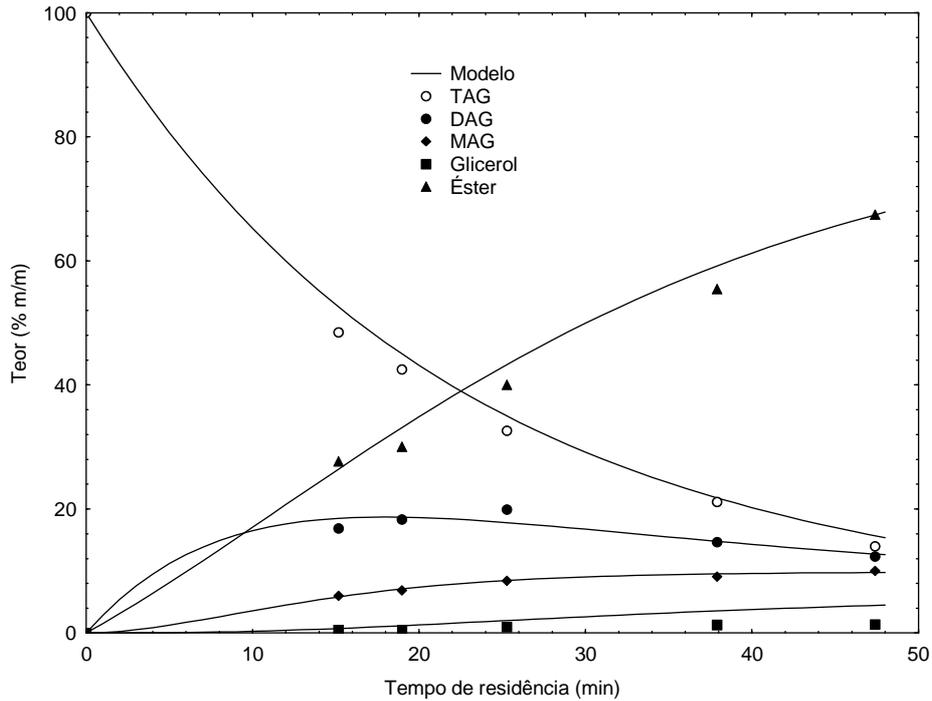
Capítulo 4. Resultados e Discussão



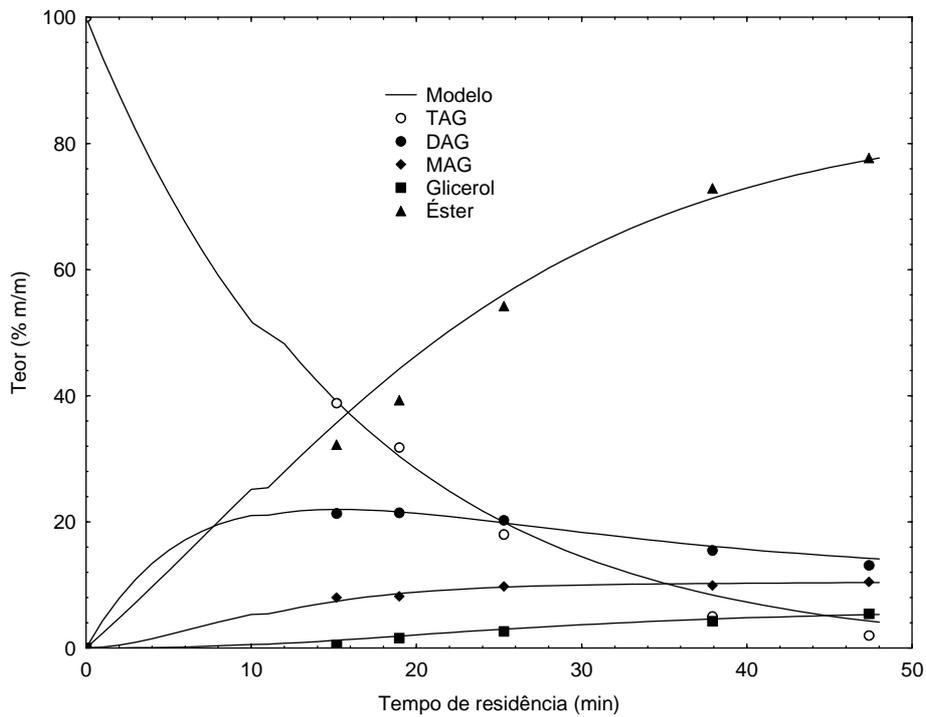
(a)



(b)



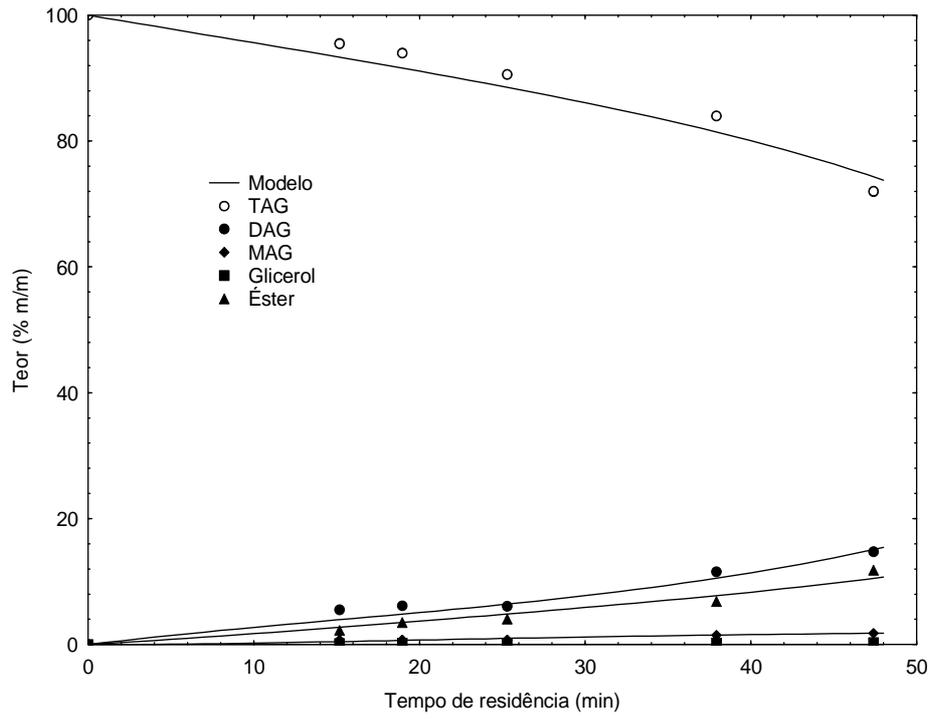
(c)



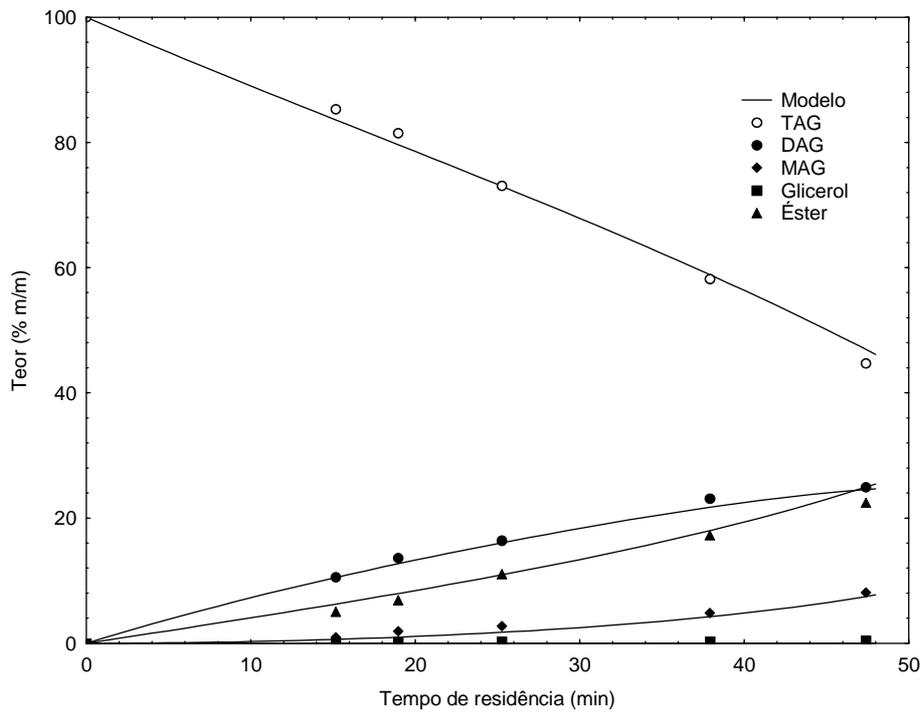
(d)

**Figura 4.1:** Efeito da adição de CO<sub>2</sub> e da temperatura sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

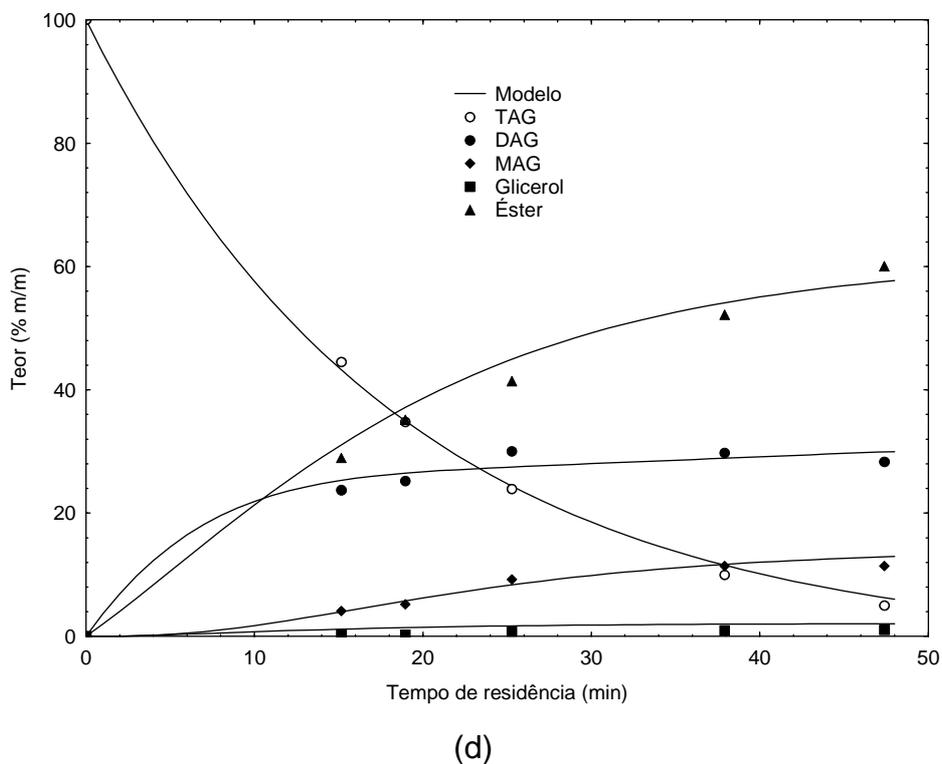
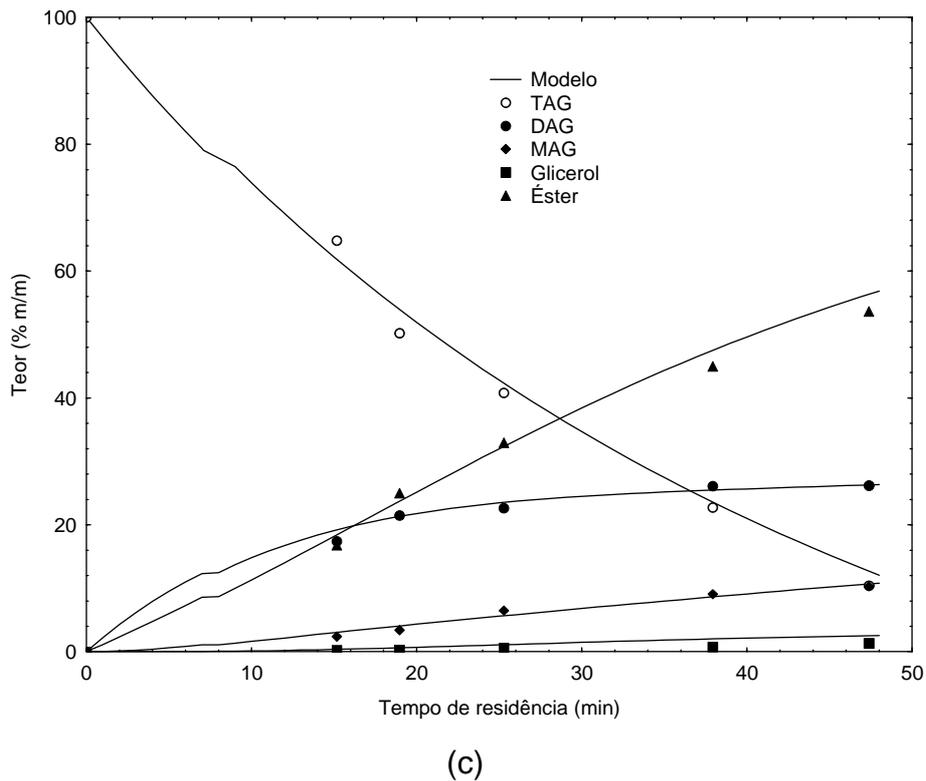


(a)



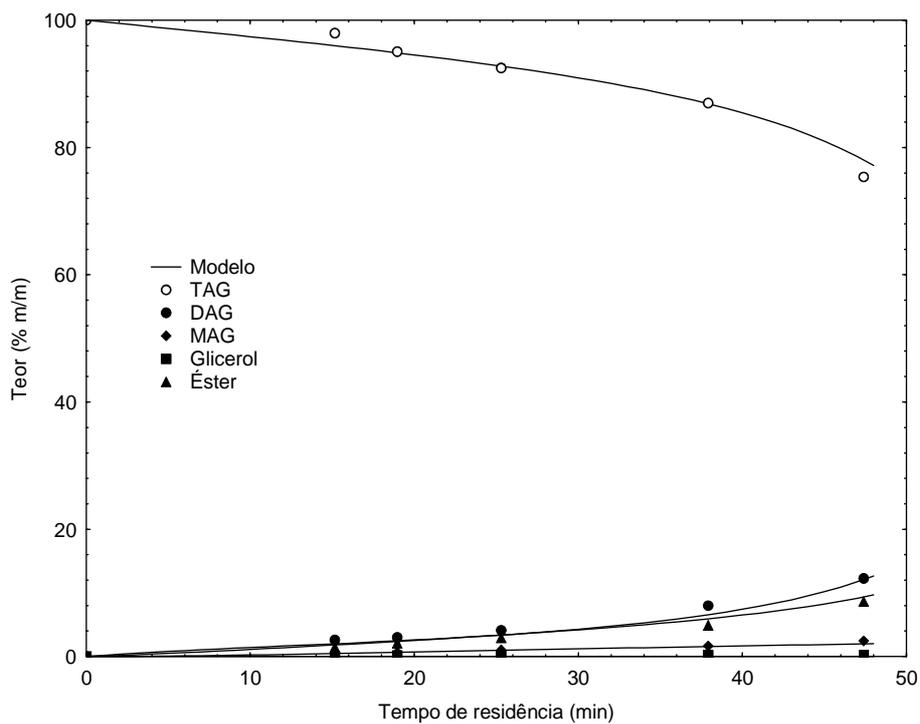
(b)

Capítulo 4. Resultados e Discussão

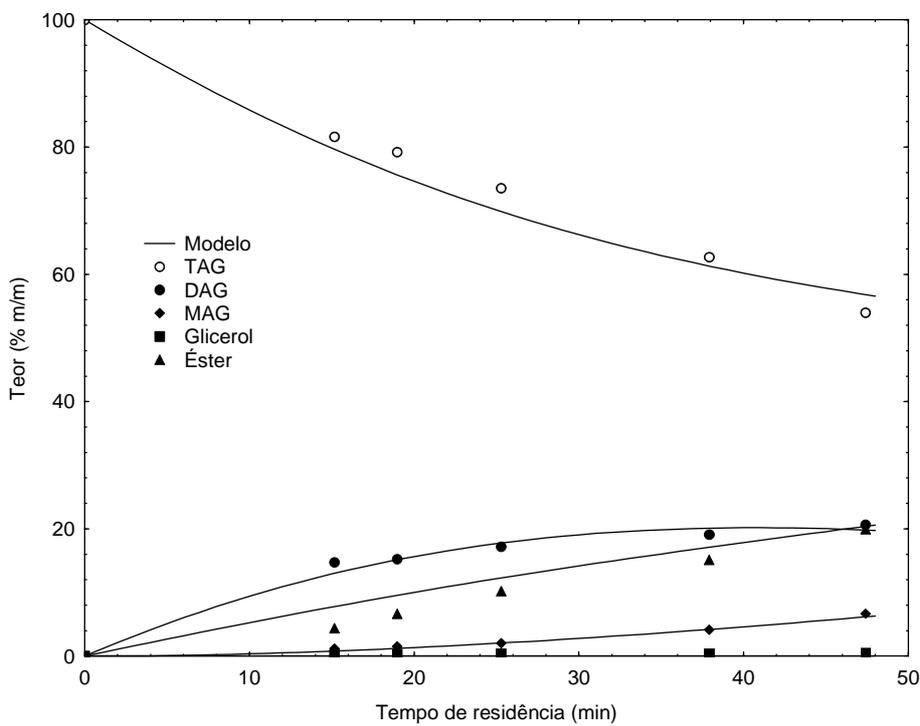


**Figura 4.2:** Efeito da adição de CO<sub>2</sub> e da temperatura sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

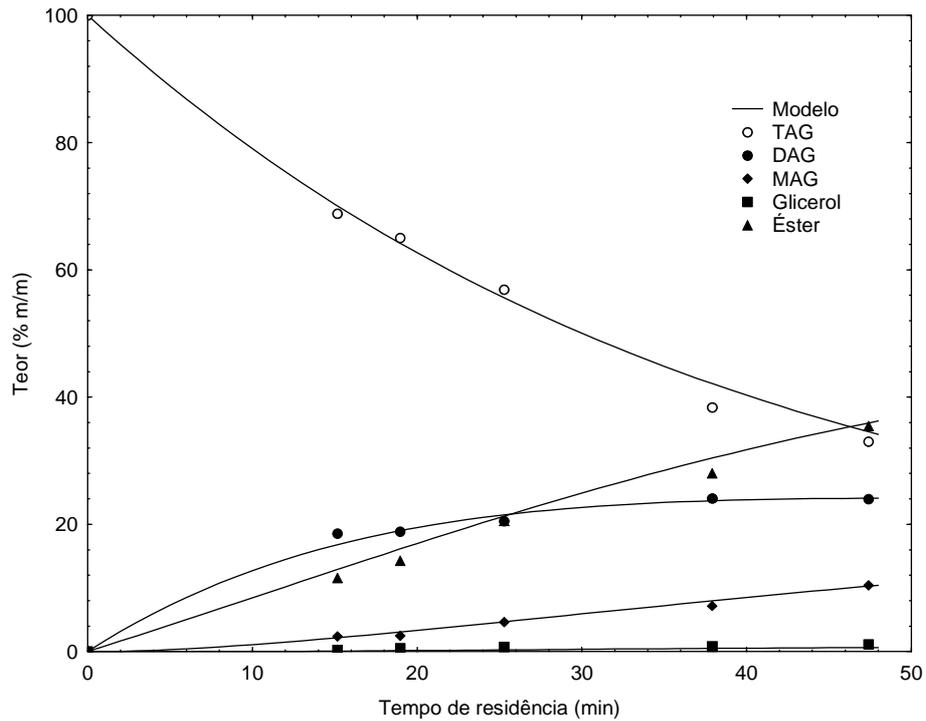


(a)

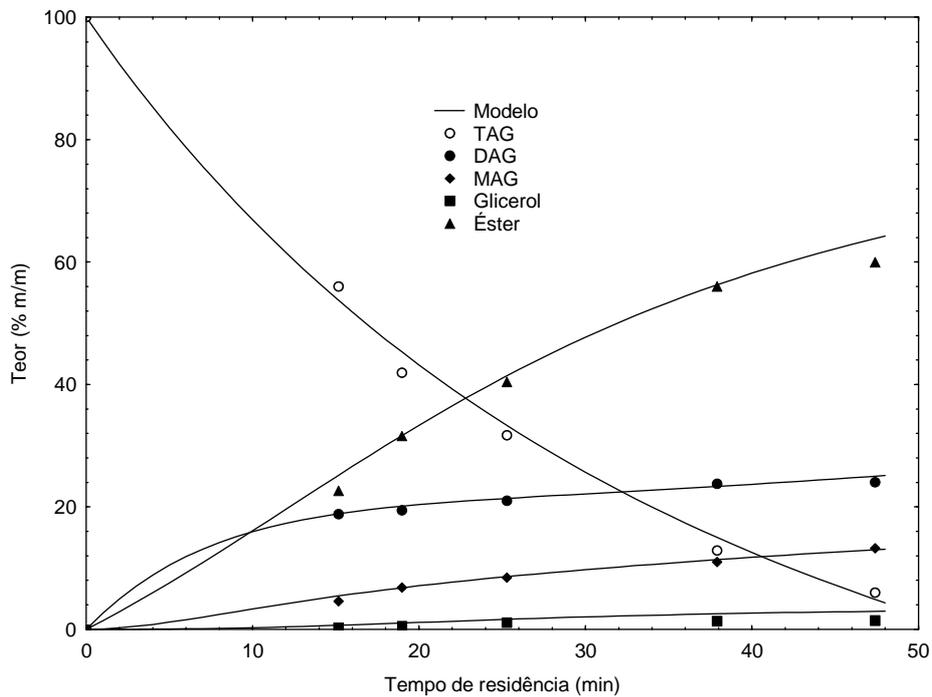


(b)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



(c)



(d)

**Figura 4.3:** Efeito da adição de CO<sub>2</sub> e da temperatura sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

Pode-se observar nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 que o aumento da temperatura e da razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato conduz a um rendimento maior de ésteres etílicos de ácidos graxos. Por exemplo, as Figuras 4.1 (a), 4.2 (a) e 4.3 (a) apresentam a variação do teor de ésteres etílicos a 250 °C para as razões mássicas de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, 0,10:1 e 0,05:1, onde foram verificados valores na ordem de 17,1%, 4,0% e 2,9%, em massa respectivamente, após 25 minutos. Considerando a temperatura de 275 °C (Figuras 4.1(b), 4.2(b) e 4.3(b)), observam-se teores na ordem de 25,4%, 11,1% e 10,2% em massa respectivamente, enquanto que a 300 °C (Figuras 4.1(c), 4.2(c) e 4.3(c)), reportam-se teores de ésteres de 40,0%, 32,9% e 22,5% em massa, respectivamente. Na temperatura de 325 °C (Figuras 4.1(d), 4.2(d) e 4.3(d)), foram obtidos teores de ésteres na ordem de 54,2% (m/m), 41,4% (m/m) e 40,4% (m/m), respectivamente. Portanto é possível verificar que ambos, temperatura e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato, exercem efeito positivo sobre o teor de ésteres etílicos.

Em relação ao tempo de residência verificou-se que o mesmo também exerce influência sobre o teor de ésteres etílicos, conforme Figura 4.1(d) para razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 e temperatura de 325 °C. O teor de éster etílico variou de 39,3% a 77,7% para tempos de residência compreendidos entre 19 e 48 minutos. Em todas as condições experimentais estudadas foram observados rendimentos maiores de ésteres etílicos com o aumento do tempo de residência, assim como apresentado por Minami e Saka (2006), He *et al.* (2007), Silva *et al.* (2007) e Silva (2009).

Balat (2008), investigando o rendimento de ésteres etílicos por transesterificação de óleo vegetal em etanol supercrítico, a temperatura e a pressão crítica do etanol de 516,2 K e 6.4 MPa, respectivamente, observou que o aumento da temperatura de reação, especialmente as temperaturas supercríticas influenciam de forma positiva na conversão em ésteres.

Bertoldi *et al.* (2009) investigou a produção de biodiesel de óleo de soja em etanol supercrítico utilizando CO<sub>2</sub> como co-solvente em modo contínuo usando reator tubular (diâmetro interno 3,2 mm), e verificou que em razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato maior que 0,05:1 ocorre um decréscimo na produção de ésteres etílicos. 54% ésteres etílicos foram obtidos em 110 minutos de reação, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, temperatura de 325 °C, pressão de

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

20 MPa e razão molar de óleo:etanol 1:20. Os autores cogitaram a possibilidade de efeitos negativos associado à transferência de massa e que podem causar decréscimo na conversão das reações, já neste trabalho, as reações são conduzidas em reator de micro tubo (diâmetro interno 0,7747 mm), e a transferência de massa e calor provavelmente são maior devido menor espaço interno do reator, e a maior relação área – volume, levando a processos com maiores rendimentos.

Em reações conduzidas em reator de micro tubo com a adição de dióxido de carbono como co-solvente, Silva (2009) obteve 50% em ésteres na reação de transesterificação de óleo de soja em etanol a 300 °C, pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 e tempo de residência de 35 minutos. Neste trabalho nas mesmas condições de operação, porém nas temperaturas de 275 °C 325 °C, obteve-se 67,5% e 77,7% em massa de ésteres etílicos para um tempo de residência de 47 minutos, de acordo com as Figuras 4.1 (c) e 4.1 (d), apontando assim que a adição de co-solvente e a temperatura aumentam o rendimento da reação.

Han *et al.* (2005) investigaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja usando metanol e CO<sub>2</sub> como co-solvente em modo batelada. Os autores obtiveram 98,5% de rendimento em 10 minutos de reação a uma pressão de aproximadamente 14,3 MPa, temperatura de 280 °C, razão molar CO<sub>2</sub>:metanol de 0,10:1 e razão molar óleo:metanol de 1:24, reportaram que a adição do co-solvente favorece a reação. O mesmo efeito em relação à adição de CO<sub>2</sub> foi observado por Yin *et al.* (2007).

Imahara *et al.* (2009) apresentou que para o sistema em modo batelada sem agitação, a adição de dióxido de carbono conduz a um acréscimo nas conversões da reação de óleo de canola em metanol supercrítico. No entanto, o aumento foi de 40% sem adição de CO<sub>2</sub> para aproximadamente 50% de conversão em ésteres com adição da razão molar 0,1:1 de CO<sub>2</sub>:metanol. Acima desta condição o co-solvente decresce o rendimento da reação. Recentemente, Patil *et al.* (2010) reportou a transesterificação de óleo de *Camelina Sativa* usando metanol sub e supercrítico, com n-hexano como co-solvente em modo batelada, obtiveram aproximadamente 88% de rendimento em biodiesel, com as seguintes condições, temperatura de 290 °C, razão

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

molar óleo:metanol de 1:45 razão CO<sub>2</sub>:óleo de 0,3 (v/v) e 40 minutos de reação.

Com relação à transesterificação sem adição de co-solvente, Gui *et al.* (2009) apresentam rendimentos de 79,2% em ésteres na transesterificação em modo batelada de óleo de palma em etanol supercrítico para temperatura de 350 °C e razão molar óleo:etanol de 1:33. Tan *et al.* (2009) obteve 70% de ésteres metílicos em 360°C e razão molar de óleo:metanol de 1:30 usando um reator batelada. Em relação aos resultados apresentados na literatura para produção de ésteres em sistemas contínuos, Minamie e Saka (2006) apresentam 80% de conversão para o processo utilizando metanol a 350 °C, pressão de 20 MPa e razão molar óleo:etanol de 1:42. He *et al.* (2007) atingiram conversões na ordem de 77% em ésteres para a reação de óleo de soja em metanol supercrítico em temperatura de 310 °C, pressão de 35 MPa e razão molar óleo:etanol de 1:40.

Para a transesterificação de óleo de soja em etanol, Silva (2007) reporta aproximadamente 80% em ésteres para temperatura de 350 °C, pressão de 20 MPa e razão molar óleo:etanol de 1:40, nessas mesmas condições. Veitez *et al.* (2008) reportam percentuais de decomposição de ácidos graxos na ordem de 18%. Comparando estes resultados com o teor de ésteres etílicos obtidos neste trabalho, notifica-se que a adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente, pode alcançar rendimentos aproximados com condições de reação mais amenas.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 também apresentam os resultados em termos de teor de triglicerídeos (TAG), diglicerídeos (DAG), monoglicerídeos (MAG) e glicerol para as temperaturas compreendidas entre 250 °C a 325 °C. Comparando os resultados apresentados na Figura 4.1 (a-d) com as Figura 4.2 (a-d) e Figura 4.3 (a-d), verifica-se que a temperatura influência diretamente na taxa de reação dos demais componentes do meio reacional de alcoólise supercrítica. Em aproximadamente 25 minutos de reação o teor de TAG, Figura 4.1 (a-d), é de 70,0% (m/m) a 250 °C, 52,9% (m/m) a 275 °C, 32,6% (m/m) a 300 °C e 18,0% (m/m) a 325 °C para razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1. De acordo com a Figura 4.2 (a-d) o teor de TAG é de 90,6% (m/m) a 250 °C, 73,1% (m/m) a 275 °C, 40,8% (m/m) a 300 °C e 23,9% (m/m) a 325 °C, para razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, já para a razão mássica de

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, Figura 4.3 (a-d), obteve-se 92,5% (m/m) a 250 °C, 73,5% (m/m) a 275 °C, 56,9% (m/m) a 300 °C e 31,7% (m/m) a 325 °C, demonstrando assim a influência da temperatura e da adição de co-solvente ao sistema reacional, pois verifica-se através dos dados apresentados que conforme aumenta-se a temperatura diminui o teor de TAG, e conforme diminui-se a adição de CO<sub>2</sub> aumenta o teor de TAG.

A produção de MAG é diretamente proporcional ao teor de DAG em todas as temperaturas e tempos de residência investigados. Tanto a formação, quanto o consumo de MAG e DAG, aumenta com a temperatura de reação. Em aproximadamente 15 minutos de reação, razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1 e temperatura de 250°C o teor de DAG e MAG foi de 7,5% e 1,1% em massa, respectivamente (Figura 4.1 (a)), enquanto que nas mesmas condições, porém a 325 °C obteve-se 21,3% de DAG e 7,9% de MAG (Figura 4.1 (d)). Considerando a razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1, razão molar óleo:etanol 1:20 e temperatura de 250°C (Figura 4.2 (a)) obteve-se 5,5% (m/m) de DAG e 0,7% (m/m) de MAG, enquanto que a 325 °C é reportado 23,7% (m/m) de DAG e 4,1% (m/m) de MAG (Figura 4.2 (d)). Considerando a razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1, razão molar óleo:etanol 1:20 e temperatura de 250°C (Figura 4.3 (a)) o teor de DAG e MAG foram 2,6% (m/m) e 0,7% (m/m), respectivamente e para temperatura de 325 °C é reportado 18,8% (m/m) e 4,6% (m/m), respectivamente (Figura 4.3 (d)).

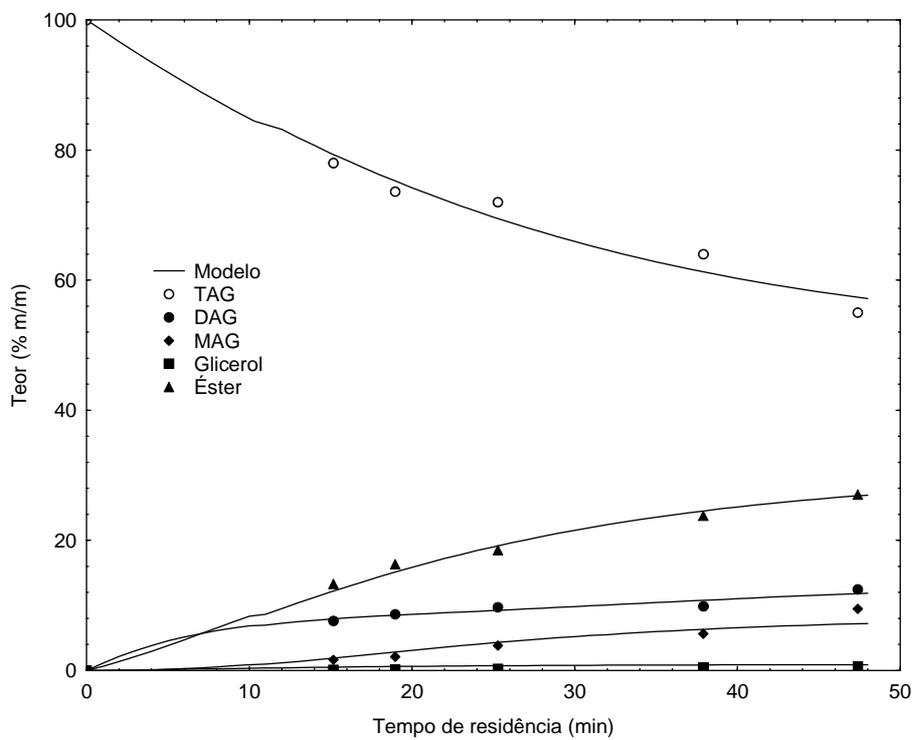
O teor de glicerol, obtido como subproduto da reação de transesterificação, também aumenta com o decorrer dos tempos de residência considerados e no aumento da temperatura da reação. Por exemplo, comparando as Figuras 4.1 (a) e 4.1 (d) foram obtidos valores de 1,0% e 5,4% após 48 minutos de reação, para as temperaturas de 250°C e 325°C, respectivamente.

#### 4.3 EFEITO DA PRESSÃO

O efeito da pressão nas reações de alcoólise foi avaliado na faixa de temperatura compreendida entre 250 °C e 325 °C, razão molar de óleo:etanol de 1:20 e 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato em 0,20:1 e 0,10:1 nas pressões de 10 MPa e 20 MPa. As pressões avaliadas neste trabalho foram

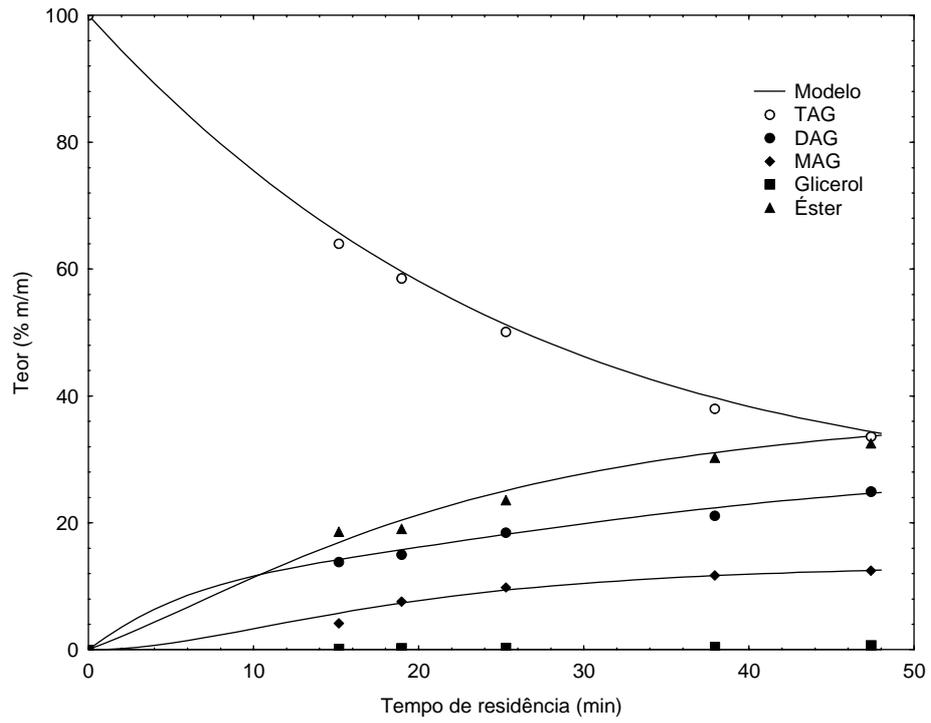
**Capítulo 4. Resultados e Discussão**

definidas com base em estudos anteriores conduzidos pelo grupo de trabalho de Silva *et al.* (2007), Vieitez *et al.* (2008), Vieitez *et al.* (2009), Bertoldi *et al.* (2009), Vieitez *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2010), e também relatos da literatura de Kusdiana e Saka (2001a, b, c), Minami e Saka (2006). Pressões acima de 20 MPa não foram consideradas devido a necessidade de elevados investimentos em relação aos equipamentos para a implementação desse processo de operação a altas pressões. As Figuras 4.1, e Figuras 4.4 a 4.9 apresentam os resultados da avaliação do efeito da pressão no teor de ésteres etílicos.

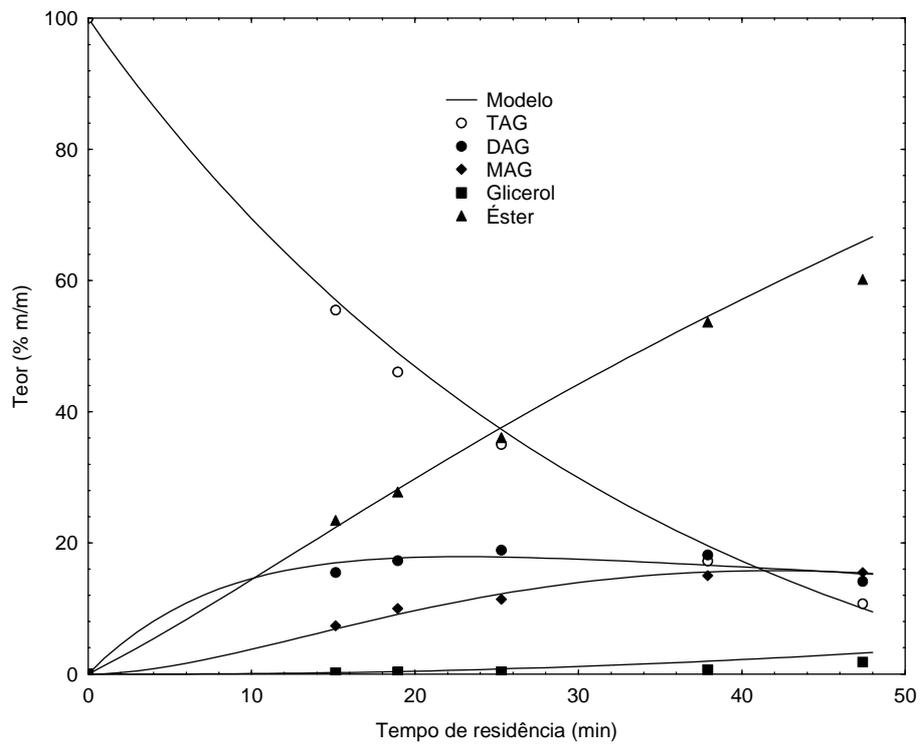


(a)

Capítulo 4. Resultados e Discussão

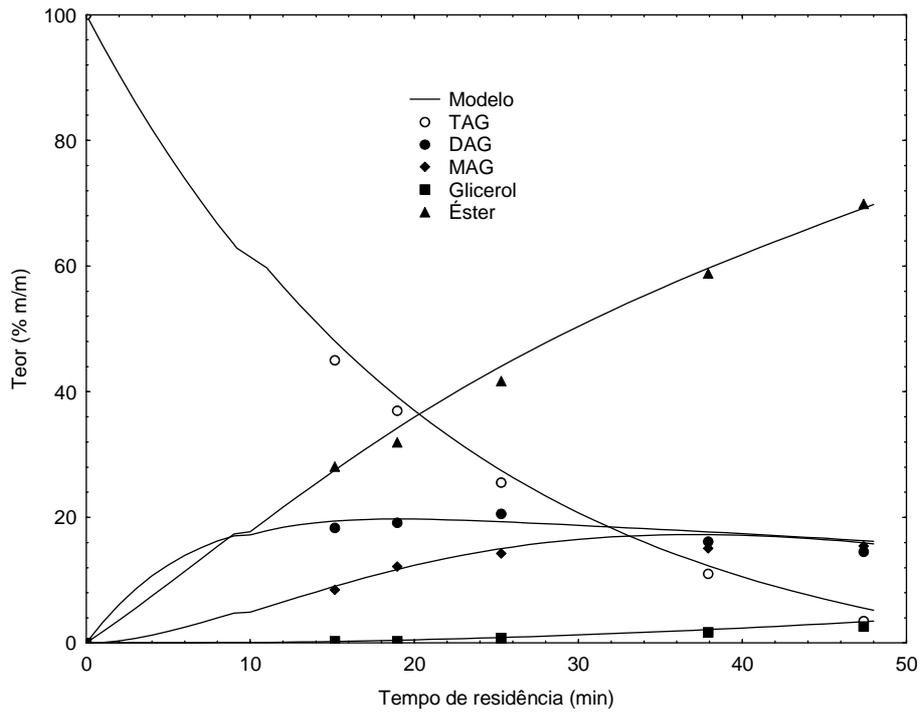


(b)



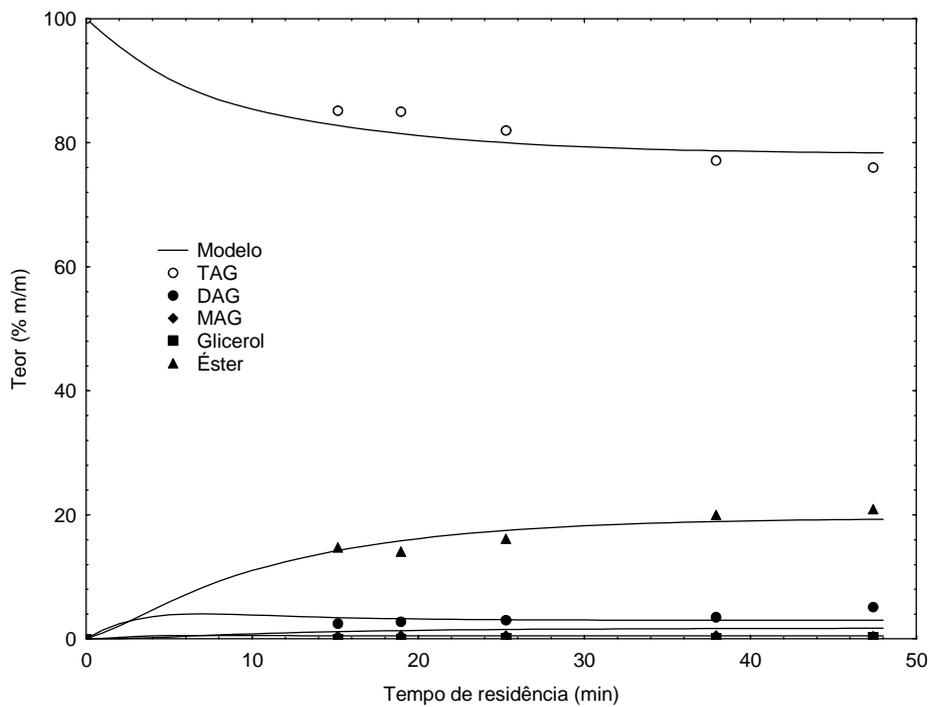
(c)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



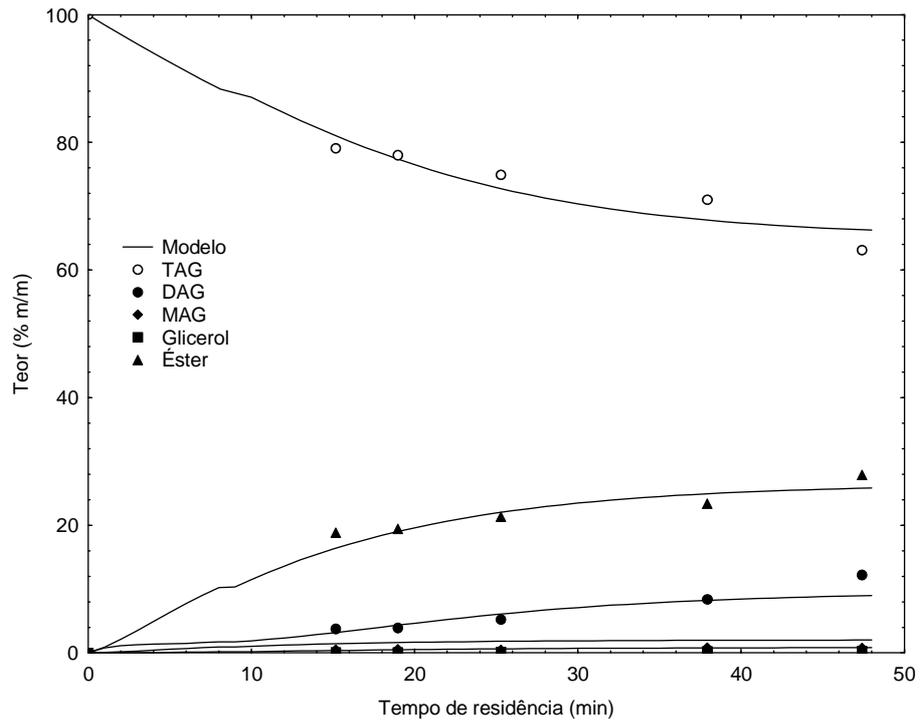
(d)

**Figura 4.4:** Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

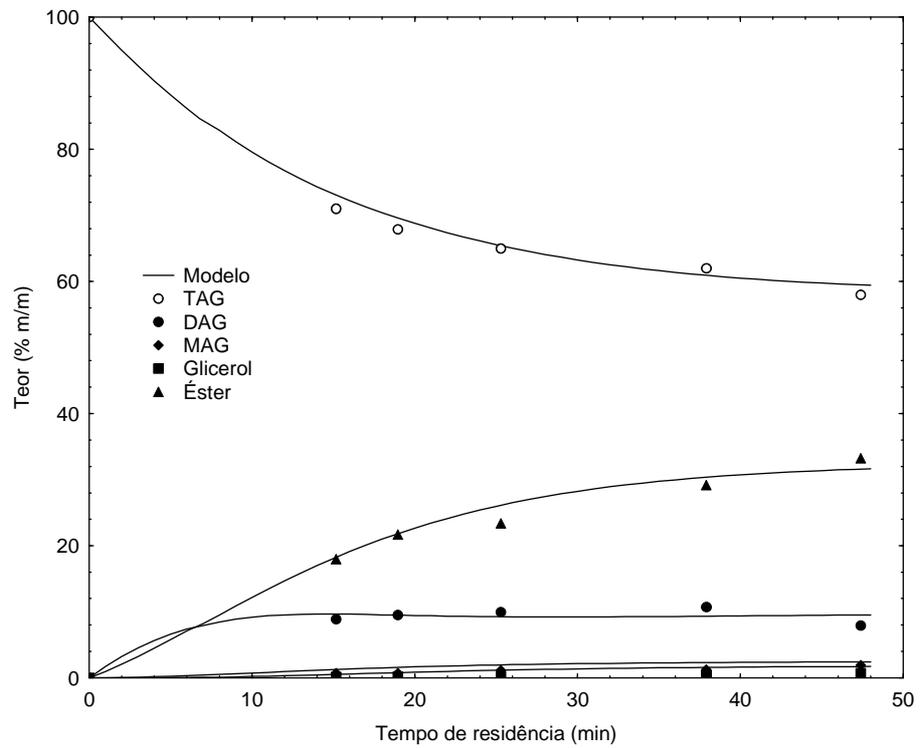


(a)

Capítulo 4. Resultados e Discussão

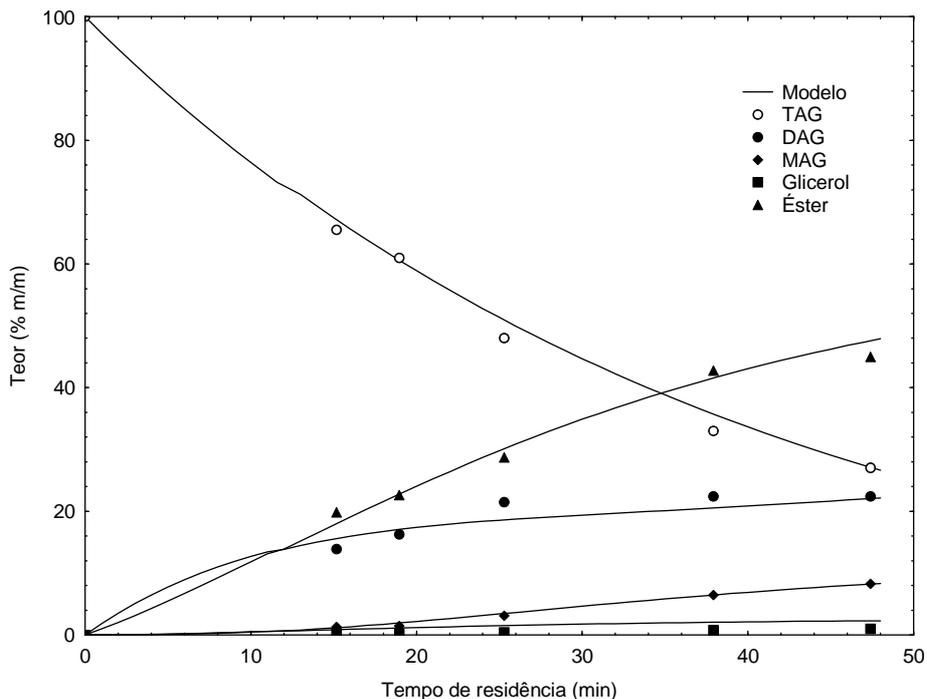


(b)



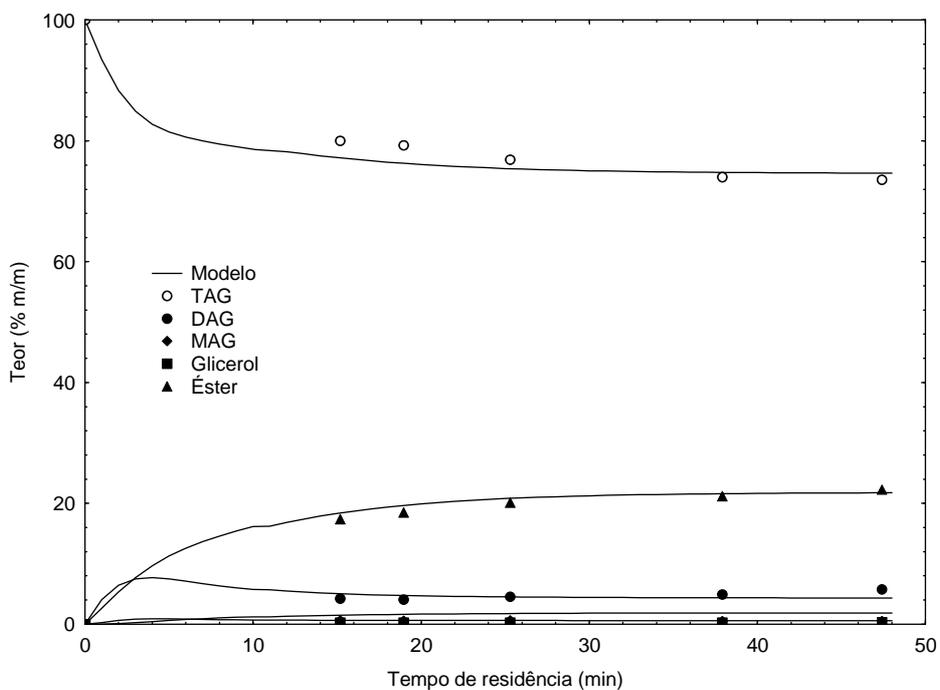
(c)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



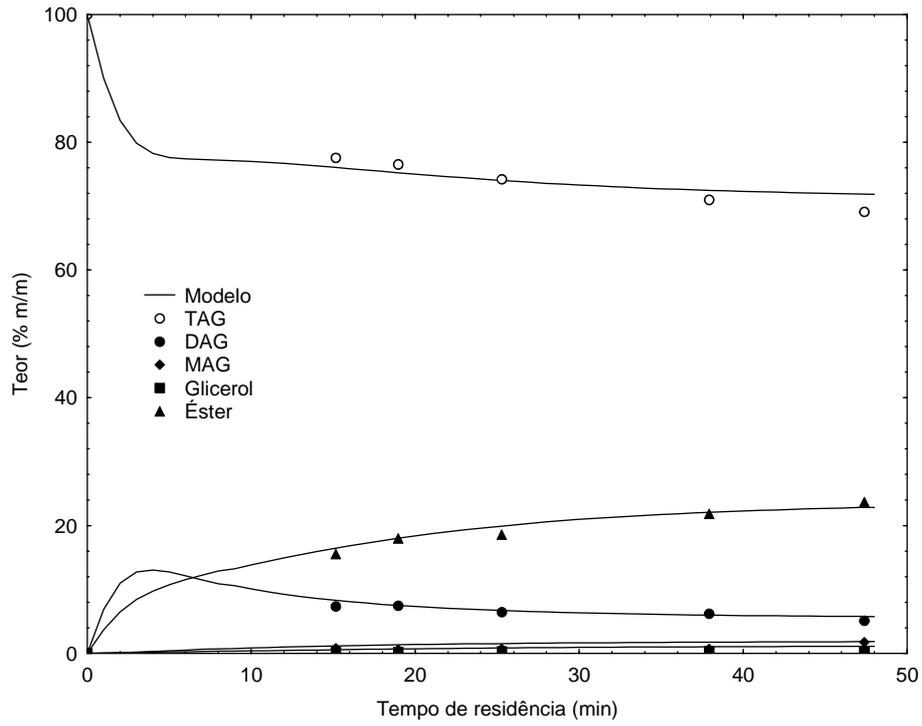
(d)

Figura 4.5: Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

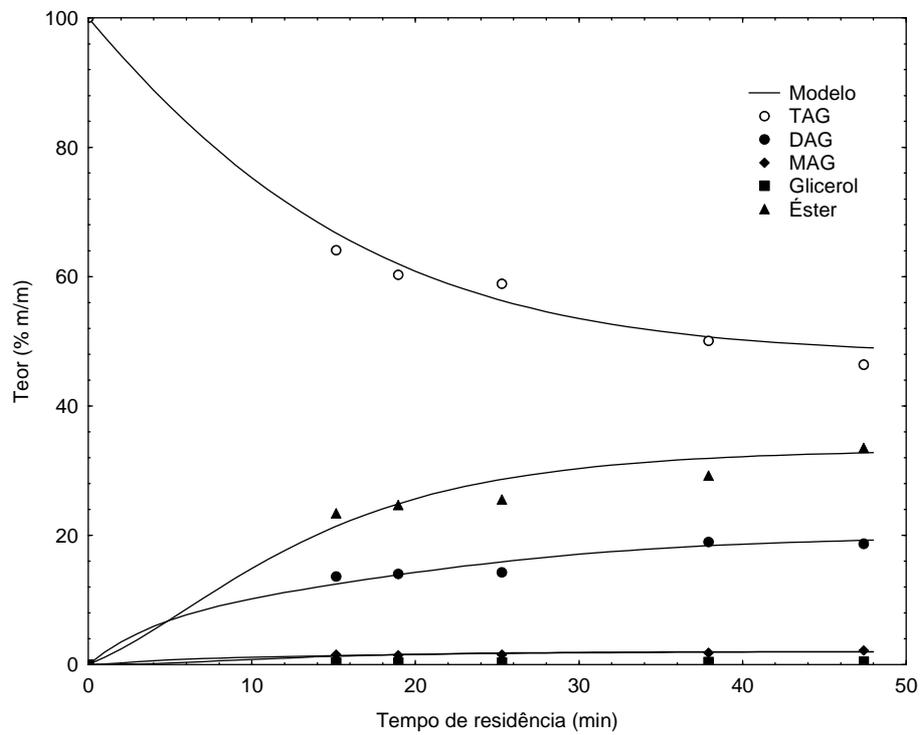


(a)

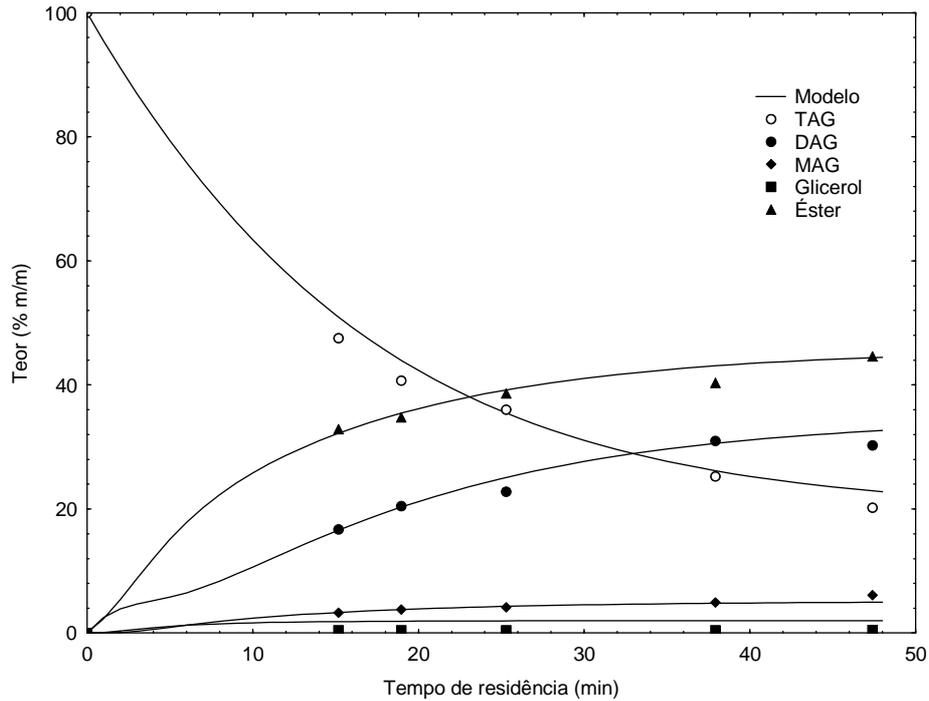
Capítulo 4. Resultados e Discussão



(b)

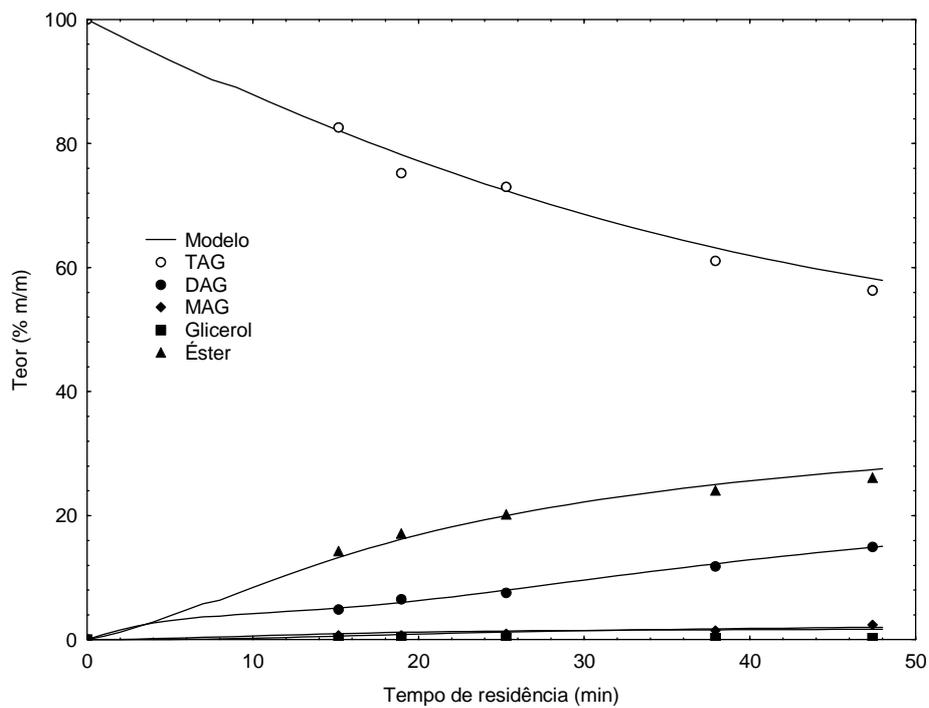


(c)



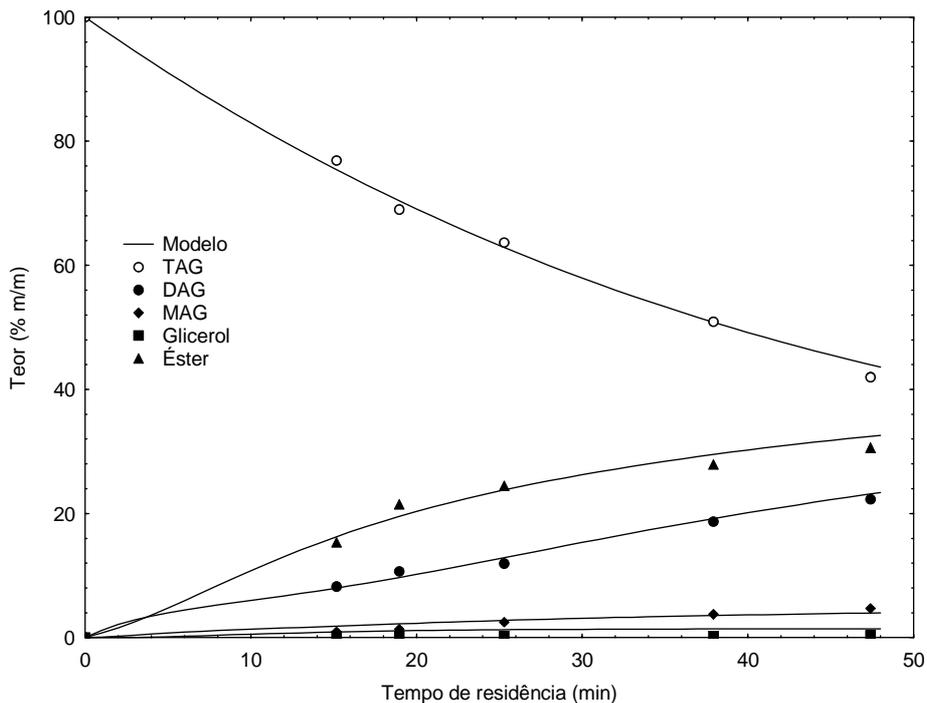
(d)

**Figura 4.6:** Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

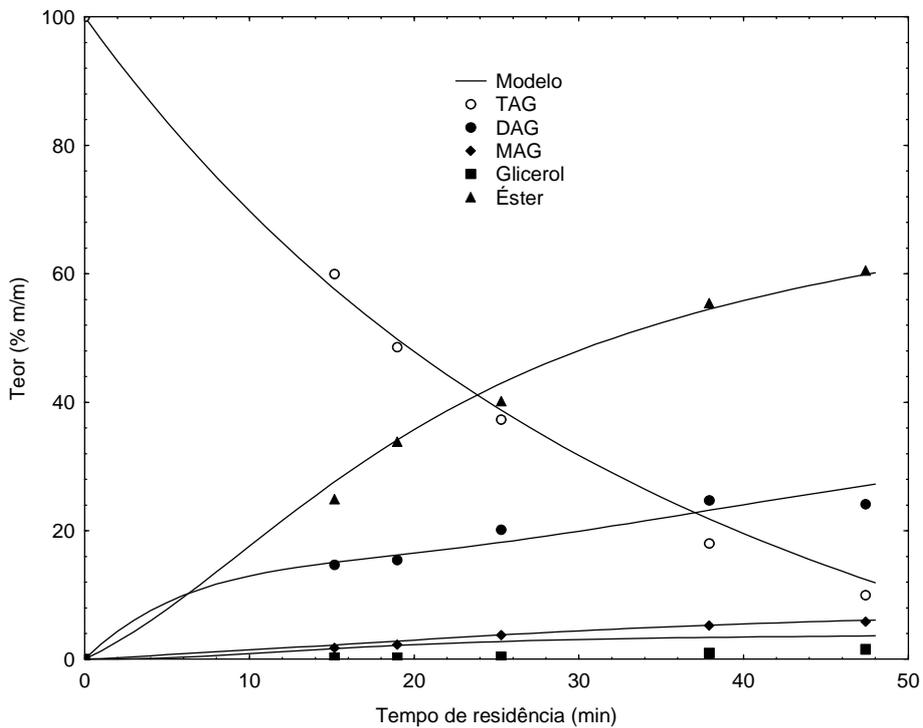


(a)

Capítulo 4. Resultados e Discussão

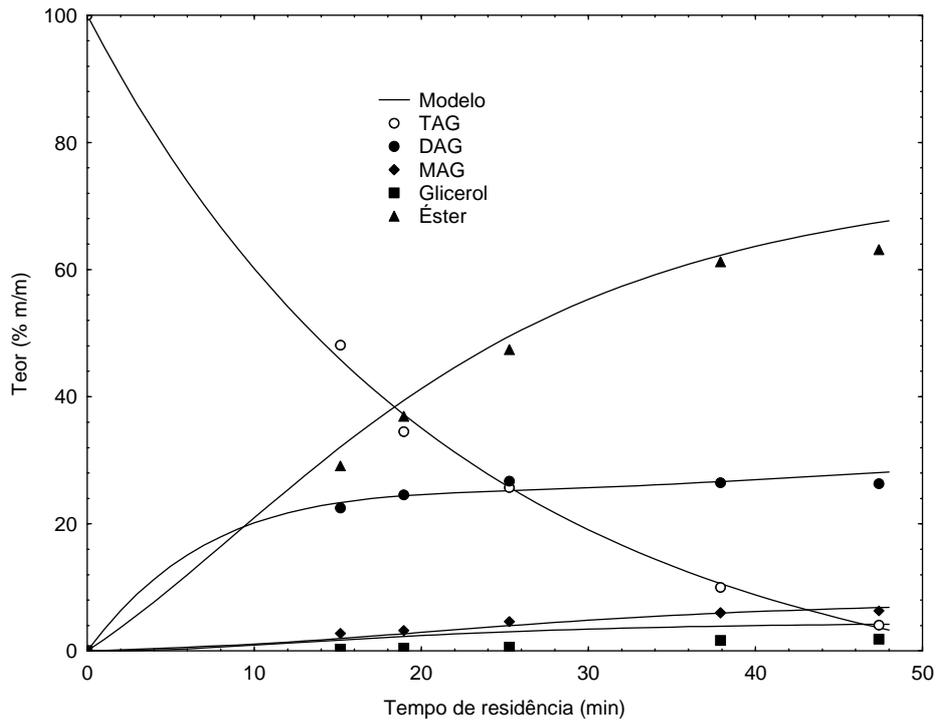


(b)



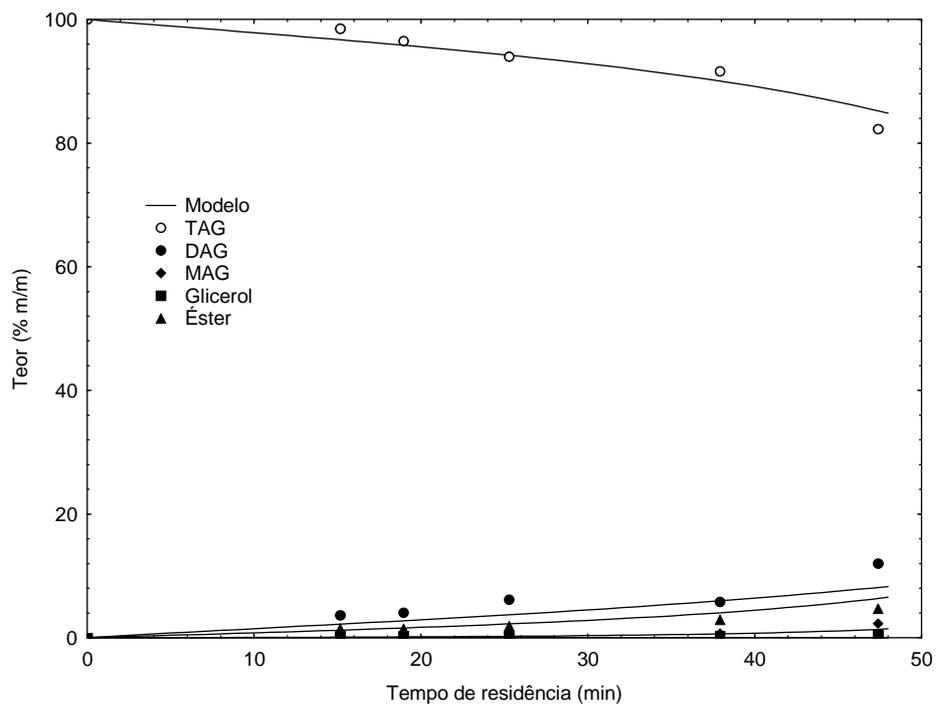
(c)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



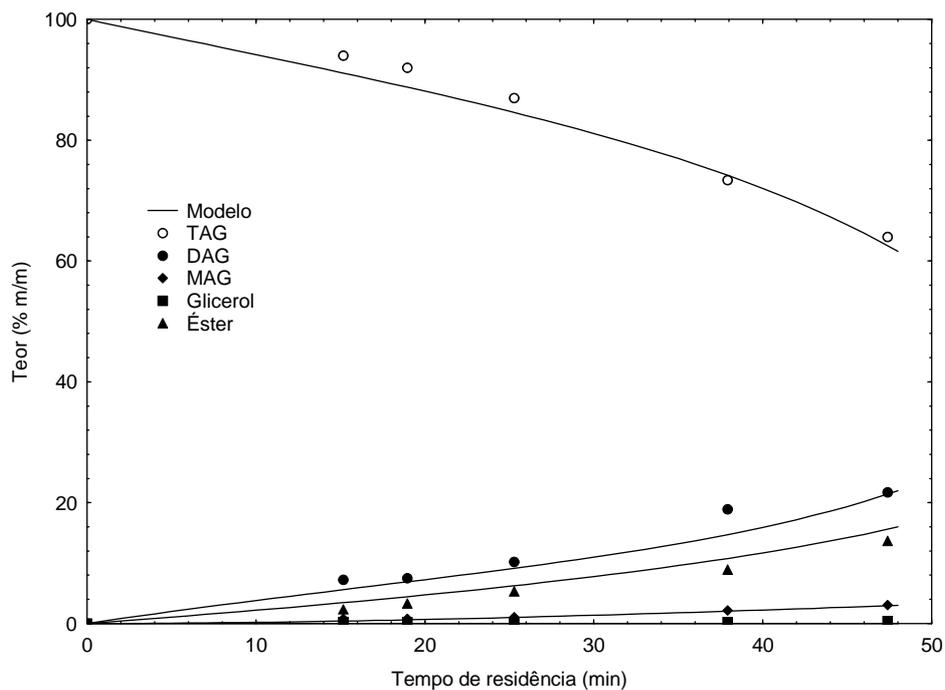
(c)

**Figura 4.7:** Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

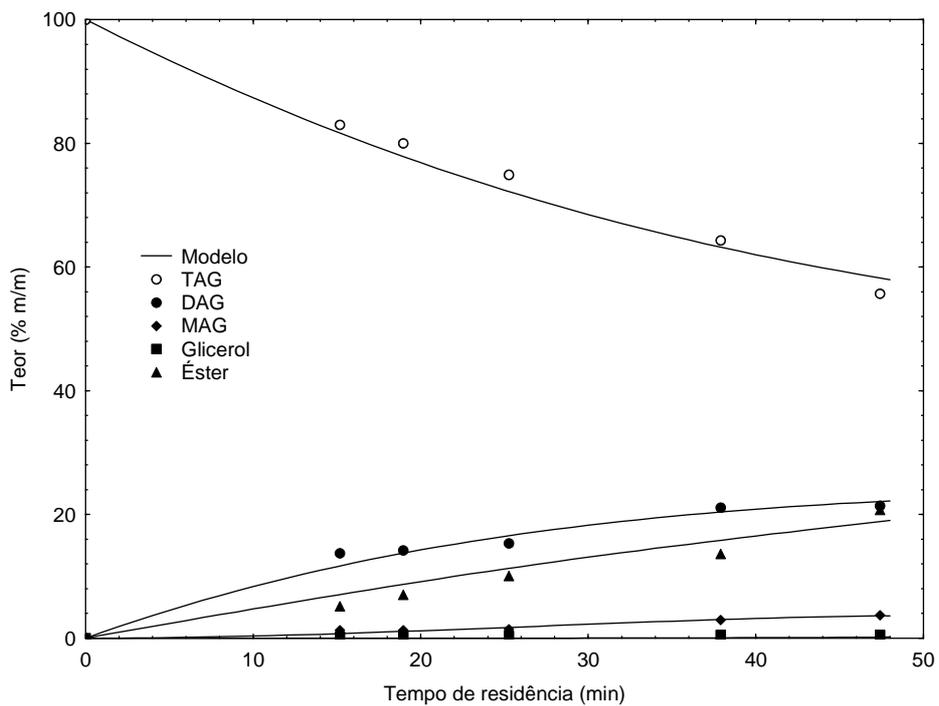


(a)

Capítulo 4. Resultados e Discussão

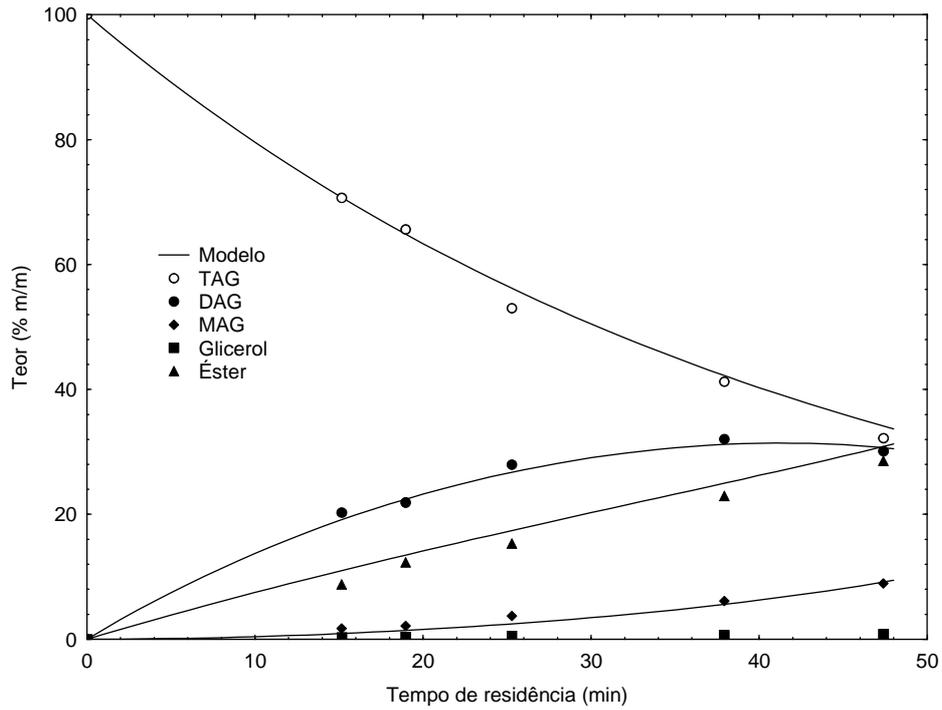


(b)



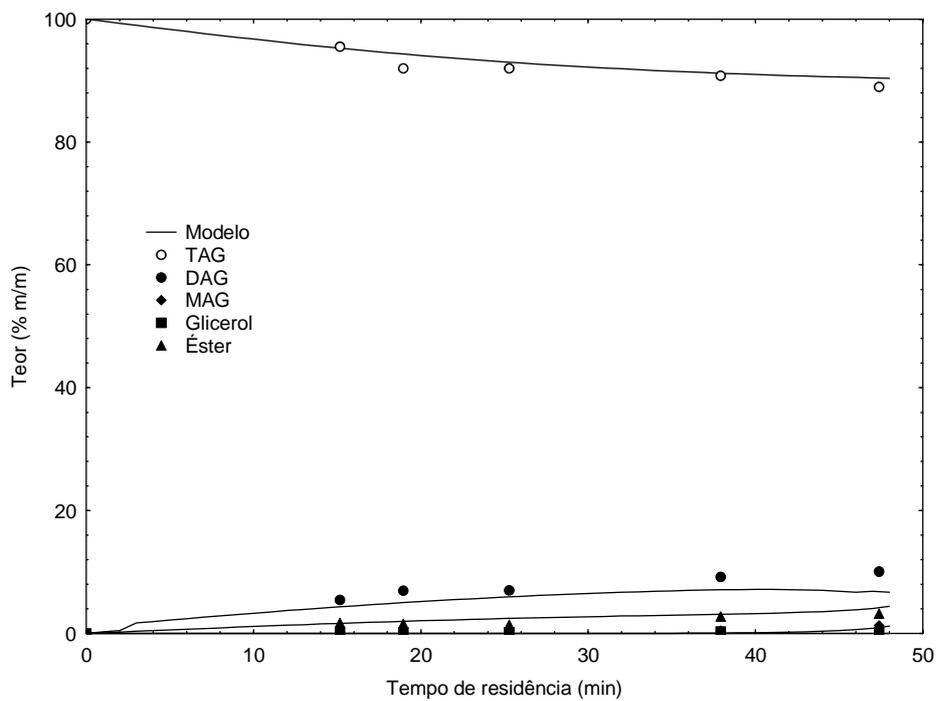
(c)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



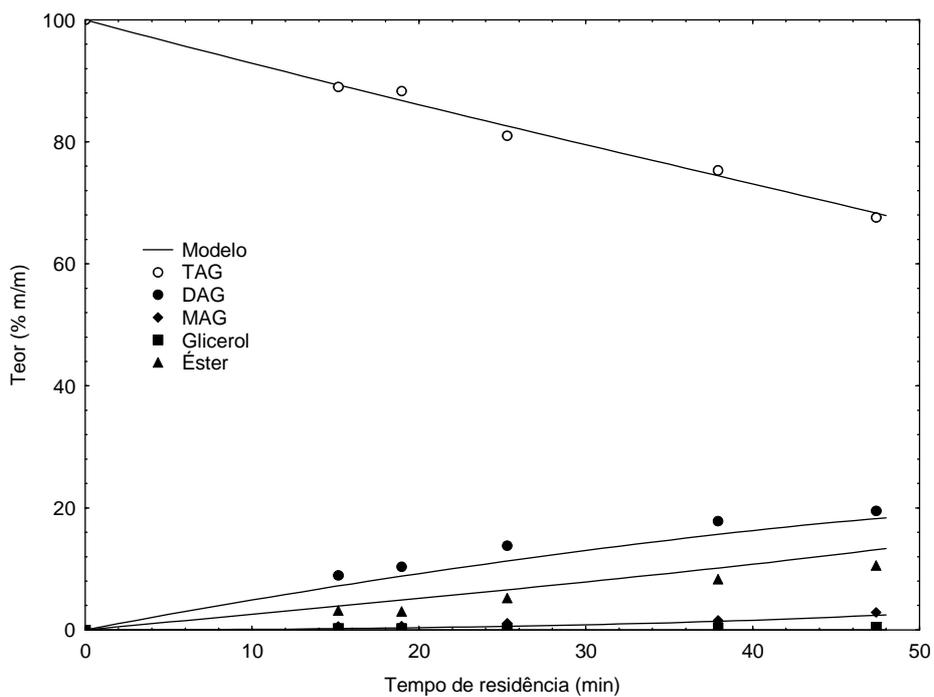
(d)

**Figura 4.8:** Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

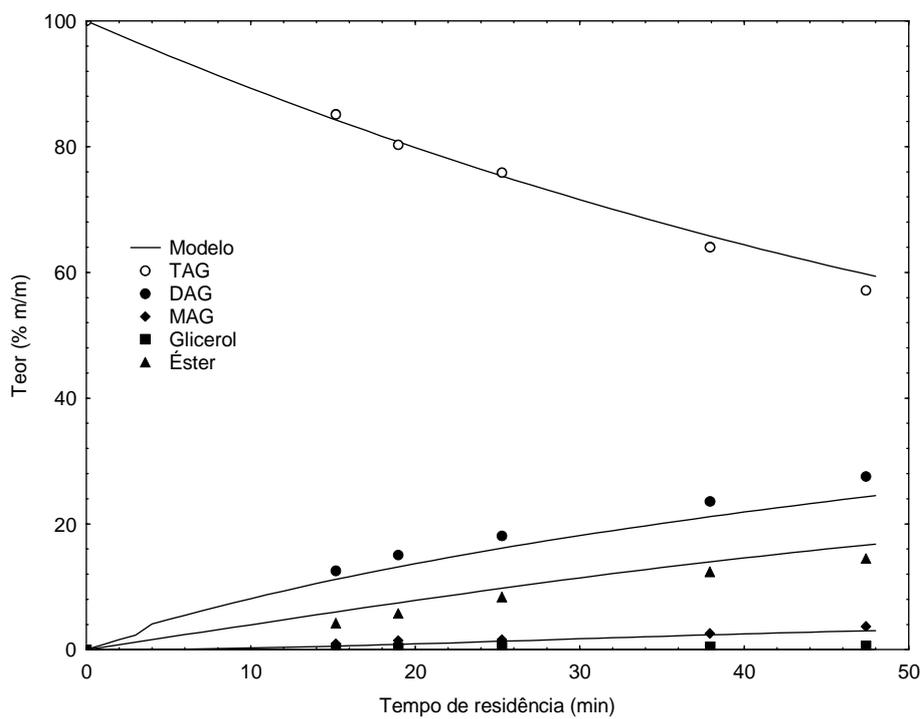


(a)

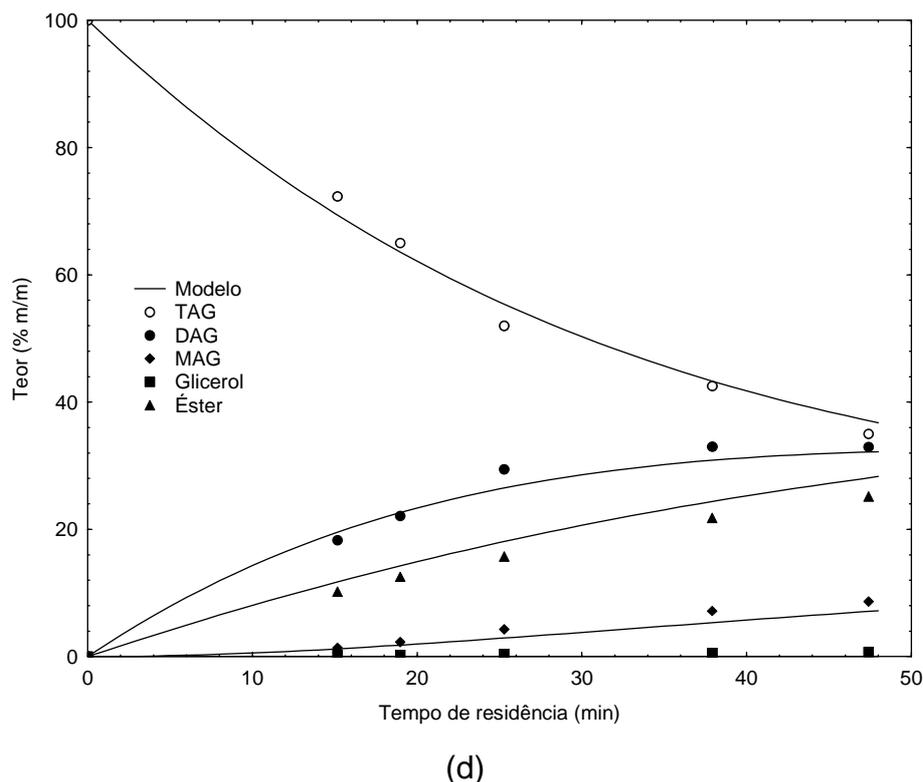
Capítulo 4. Resultados e Discussão



(b)



(c)



**Figura 4.9:** Efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de  $\text{CO}_2$ :substrato 0,10:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

De acordo com as Figuras 4.1, 4.4 a 4.9, os maiores teores em ésteres etílicos foram obtidas na pressão de 20 MPa, apresentando resultados similares aos obtidos por Kusdiana e Saka (2001 a, b e c), Demirbas (2002), Minami e Saka (2006), Silva *et al.* (2007), Silva (2009) e Silva *et al.* (2010) em reações em modo contínuo sem co-solvente, e Bertoldi *et al.* (2009), nas reações com adição de dióxido de carbono como co-solvente usando reator tubular. Pode-se observar pelas Figuras 4.1 (d) e 4.4 (d) que a 325 °C, 20 MPa, razão mássica de  $\text{CO}_2$ :substrato de 0,20:1 e tempo de residência de aproximadamente 38 minutos, foi obtido 72,9% em massa de ésteres na razão molar de óleo:etanol de 1:20, e 58,8% em massa de ésteres na razão molar de óleo:etanol de 1:40. Comparando estes resultados com os obtidos nas mesmas condições de operação, porém na pressão para 10 MPa, Figuras 4.5 (d) e 4.6 (d), verifica-se teores de ésteres na ordem de 42,8% e 40,3% (m/m) nas razões molares de óleo:etanol de 1:20 e 1:40, respectivamente. Considerando os

**Capítulo 4. Resultados e Discussão**

experimentos realizados a 325 °C, 20 MPa, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1 e tempo de residência de aproximadamente 38 minutos (Figura 4.2 (d) e 4.7 (d)), foram obtidos 52,1% e 61,2% (m/m) em ésteres para as razões molares de óleo:etanol de 1:20 e 1:40, respectivamente. No entanto, se a pressão é reduzida para 10 MPa (Figuras 4.8 (d) e 4.9 (d)), obteve-se 22,9% e 21,8% (m/m) em ésteres para as razões molares de óleo:etanol de 1:20 e 1:40, respectivamente.

Comparando-se às Figuras 4.1(a-d) e 4.5(a-d), as quais referem-se aos experimentos conduzidos na razão molar de óleo:etanol de 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1 nas pressões de 20 e 10 MPa, respectivamente, percebe-se que conforme se aumenta a temperatura é obtido maiores teores de ésteres etílicos, sendo que os verificados a 20 MPa são sempre maiores que a 10 MPa, mostrando que a pressão apresenta efeito positivo na conversão. Por exemplo, de acordo com a Figura 4.1(a-d), reportam-se teores de 24,3% (m/m), 38,8% (m/m), 67,5% (m/m) e 77,7% (m/m) em ésteres para as temperaturas de 250 °C a 325 °C, a 20 MPa e tempo de residência de 48 minutos, e 20,9% (m/m), 27,9% (m/m), 33,2% (m/m) e 44,9% (m/m) em ésteres para 10 MPa (Figura 4.5(a-d)). Considerando as mesmas condições experimentais, mas para a razão molar de óleo:etanol de 1:40 (Figuras 4.4(a-d) e 4.6(a-d)), observam-se teores na ordem de 27,0% (m/m), 32,5% (m/m), 60,2% (m/m) e 69,9% (m/m) em ésteres para 20 MPa, e teores de 22,3% (m/m), 23,7% (m/m), 33,5% (m/m) e 44,6% (m/m) em ésteres para 10 MPa.

Em temperaturas menores obtém-se menor teor em ésteres etílicos, porém o efeito da pressão permanece. Por exemplo, a 275 °C, razão molar de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, 20 MPa e tempos de residência de 25, 38 e 48 minutos reportam-se teores mássicos de ésteres na ordem de 8,7%, 14,3% e 21,5%, respectivamente (Figura 4.2 (b)). Comparando os resultados obtidos nas mesmas condições, porém a 10 MPa observam-se teores mássicos de ésteres etílicos de 5,4%, 8,9% e 13,7%, após 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente (Figura 4.8 (b)).

Além do efeito de pressão é possível verificar o efeito da razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato. Por exemplo, comparando os resultados apresentados nas Figuras 4.2 (b) e 4.8 (b) com aqueles reportados nas Figuras 4.1 (b) e 4.5 (b) a

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

275 °C, razão molar de 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0.20:1, tem-se teores mássicos de ésteres etílicos na ordem de 25,4%, 31,0% e 38,8% após 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente para a pressão de 20 MPa (Figura 4.1 (b)), enquanto que a 10 MPa os teores verificados foram 21,3%, 23,4% e 27,9% após 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente (Figura 4.5 (b)). Com isso, pode-se verificar que em ambas, a pressão e adição de co-solvente, apresentaram influência positiva na conversão de ésteres etílicos.

Bertoldi *et al.* (2009) estudando o efeito da pressão na transesterificação de óleo de soja e etanol supercrítico com adição de dióxido de carbono como co-solvente, observaram efeito positivo em 7,5 MPa a 20 MPa como razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1. Os autores reportaram rendimentos em ésteres de aproximadamente 43% e 54% para as reações conduzidas a 325 °C, em 10 MPa e 20 MPa respectivamente, razão molar de óleo:etanol de 1:20 e 110 minutos de reação, e 51% e 77%, respectivamente, para as reações conduzidas na razão molar de óleo:etanol de 1:40.

He *et al.* (2007) avaliaram o efeito da pressão na transesterificação supercrítica em modo contínuo de óleo de soja em metanol, obtendo efeito positivo para a faixa de 10 a 40 MPa. A pressão ótima apresentada pelos autores é de 35 MPa, no entanto, são reportadas conversões na ordem de 55 % e 60% em ésteres para as reações conduzidas a 20 MPa, respectivamente para as temperaturas de 300 °C e 320 °C em razão molar óleo:metanol de 1:40 e 25 minutos de reação.

De modo oposto, Wang *et al.* (2007) na transesterificação em batelada de óleo de canola em metanol sub e supercrítico apresentam que a pressão não acarreta influência no rendimento em ésteres na faixa de 5,7 MPa a 24 MPa. Bunyakiat *et al.* (2006) observaram em seu estudo que a pressão não afeta a conversão da reação transesterificação para a produção de ésteres metílicos em modo contínuo, do óleo de côco com metanol supercrítico, reportando rendimentos de 65,82% de ésteres metílicos para razão molar de óleo:metanol de 1:24, temperatura de 350 °C, pressão de 10 MPa e 67,84% a 19 MPa.

Silva (2009) investigando o efeito da pressão em reações de óleo de soja em etanol conduzidas em reator micro tubo sem a adição de co-solvente

**Capítulo 4. Resultados e Discussão**

obteve a 300 °C, razão molar de óleo:etanol de 1:20 e tempo de residência de 45 minutos, rendimentos na ordem de 52% e 29% de ésteres etílicos para as pressões de 20 MPa e 10 MPa, respectivamente. Comparando estes resultados com as Figura 4.1 (c) e 4.5 (c), nas mesmas condições descritas acima, 300 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, pressão de 20 MPa e 10 MPa, tempo de residência de aproximadamente 48 minutos, porém com adição de co-solvente na razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 obteve-se um teor de 67,5% (m/m) e 33,2% (m/m) em ésteres etílicos. Estes resultados indicam que a adição de co-solvente e o aumento da pressão, nas reações de transesterificação supercrítica conduzidas em reator de micro tubo possuem efeito positivo sobre o rendimento de ésteres etílicos.

Comparando a cinética de produção de MAG, DAG, TAG e glicerol na temperatura de 325 °C, razão molar de óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1, pressão de 20 MPa (Figura 4.1 (d)) e 10 MPa (Figura 4.5 (d)) fica evidente o efeito da pressão sobre o teor de ésteres etílicos de ácidos graxos reação supercrítica de óleos vegetais. A taxa de reação do TAG é mais lenta na pressão de 10 MPa, influenciando diretamente na formação dos produtos intermediários (DAG e MAG), glicerol e ésteres etílicos,. Por exemplo, após 48 minutos de reação na pressão de 20 MPa (Figura 4.1 (d)), são observados teores mássicos de TAG, DAG e MAG na ordem de 2,0%, 13,1% e 10,5%, respectivamente, implicando em altos teores de glicerol (5,4%) e ésteres (77,7%). Para a pressão de 10 MPa (Figura 4.5 (d)) são observados teores mássicos de TAG, DAG e MAG na ordem de 27,0%, 22,4% e 8,3%, respectivamente, implicando em baixos teores de glicerol (1,0%) e ésteres (44,9%). Desta maneira verifica-se claramente o efeito da pressão sobre o sistema reacional.

Considerando a cinética de TAG para a razão molar de óleo:etanol de 1:40, 325 °C e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 são reportados teores mássicos na ordem de 25,5%, 11,0% e 3,5% para os tempos de 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente para a pressão de 20 MPa (Figura 4.4 (d)), enquanto que a 10 MPa são reportados teores de TAGs na ordem de 36,0%, 25,2% e 20,2% para os tempos de 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente (Figuras 4.6 (d)). Considerando as mesmas condições experimentais, porém para a razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1 são

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

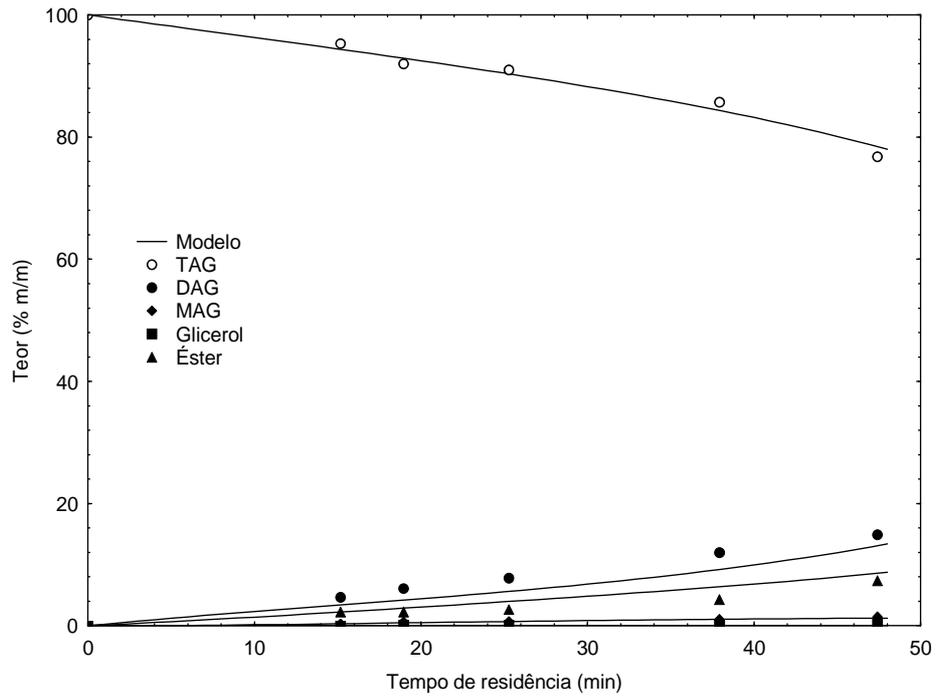
reportados teores de TAGs de 25,7%, 10,0% e 4,0% para os tempos de 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente para a pressão de 20 MPa (Figura 4.7 (d)), enquanto que a 10 MPa são reportados teores de TAGs na ordem de 52,0%, 42,5% e 35,0% para os tempos de 25, 38 e 48 minutos de reação, respectivamente (Figura 4.9 (d)). Estes resultados evidenciam que a pressão influencia positivamente a reação de conversão de TAG para ésteres etílicos.

#### 4.4 EFEITO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO:ETANOL

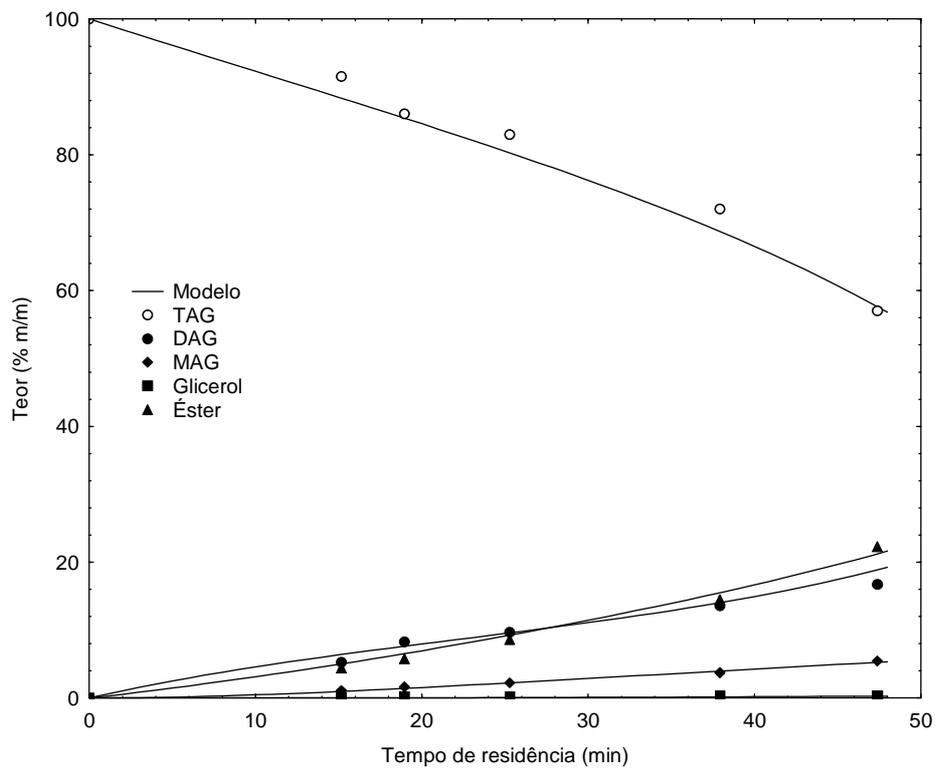
A razão molar óleo:álcool é uma importante variável que influencia na conversão em ésteres de ácidos graxos. A estequiometria da reação requer uma razão óleo:álcool de 1:3 para a produção de 3 moles de éster de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. No entanto a reação de transesterificação pode ser favorecida pelo deslocamento de seu equilíbrio em direção a formação dos ésteres, pelo aumento da razão molar de álcool para o óleo. O alcance de bons rendimentos em ésteres pelo método supercrítico requer alta razão molar álcool:óleo. A razão molar óleo:álcool apresenta efeito significativo na conversão em ésteres metílicos em reações não catalíticas, que ocorre devido ao contato entre o metanol e os triglicerídeos (Kusdiana e Saka, 2001b; Balat e Balat, 2010; Demirbas, 2009b; Leung *et al.* 2010).

A fim de avaliar o efeito da razão molar óleo:etanol de 1:20 e 1:40, as reações foram conduzidas na faixa de temperatura compreendida entre 250 °C e 325 °C, para as pressões de 20 MPa e 10 MPa e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 e 0,05:1, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.1, 4.3, 4.4, 4.10 – 4.12.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

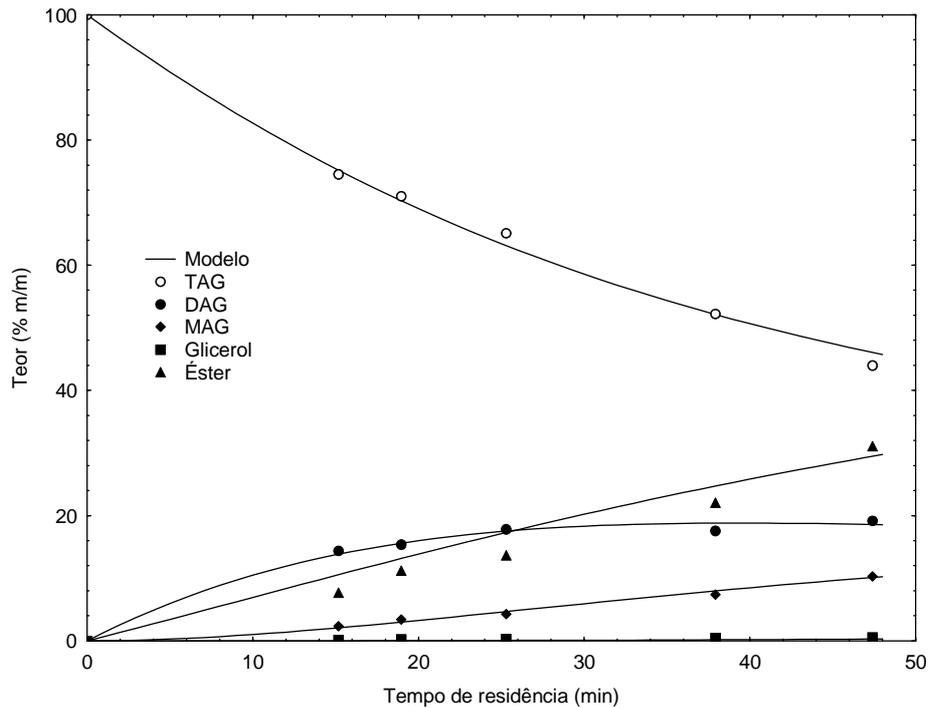


(a)

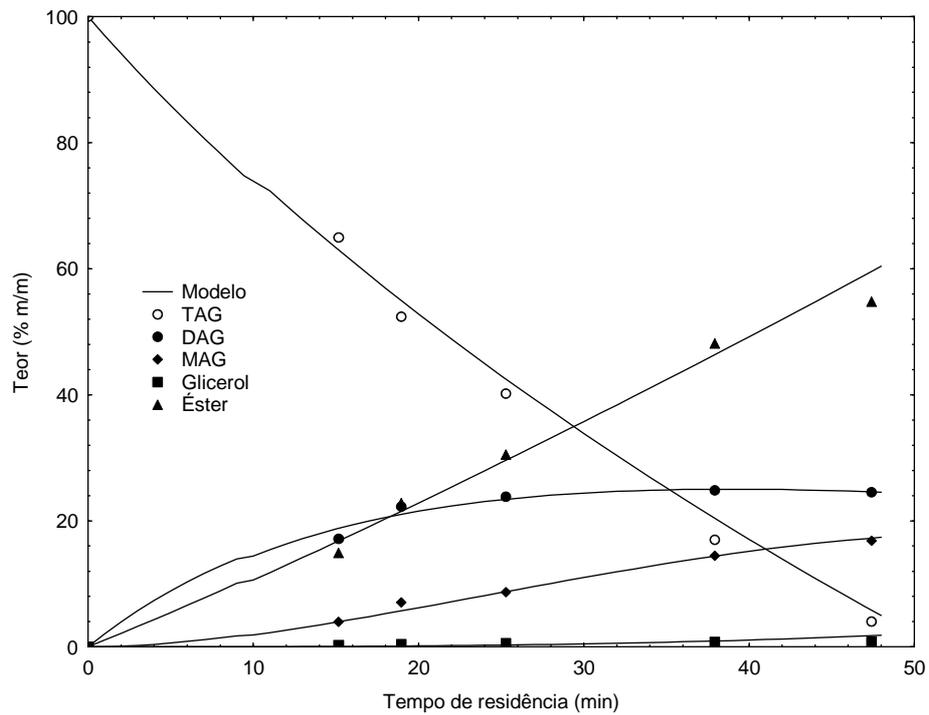


(b)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



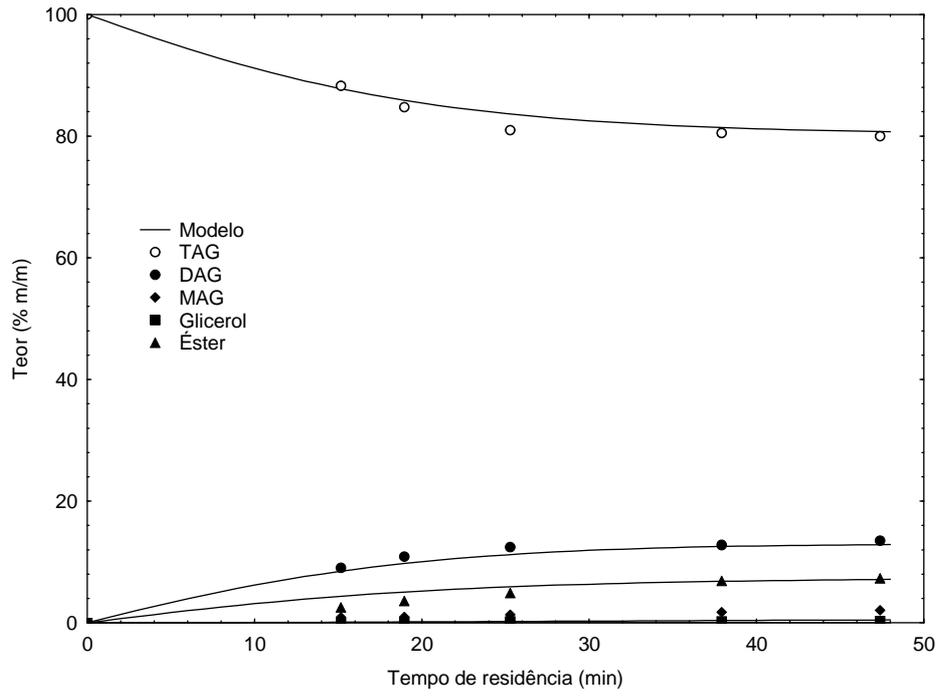
(c)



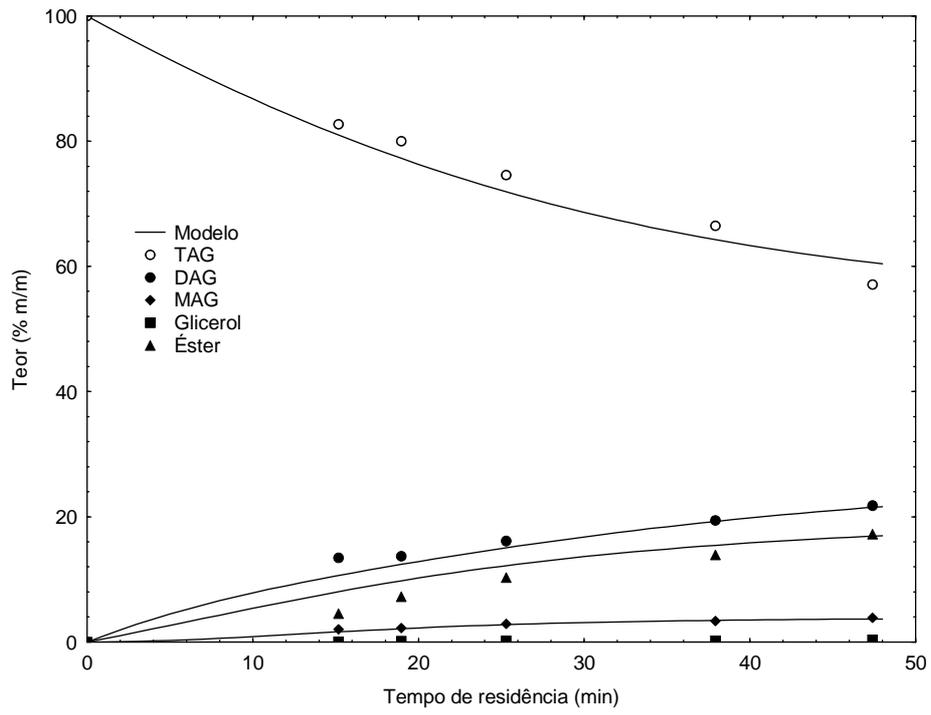
(d)

**Figura 4.10:** Efeito da razão molar óleo:etanol sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

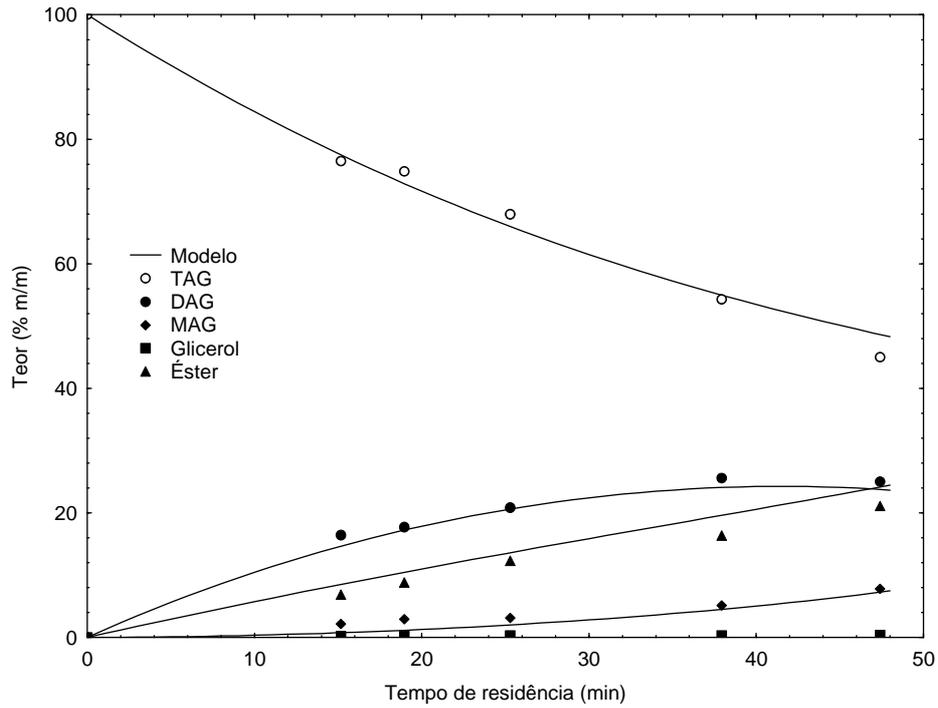


(a)

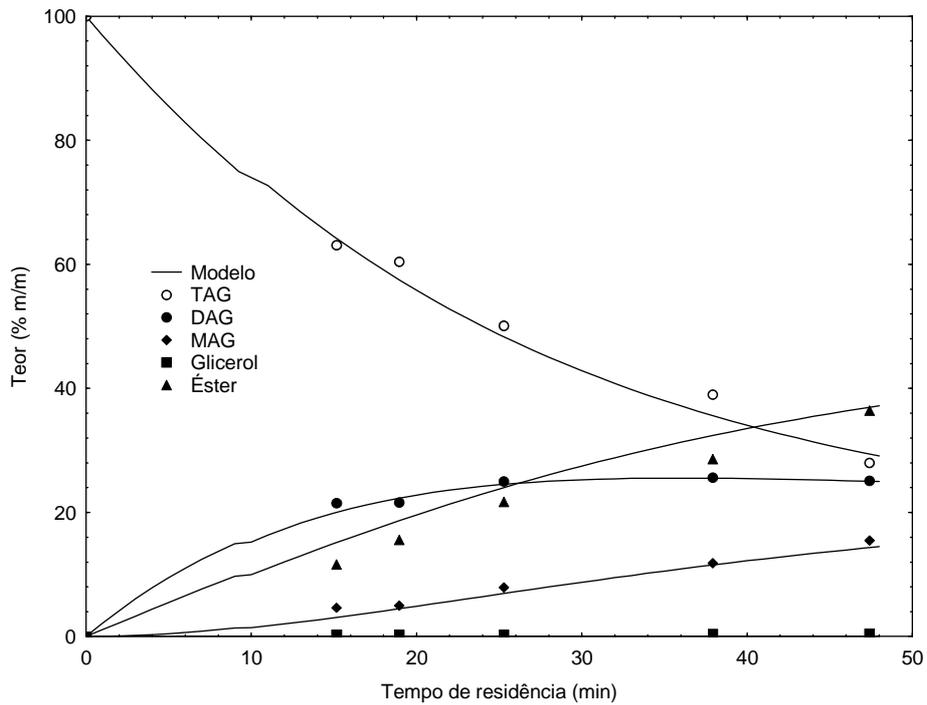


(b)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



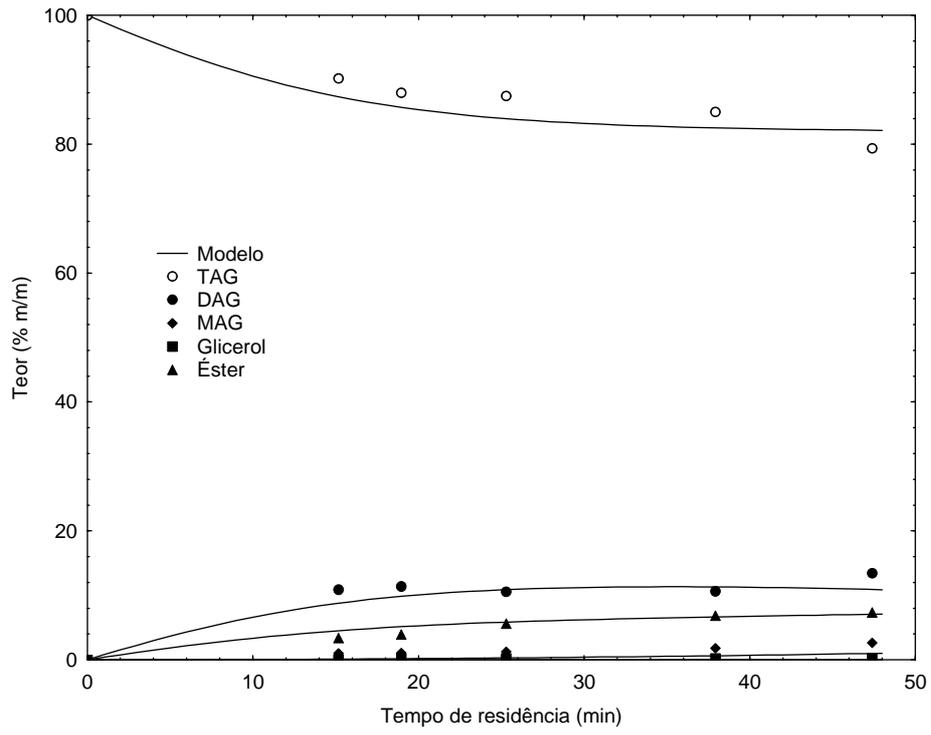
(c)



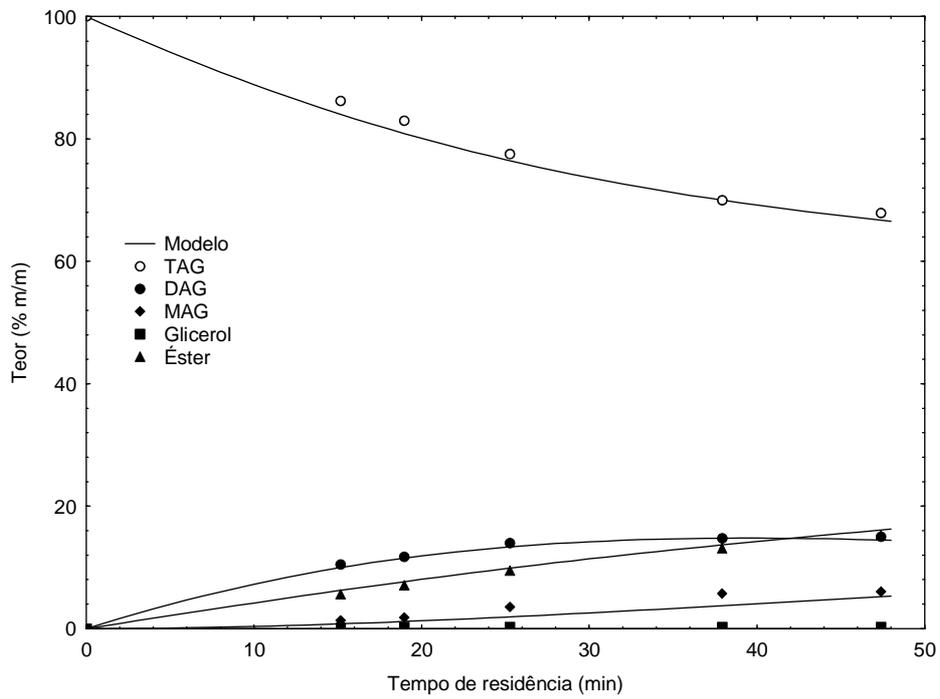
(d)

**Figura 4.11:** Efeito da razão molar óleo:etanol sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

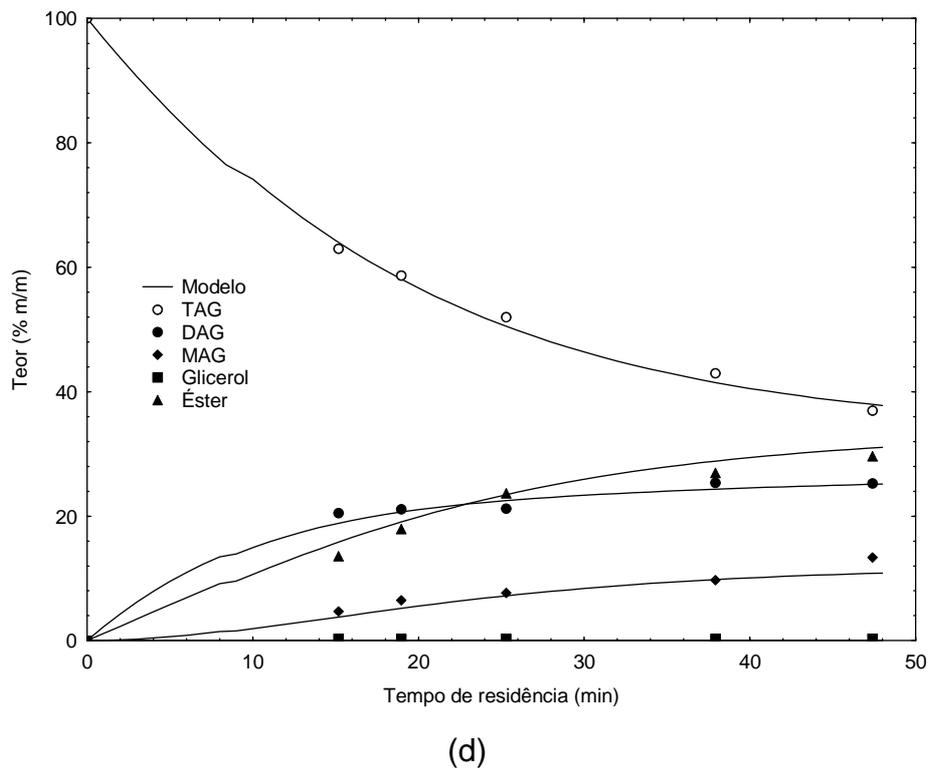
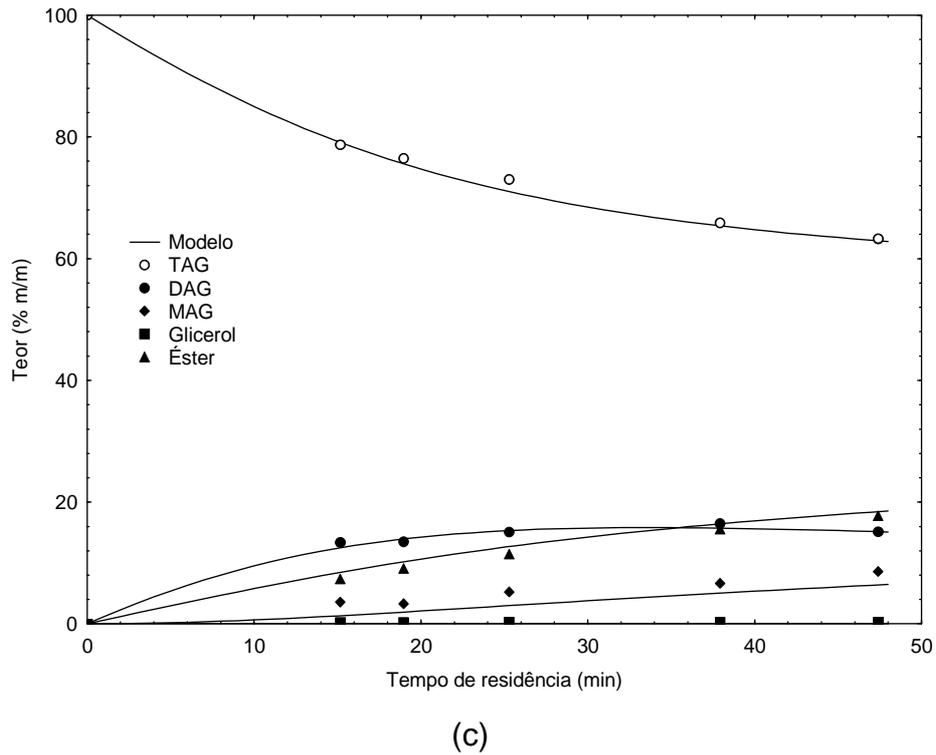


(a)



(b)

Capítulo 4. Resultados e Discussão



**Figura 4.12:** Efeito da razão molar óleo:etanol sobre o teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 1, a pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1. a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C e d) 325 °C.

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

Na temperatura de 300 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 para os tempos de residência de 19, 25, 38 e 48 minutos, observam-se teores mássicos de ésteres etílicos na ordem de 30,1, 40,0, 55,5 e 67,5%, respectivamente (Figura 4.1 (c)). Nas mesmas condições, porém para a razão molar de 1:40 são reportados teores mássicos na ordem de 27,7, 36,0, 53,7 e 60,2% para os tempos de residência de 19, 25, 38 e 48 minutos, respectivamente (Figura 4.4 (c)). A partir dos resultados apresentados fica evidente que o aumento da razão molar óleo:etanol influencia negativamente no teor de ésteres etílicos.

Para razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, 300 °C, 20 MPa, razão molar de óleo:etanol de 1:20 (Figura 4.3 (c)) foi obtido teor mássico de ésteres etílicos de 35,5% após 48 minutos de reação, enquanto que na razão molar óleo:etanol de 1:40 foi obtido teor de 31,1% (Figura 4.10 (c)). Com isso, pode-se visualizar que a razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato também apresenta efeito sobre o teor de ésteres etílicos, sendo que menores razões levam a baixos teores.

Pode-se visualizar nas Figuras 4.11 e 4.12, cujos experimentos foram conduzidos a 325 °C, 10 MPa, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1, que o teor de ésteres etílicos foi de 36,4% após 48 minutos de reação para a razão molar óleo:etanol de 1:20 (Figura 4.11(d)), e de 29,6% para a razão molar de óleo:etanol 1:40 (Figura 4.12 (d)). Considerando a temperatura de 300 °C, 10 MPa, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1 foi verificado teor de 21,1% após 48 minutos de reação para razão molar de 1:20 (Figura 4.11(c)), e 17,7% para razão molar de 1:40 (Figura 4.12 (c)). Como pode ser visto a partir dos resultados, o aumento da temperatura, bem como a pressão do sistema, leva a um aumento no teor de ésteres.

Kusdiana e Saka (2001b) e Demirbas (2002) avaliaram a influência da razão molar óleo:metanol na transesterificação não catalítica em modo batelada e obtiveram os bons resultados em termos de conversão em ésteres metílicos para a condição de 1:42 óleo:metanol. Um excesso de álcool é usado na produção de biodiesel para garantir que os óleos ou gorduras sejam totalmente convertidos em ésteres e uma maior taxa de triglicérides e álcool pode resultar em uma maior conversão de ésteres em menor tempo. Porém aumentando ainda mais a quantidade de álcool além da proporção ideal vai

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

augmentar o custo para a recuperação do álcool, além disso, a razão molar está associada com o tipo de catalisador utilizado, na maioria dos estudos a relação molar óleo:álcool é 1:6 com o uso de catalisador alcalino. Quando a concentração de ácidos graxos livres é levada, como é o caso dos óleos de cozinha, uma relação molar de 1:15 é necessária quando se utiliza a transesterificação por catalise ácida (Leung *et al.*, 2010).

O efeito da razão molar óleo:álcool foi estudado por Varma e Madras (2006) para a transesterificação de óleo de mamona em batelada utilizando etanol supercrítico nos intervalos de temperatura de 250 a 350 °C e pressão de 20 MPa. Com o aumento da razão molar de etanol para óleo os autores relatam o acréscimo na conversão da reação na faixa de 1:10 a 1:40. O efeito da razão molar óleo:álcool também é apresentado por Hawash *et al.* (2008), sendo apresentado pelos autores que o rendimento da reação não se difere quando da utilização de razões molares de 1:20 e 1:40.

He *et al.* (2007) ao avaliarem o efeito da razão molar na transesterificação contínua de óleo de soja em metanol supercrítico constataram que a 300 °C e 32 MPa, a razão molar apresenta efeito positivo na conversão da reação para a faixa de 1:6 à 1:40 considerada. Nestas condições a razão molar óleo:metanol de 1:20 e 1:40 apresentaram conversões na ordem de 64% e 70 % em ésteres metílicos de ácidos graxos. Wang *et al.* (2008) obtiveram na reação de alcoólise de óleo de soja em metanol em razão molar óleo:metanol de 1:20, 15 MPa e 350 °C, conversões na ordem de 60% em ésteres, já para razão molar de 1:40 os autores relatam 80 % de conversão do óleo de soja em seus respectivos ésteres metílicos.

Silva (2009), investigando o efeito da razão molar óleo:etanol na produção contínua de biodiesel por transesterificação não catalítica de óleo de soja, reportou 58% de conversão em ésteres para razão molar 1:20 e 68% para razão molar de óleo:etanol de 1:40, na temperatura de 325 °C e pressão de 15 MPa, em ambas as condições estudadas a razão molar óleo:etanol apresentou efeito positivo sobre o rendimento da reação.

Demirbas (2009b) investigou a transesterificação catalítica de óleo vegetais em álcool em condições supercríticas, na razão molar de óleo:álcool 1:6 – 1:40. Balat (2008) investigou a reação de transesterificação do óleo de semente de girassol em etanol supercrítico, para as razões molares de

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

óleo:etanol 1:1, 1:3, 1:9, 1:20, e 1:40. E ambos observaram que razões molares maiores causam influência favorável sobre a conversão em ésteres. Baixas razões molares requerem um longo tempo para a reação completa. A razão molar ótima dependem do tipo e qualidade do óleo vegetal usado (Balat e Balat, 2010).

Com relação ao consumo de TAGs, pode-se perceber que o mesmo aumenta com o tempo de reação e com a temperatura. Por exemplo, em 10 MPa, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1 e razão molar óleo:etanol de 1:20 são observados teores mássicos de TAG na ordem de 80,0%, 57,1%, 45,0%, e 28,0% para as temperaturas de 250, 275, 300 e 325°C, respectivamente (Figura 4.11). Para a razão molar de 1:40, observam-se teores na ordem de 79,4%, 67,9%, 63,0% e 37,0% para as temperaturas de 250, 275, 300 e 325°C, respectivamente (Figura 4.12). Em 20 MPa, 325 °C, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1, razão molar de óleo:etanol de 1:20 e tempo de residência de 38 e 48 minutos, observam-se teores de TAG na ordem de 5,0% e 2,0% (m/m), (Figura 4.1 (d)), enquanto que para razão molar 1:40 é verificado um teor de e 11,0% e 3,5% (m/m) (Figura 4.4 (d)).

Em relação à formação e consumo de DAG e MAG reporta-se em 20 MPa, 275°C, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, razão molar de óleo:etanol 1:20 e 48 minutos de reação teores mássicos na ordem 20,6% e 6,7%, respectivamente (Figura 4.3 (b)) e para a razão molar óleo:etanol de 1:40 reporta-se teores de 16,7 e 5,4% para DAG e MAG, respectivamente (Figura 4.10 (b)). A formação e consumo dos DAGs e MAGs seguem uma seqüência lógica uma vez que os DAGs são formados pela reação dos TAGs e consumidos para formação de MAGs, sendo que os mesmos reagem para produção de glicerol, lembrando que em ambas as etapas citadas ocorre também a formação dos ésteres.

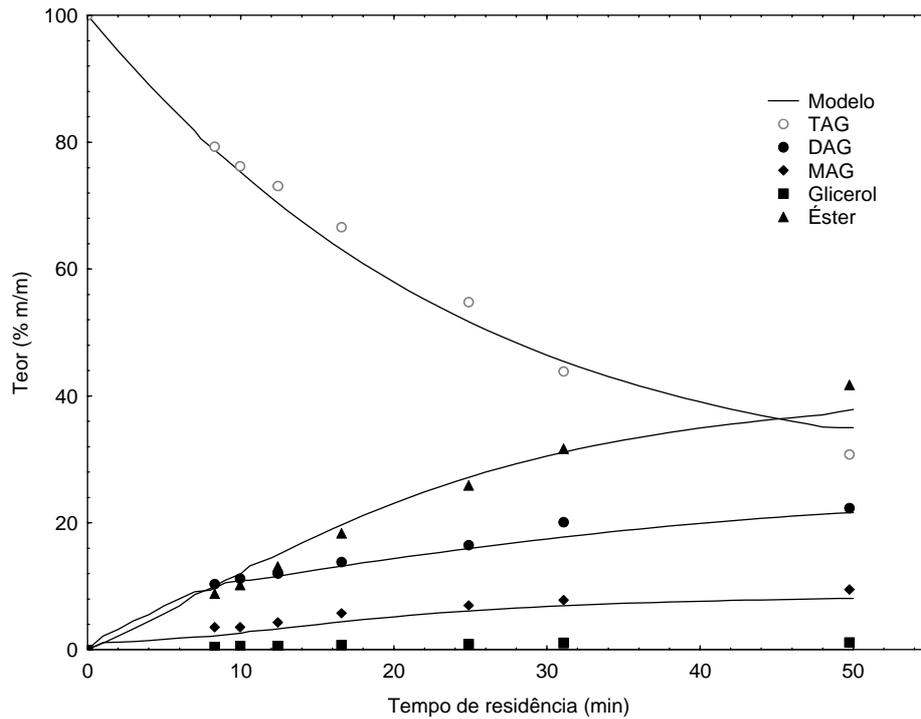
A partir dos resultados obtidos para o sistema investigado dentro do intervalo de estudo das variáveis, a razão molar óleo:etanol de 1:20 apresenta-se como a condição mais adequada para condução da reação para produção de biodiesel contínua não catalítica usando dióxido de carbono como co-solvente, com uma redução considerável na quantidade de álcool utilizado no processo.

#### 4.5 EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATOR MICRO TUBO

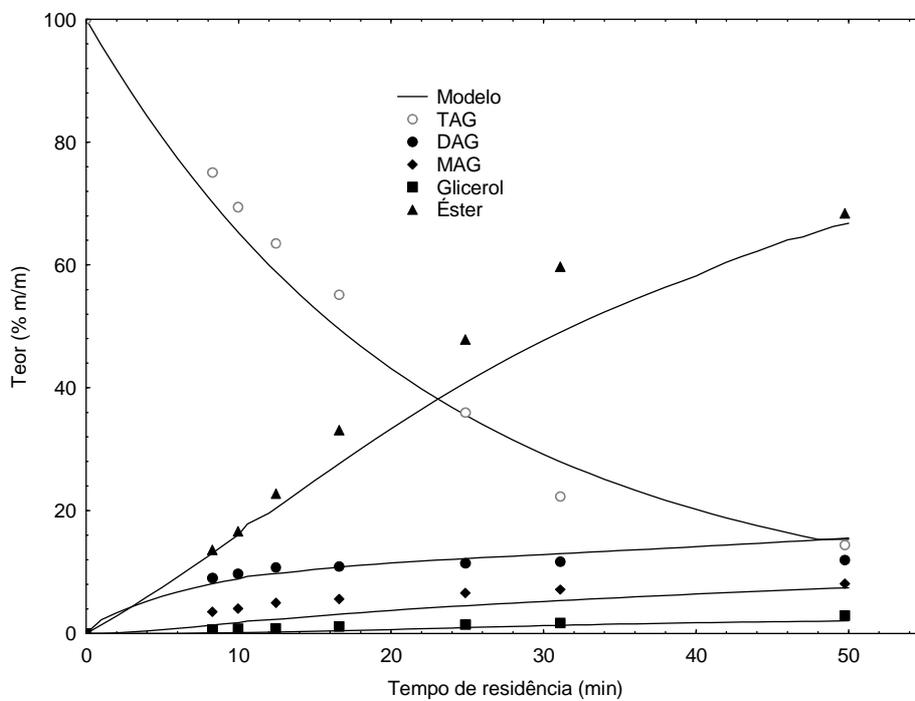
Sun *et al.* (2008) salientam que uma das características da utilização de micro reatores é o alcance de melhores conversões em menores tempos de reação, o que é observado experimentalmente pelos autores na alcoólise alcalina a baixa pressão, devido ao aumento da transferência de massa pelo menor diâmetro interno do reator, uma vez que aumenta a intensidade de contato entre os substratos utilizados na reação.

Com base nos resultados apresentados acima, foram selecionadas as condições que reportaram os melhores rendimentos e foram testadas em reator tubular de micro tubo construído com tubo de 1/16 in de diâmetro externo, diâmetro interno de 0,5715 mm e volume de 24,88 mL com o objetivo de avaliar o efeito de transferência de massa na transesterificação não catalítica utilizando etanol supercrítico e CO<sub>2</sub> como co-solvente. Os experimentos foram realizados a temperatura de 325°C, razão molar de óleo:etanol de 1:20, pressões de 10 e 20 MPa e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato na faixa compreendida entre 0,05:1 a 0,20:1, conforme apresentado nas Figuras 4.13 a 4.18.

Capítulo 4. Resultados e Discussão



**Figura 4.13:** Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1.



**Figura 4.14:** Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 20 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,05:1.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

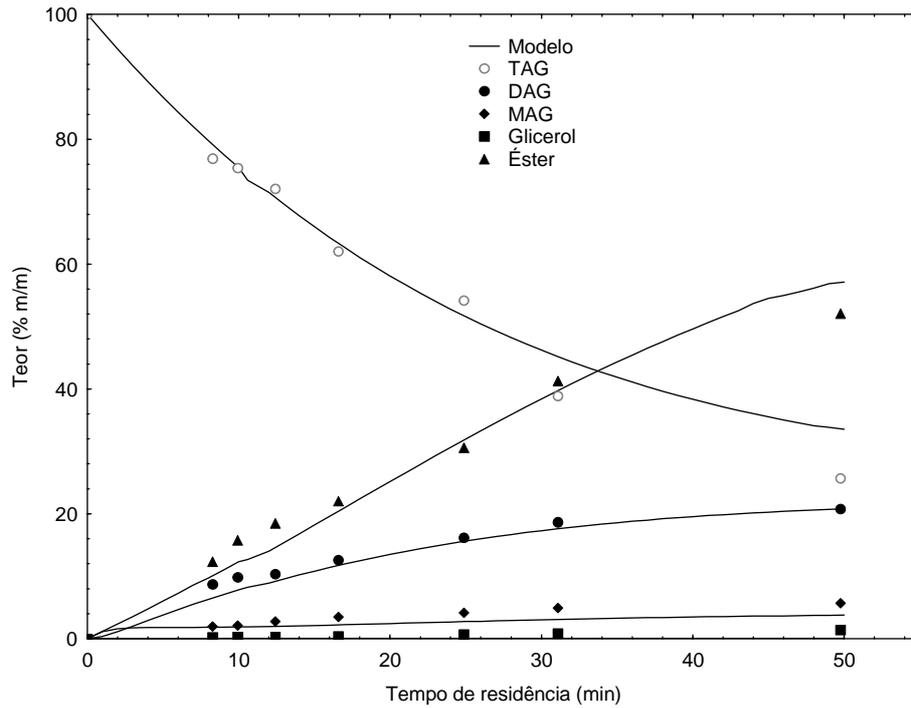


Figura 4.15: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1.

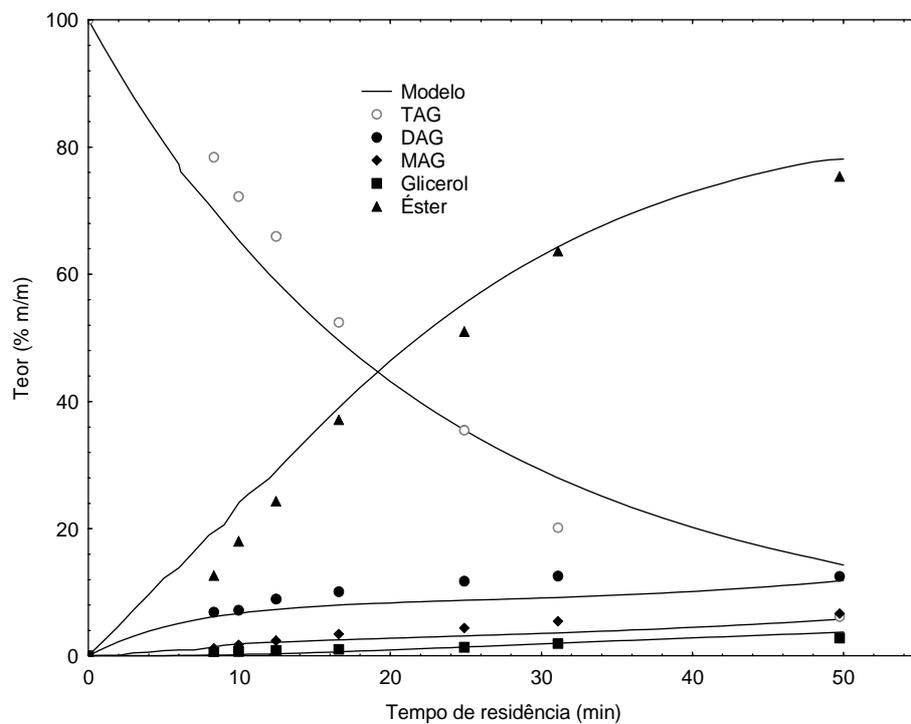
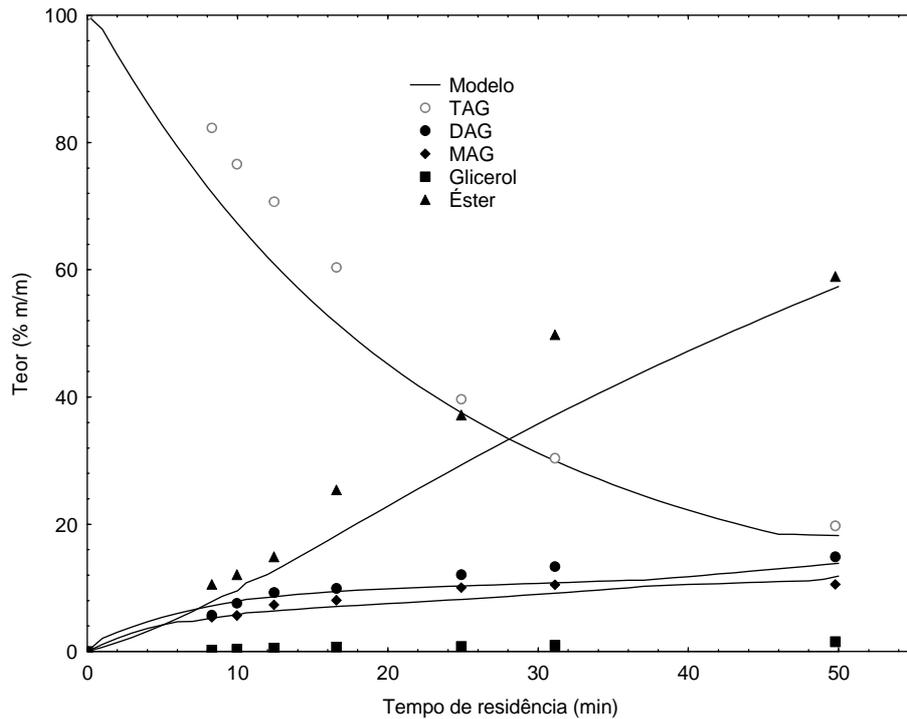
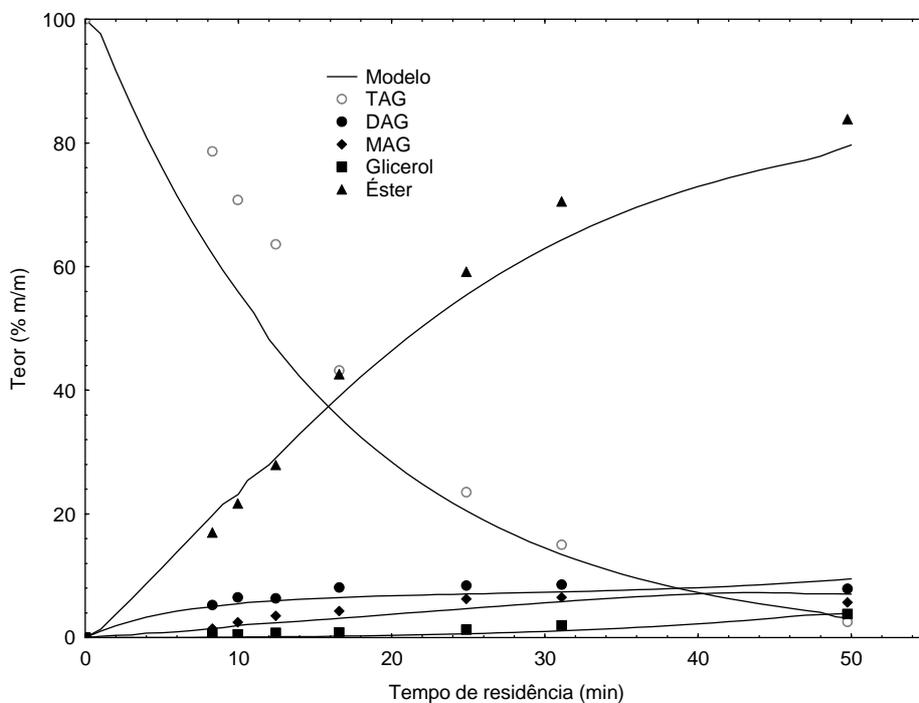


Figura 4.16: Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 20 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1.

Capítulo 4. Resultados e Discussão



**Figura 4.17:** Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1.



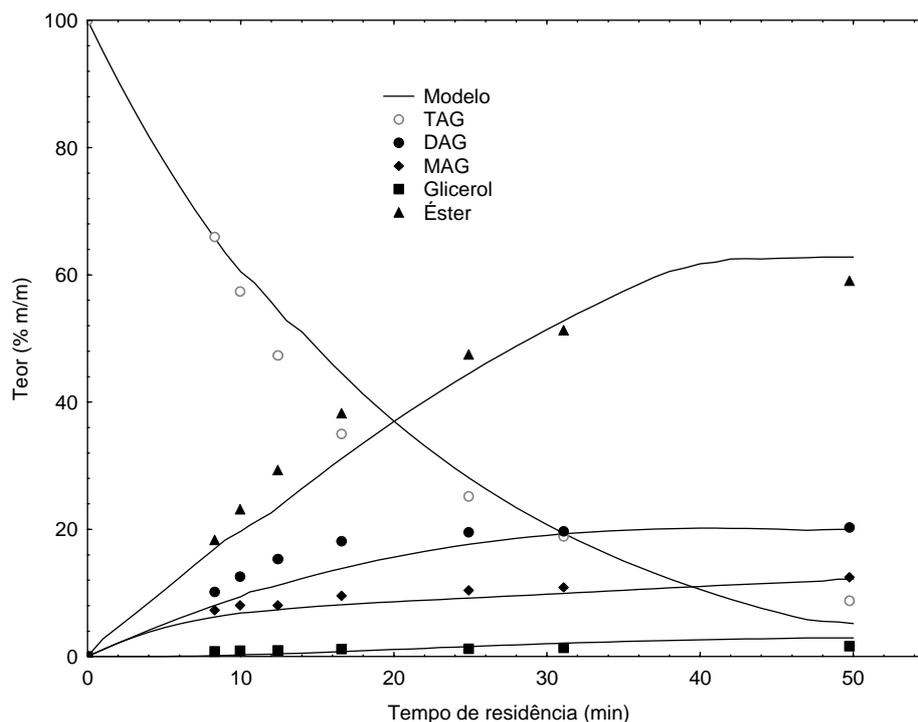
**Figura 4.18:** Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 20 MPa, 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1.

#### **Capítulo 4. Resultados e Discussão**

Através das Figuras 4.14, 4.16 e 4.18, observa-se que a transferência de massa no sistema reacional apresenta influência sobre o teor de ésteres. Para o tempo de residência de 50 minutos, razão molar óleo:etanol de 1:20, 20 MPa são reportados teores na ordem de 68,4, 75,4 e 83,9% para as razões mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, 0,1:1 e 0,20:1, respectivamente (Figuras 4.14, 4.16 e 4.18). Considerando as mesmas condições, porém na pressão de 10 MPa observam-se teores de 41,8, 52,1 e 59,0% para as razões mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, 0,1:1 e 0,20:1, respectivamente (Figuras 4.13, 4.15 e 4.17). Desta forma pode-se evidenciar o efeito que a pressão e a adição de co-solvente exercem sobre a reação, uma vez que a 20 MPa e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 foram obtidos os melhores resultados.

Comparando os resultados apresentados acima para a pressão de 20 MPa com os obtidos através do reator micro tubo de 0,7757 mm de diâmetro interno e volume de 37,92 mL, verifica-se um aumento no teor de ésteres etílicos, pois nas mesmas condições experimentais foram reportados teores mássicos de ésteres etílicos na ordem de 59,9%, 60,0% e 77,7% para as razões mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, 0,1:1 e 0,20:1, respectivamente (Figuras 4.3 (d), 4.2 (d) e 4.1 (d)), e para 10 MPa foram reportados teores de 36,4, 28,6 e 45,0 % para as razões mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, 0,1:1 e 0,20:1, respectivamente (Figuras 4.11 (d), 4.8 (d) e 4.5 (d)).

Na Figura 4.19 é apresentada o teor em massa de ésteres etílicos bem como o teor em massa de TAG, DAG, MAG e glicerol a 350 °C, pressão de 10 MPa, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1 e razão molar de óleo etanol 1:20.



**Figura 4.19:** Teor de ésteres etílicos, TAG, DAG, MAG, e glicerol em reator micro tubo 2, a 10 MPa, 350 °C, razão molar óleo:etanol 1:20 e razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1.

De acordo com a Figura 4.19, em um tempo de residência de aproximadamente 31 minutos e 50 minutos reportam-se 51,28% e 59,12% em massa de ésteres etílicos, para as mesmas condições experimentais, porém diminuindo a temperatura para 325 °C é reportado 41,3% e 52,1% em massa de ésteres etílicos de acordo com a Figura 4.15, demonstrando desta forma o efeito da temperatura sobre a reação.

Na literatura especializada não são encontrados relatos da utilização de micro reatores ou reatores de micro tubo para condução da transesterificação em condições supercríticas de óleos vegetais (Silva, 2009 e Silva *et al.*, 2010).

Sun *et al.* (2008) utilizaram reatores com 0,25 e 0,53 mm de diâmetro interno, já Guan *et al.* (2009) utilizaram reatores com diferentes diâmetros internos: 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mm, denominando os mesmos de reator de micro tubo.

Sun *et al.* (2008) citado por Silva *et al.* (2010), reportam que a reação de transesterificação alcalina em micro reator capilar, altos rendimentos em

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

ésteres podem ser obtidos com baixo tempo de reação, como consequência da menor dimensão do reator o que intensifica a transferência de massa.

Guan *et al.* (2009) conduzindo as reações em reatores denominados de reatores de micro tubo a baixa pressão mostram a forte influência do diâmetro do reator sobre a conversão da reação de transesterificação alcalina de óleos vegetais, obtendo melhores rendimentos em ésteres com o reator micro tubo de 0,40 mm em relação aos resultados obtidos com o reator de 1,0 mm de diâmetro interno.

Em relação aos produtos intermediários da reação TAG, DAG, MAG e glicerol observa-se que a 20 MPa a cinética da reação é mais rápida para a produção e consumo dos mesmos. Conforme as Figuras 4.14, 4.16 e 4.18, em um tempo de residência de 50 minutos aproximadamente, reportam-se 14,4%, 6,2% e 2,5% em massa de triglicerídeos para as razões mássicas de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05 a 0,20:1. A 10 MPa e a mesma adição de co-solvente reportam-se 30,8%, 25,7% e 19,8% em massa de triglicerídeos (Figuras 4.13, 4.15 e 4.17).

#### 4.6 MODELAGEM CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

As Figuras 4.1 a 4.19 fornecem uma comparação entre os valores experimentais e os calculados em termos de teor de TAG, DAG, MAG, glicerol e ésteres etílicos de ácidos graxos. A linha nas figuras representa o modelo cinético proposto neste trabalho, e como pode ser visto o modelo representa de maneira satisfatória os dados experimentais, mesmo tendo em vista que a abordagem adotada neste trabalho é de fato uma visão simplificada da reação de transesterificação, uma vez que um modelo (real) mecanicista não foi considerado. Por exemplo, de acordo com as Figuras 4.1 (a), 4.2 (a) e 4.3 (a), para as razões mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1 a 0,05:1, 250 °C e 20 MPa de pressão, obteve-se experimentalmente teores na ordem de 17,1% (m/m), 4,0% (m/m) e 2,9% (m/m) de ésteres etílicos em 25 minutos de reação, sendo que o modelo reporta para essas mesmas condições 17,9% (m/m), 4,8% (m/m) e 3,3% (m/m) de ésteres etílicos. Em relação aos TAGs, de acordo com a Figura 4.2 (a-d) o teor de TAG experimental é de 90,6% (m/m) em 250 °C, 73,1% (m/m) em 275 °C, 40,8% (m/m) em 300 °C e 23,9% (m/m) em 325 °C, para

#### Capítulo 4. Resultados e Discussão

razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1 já o modelo reporta para esta mesma condição nas temperaturas de 250 °C a 325 °C teores de 88,7% (m/m), 73,3% (m/m), 42,8% (m/m) e 24,8% (m/m), desta forma pode-se verificar claramente o ajuste satisfatório entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo.

Ao compararmos os dois reatores utilizados, verifica-se que os dados do modelo se adequaram mais aos resultados experimentais obtidos no reator micro tubo 1, e no reator micro tubo 2 de maneira geral, os dados de DAG e MAG foram os que se ajustaram um pouco melhor para todas as condições estudadas, conforme as Figuras 4.13 a 4.19.

Com relação à literatura, a modelagem cinética de produção de biodiesel em condições sub e supercríticas está baseada no balanço de massa, considerando as reações como sendo de primeira ordem e em modo batelada conforme Kusdiana e Saka (2001b), Madras *et al.* (2004), Varma e Madras (2006), Rathore e Madras (2007), He *et al.* (2007), Wang e Yang (2007) e Moquim e Temelli (2008). Embora o modelo cinético proposto neste estudo foi uma visão simplificada do processo, esta é a primeira tentativa de modelar a produção contínua de ésteres de ácidos graxos supercrítico. De fato, uma inspeção no campo da literatura permite verificar que há falta de fundamentos baseado em modelos cinéticos que certamente requerem precisão e uma mais completa informação experimental sobre os componentes envolvidos na reação de transesterificação, pelo menos no tempo de percurso de MAG, DAG, TAG e teor de ésteres etílicos de ácidos graxos ao longo do reator de micro tubo.

#### 4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste capítulo visaram avaliar a influência das variáveis de processo, tais como razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato, razão molar óleo:etanol, temperatura, pressão, tempo de residência e o desenvolvimento de uma modelagem cinética da transesterificação contínua e não catalítica de óleo de soja em etanol supercrítico utilizando CO<sub>2</sub> como co-solvente em reator de micro tubo.

**Capítulo 4. Resultados e Discussão**

Com base nos resultados apresentados verificou-se que os melhores resultados em termos de teor mássico de ésteres etílicos para o sistema proposto, dentro da faixa de estudo das variáveis, foram obtidos em temperaturas acima do ponto crítico de etanol, pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:20 e utilizando razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1.

O modelo de primeira ordem proposto em relação ao teor mássico de ésteres etílicos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, e glicerol representou bem os dados experimentais.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a produção de ésteres de ácidos graxos pela transesterificação contínua e não catalítica de óleo de soja em reator micro tubo com adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente, avaliando-se a influência da razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato, temperatura, pressão, tempo de residência e razão molar óleo:etanol.

Em relação ao aparato experimental desenvolvido para condução das reações em modo contínuo com adição de co-solvente, testes preliminares demonstraram a estabilidade do sistema em longos tempos de operação.

Com base nos objetivos propostos conclui-se que:

- O rendimento em ésteres etílicos diminuiu com a adição de baixas concentrações de CO<sub>2</sub> no sistema reacional.
- Com o acréscimo da temperatura de reação, aumenta-se a taxa de reação dos componentes do meio reacional e o rendimento em ésteres, obtendo-se um teor mássico de ésteres etílicos de 77,7% para o reator com 0,7747 mm de diâmetro interno e 83,9% para o reator de 0,5715 mm na temperatura de 325 °C, pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:20 e razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1.
- O uso de co-solvente não diminuiu a pressão necessária para obtenção de melhores rendimentos em ésteres, uma vez que os melhores resultados foram obtidos na pressão de 20 MPa. A cinética das reações intermediárias é extremamente lenta na pressão de 10 MPa.
- Para as razões molares estudadas houve diferença em relação ao rendimento de ésteres etílicos, sendo que os melhores resultados foram obtidos com a razão molar de 1:20, demonstrando que com a adição de co-solvente é possível obter bons resultados com uma menor quantidade de álcool.
- Em relação a transferência de massa no meio reacional, foram obtidas teores superiores para o reator de micro tubo de 0,5715 mm de

## Capítulo 5. Conclusões e Sugestões

diâmetro interno quando comparadas ao reator micro tubo de 0,7747 mm de diâmetro interno. No reator micro tubo de 0,5715 mm de diâmetro interno os melhores resultados também foram obtidos com as maiores razões mássicas de co-solvente:substrato em especial a 0,20:1, demonstrando assim a influência da adição do co-solvente.

- O modelo de primeira ordem proposto representou bem os dados experimentais.

Em relação à metodologia utilizada para a produção de biodiesel, pôde-se constatar como vantagens o baixo tempo de reação requerido para que conversões satisfatórias sejam alcançadas, a simplicidade das etapas de separação e purificação dos produtos da reação e o emprego de técnica que não faz uso de catalisador.

### 5.2. SUGESTÕES

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, foram definidas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- 1) Emprego de outros co-solventes (propano, n-butano) na reação em modo contínuo de produção de biodiesel;
- 2) Obtenção da cinética reacional e modelagem matemática da mesma;
- 3) Emprego de matérias prima de menor custo como substrato (óleos degomados, óleo de pinhão manso, gordura de frango, entre outros);
- 4) Estudo da transesterificação de óleos vegetais utilizando o processo contínuo com e sem o emprego de catalisadores heterogêneos;
- 5) Emprego de processos combinados tais como, sistema de reatores em série e utilização de reciclo.

## 6. REFERÊNCIAS

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGHE, V. P.; AERTSA, R.; MUYSA, B. **Jatropha bio-diesel production and use.** Biomass and Bioenergy, v. 32, pp. 1063-1084, 2008.

AIMARETTI, N.; MANUALE, D. L.; MAZZIERI, V. M.; VERA, C. R.; YORI, C. **Batch Study of Glycerol Decomposition in One-Stage Supercritical Production of Biodiesel.** Energy & Fuel, v. 23, pp. 1076-1080, 2009.

AKGUN, N.; IYSCAN E. **Effects of process variables for biodiesel production by transesterification.** Eur. J. Lipid Sci. Technol., v. 109, pp. 486-492, 2007.

ALTIN, R.; ÇETINKAYA S.; YUCESU H. S. **The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines.** Energy Conversion and Management, v. 42, pp. 529-538, 2001.

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, F.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. **Catalytic production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow.** Biomass e Bioenergy, v. 18, pp. 515-527, 2000.

ANP: **Agência Nacional de Petróleo.** www.anp.gov.br. Acessado em julho de 2010.

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

ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PEREZ, C.; RAMIREZ, A. I. **Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification.** Bioresource Technology. v. 83, pp. 111-114. 2002.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C.A. **Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids.** Catalysis Today, v. 133, pp. 548-554, 2008.

BALAT, M.; BALAT, H. **Progress in biodiesel processing.** Applied Energy, v. 87, pp. 1815-1835, 2010.

BALAT M. **Biodiesel fuel production from vegetable oils via supercritical ethanol transesterification.** Energy Source Part A; v. 30 pp. 429-40, 2008.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. **Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids.** Bioresource Technology, v. 99, pp. 1716-1721, 2008.

BERTOLDI C.; SILVA C.; BERNARDON J. P.; CORAZZA M. L.; CARDOZO FILHO L.; OLIVEIRA J. V.; CORAZZA F. C. **Continuous Production of**

**Capítulo 6. Referências**

**Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Co-solvent.** Energy & Fuels, v. 23, pp. 5165-5172, 2009.

BERTOLDI, C. **Produção não-catalítica de biodiesel com adição de CO<sub>2</sub> como co-solvente em modo contínuo.** Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2008.

BLAZEWICS, J.; ECKER K. H.; PESCH E.; SCHMIDT G.; WEGLARZ J. **“Scheduling Computer and Manufacturing Processes”.** Springer-Verlag, 1996.

BONDIOLI, P. **The Preparation of Fatty Acid Ethers by Means of Catalytic Reactions.** Topics in Catalysis, v. 27, pp. 77-82, 2004.

BROCK, J. **Determinação de propriedades termofísicas e de transporte de óleos vegetais.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2006.

BUNGAY, H. R. **Confessions of a Bioenergy Advocate.** TRENDS in Biotechnology. v. 22. nº. 2. Fevereiro, 2004.

BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. **Continuous production of biodiesel via transesterification from Vegetable Oils in supercritical methanol.** Energy & Fuels, v. 20, pp. 812-817, 2006.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent.** Process Biochemistry, v. 40, pp. 3148-3156, 2005.

CAMARGOS DA SILVA, R. R. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Escola de engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

CERBIO - CENTRO BRASILEIRO DE REFERÊNCIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS. **O biodiesel, Publicação da Divisão de Biocombustíveis – DBIO, Ano II, Ed. 12, Maio, 2006.**

COCKS, L.V.; van REDE, C. **Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis.** Londres, Academic Press, 1966.

COSTA, R. C. A. **Potential for producing bio-fuel in the Amazon deforested areas.** Biomass and Bioenergy, v. 26, pp. 405, 2004.

CRAWFORD, J. W.; CRAFTS, R. **Transesterification of oil to from biodiesels.** United States Patent: 059512, 2007.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of palm oil: Trasesterification in a Batch Reactor.** JAOCS, v. 77, pp. 1263-1266, 2000.

*Capítulo 6. Referências*

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey.** Energy Conversion and Management, v. 44, pp. 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol.** Energy Conversion and Management, v. 43, pp. 2349-2356, 2002.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide.** Energy Conversion and Management, v. 48, pp. 937-941, 2007a.

DEMIRBAS A. **Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions.** Biomass and Bioenergy, v. 33, pp. 113–118, 2007b.

DEMIRBAS A. **Economic and environmental impacts of the liquid biofuels.** Energy Educat Sci Technol, v. 22, pp. 37–58, 2008a.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines.** Springer-Verlag London Limited, 2008b.

DEMIRBAS A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** Energy Convers Manage, v. 50, pp. 14–34, 2009a.

DEMIRBAS A. **Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification.** Energy Conversion and Management, v. 50, pp. 923–927, 2009b.

DEUFLHARD, E.; HAIRER, E.; ZUGCK, J. **One step and extrapolation methods for differential-algebraic systems.** Numer Math v. 51, pp. 501-516, 1987.

DEWITT, S.H. **Microreactors for chemical synthesis.** Current Opinion in Chemical Biology, v. 3, pp. 350-356, 1999.

DIASAKOU, M.; LOULOU DI, A.; PAPAYANNAKOS, N. **Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil.** Fuel, v.77, pp. 1297-1302, 1998.

D'IPPOLITO, S. A.; YORI, J. C.; ITURRIA, M. E.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. **Analysis of a two-step, non-catalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery.** Energy and Fuels, v. 21, pp. 339-346, 2007.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E., LÓPEZ, F. J.; MITTELBA CH, M. **Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production.** Energy and Fuels, v. 18, pp. 77-83, 2004.

DU, W.; XU, Y.; LIU, D.; ZENG, J. **Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl**

**Capítulo 6. Referências**

**acceptors.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 30, pp. 125-129, 2004.

EHRFELD, W.; LOWE, H.; HESSEL, V. **Micoreactors: New Technology for Modern Chemistry.** Wiley-VCH: New York, 2000.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. **Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, pp. 2927-2931, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. **Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol.** Energy and Fuels, v. 16, pp. 443-450, 2002.

FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais.** Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2004.

FANG, T.; WAHYUDIONO, AL-DURI, B.; SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y. **Supercritical methanol processo f modifying oil byproduct for concentrating natural tocopherols.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 46, pp. 5325 – 5332, 2007.

FERRARI, J. C. **Equilíbrio de fases líquido-líquido do sistema reacional do biodiesel metílico de soja: dados experimentais e modelagem.** 2008. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Quim. Nova, v. 28, No. 1, pp. 19-23, 2005.

FLETCHER, P.D.I., HASWELL, S.J., VILLAR, E., WARRINGTON, B.H., WATTS, P., WONG, S.Y.F., ZHANG, X. **Micro reactors: principles and applications in organic synthesis.** Tetrahedron, v. 58, pp. 4735-4757, 2002.

FOGLER, H. SCOTT. **Elements of chemical reaction engineering.** 3<sup>o</sup> edição, Prentice Hall, New Jersey, 1999.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** J. Am. Oil Chem. Soc., v. 63, pp. 1375-1380, 1986.

FUKUDA H.; KONDO, A; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, pp. 405-416, 2001.

GINOSAR D.; FOX, R.; PETKOVIC, L.M.; CHRISTIAN, S. **Production of biodiesel using expanded gas solvents.** United States Patent: 121584, 2006.

**Capítulo 6. Referências**

GLISIC, S. SKALA, D. **The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 49, pp. 293-301, 2009.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; MORIYAMA, K.; SAKURAI, N. **Transesterification of sunflower oil with methanol in a microtube reactor.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, pp. 1357-1363, 2009.

GUI, M.M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. **Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 49, pp. 286-292, 2009.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent.** *Fuel*, v. 84, pp. 347-351, 2005.

HAWASH, S.; KAMAL, N.; ZAHER, F.; KENAWI, O.; DIWANI, G.E. **Biodiesel fuel from Jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol Transesterification.** *Fuel*, v. 88, pp. 579-582, 2009.

HE, H.; TAO, W.; ZHU, S. **Continuons production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process.** *Fuel*, v. 86, pp. 442-447, 2007.

HEGEL, P.; MABEL, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. **Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, pp. 6360-6365, 2007.

HESSEL, V., HARDT, S., LOWE, H. **Chemical micro process engineering: Fundamentals, modelling and reactions.** Editora Wiley-VCH Verlag, Germany, 2005.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social.** Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004, 200p (Série cadernos de altos estudos; n.1).

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. **Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol.** *Fuel*, v. 87, pp. 1-6, 2007.

JEONG G.T; PARK D.H. **Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oil for biodiesel production with tert – Butanol.** *Appl Biochem Biotechnol*, v. 148, pp. 131-9, 2007.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S. **Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production.** *Energy & Fuels*. v. 10, pp. 890-895, 1996.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. **Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production.** *Bioresource Technology*. n 99, pp. 3439-3443, 2008.

**Capítulo 6. Referências**

KASIM, N.S., TSAI, T., GUNAWAN, S., JU, Y. **Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol**. Bioresource Technology, v. 100, pp. 2399-2403, 2009.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol**. Fuel, v. 80, pp. 225-231, 2001a.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol**. Fuel, v. 80, pp. 693-698, 2001b.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 34, pp. 383-387, 2001c.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Two-Step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production**. Applied biochemistry and biotechnology, v. 113, pp. 781-791, 2004a.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment**. Bioresource Technology. v. 91, pp. 289-295, 2004b.

KNOTHE, G. **Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales**. Revista A&G, 47, Tomo XII, No. 2, 2001.

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.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters**. Fuel Processing Technology, v. 86, pp. 1059-1070, 2005.

KRÜGER, R. L. **Produção de Emulsificantes a partir da Reação de Glicerólise Enzimática**. Qualificação de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2009.

LANZA, M. **Comportamento de fases dos óleos de oliva, soja e mamona em nbutano e propano a alta pressão**. Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2004.

LEUNG, D. Y. C. **Development of a Clean Biodiesel Fuel in Hong Kong Using Recycled Oil**. Water Air and Soil Pollution, v. 130, pp. 277-282, 2001.

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

**Capítulo 6. Referências**

LAI, C. C.; ZULLAIKAH, S.; VALI, S. R.; JU, Y. **Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. nº. 80, pp. 331-337, 2005.

LIMA, J. R. O., SILVA, R. B., SILVA, C. C. M., SANTOS, L. S. S., SANTOS JR. J.R., MOURA, E.M., MOURA, C.V. R. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya Sp.*) obtido por via etanólica.** Quim. Nova, v. 30, pp. 600-603, 2007.

LIU, X.; PIAO, X.; Wang, Y.; ZHU, S.; HE, H. **Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol.** Fuel. nº. 87, pp. 1076-1082, 2008.

LUO Y.; ZHENG Y.; JIANG Z.; MA Y.; WEI D. **A novel psychrophilic lipase from *Pseudomonas fluorescens* with unique property in chiral resolution and biodiesel production via transesterification.** Appl Microbiol Biotechnol, v. 73, pp. 349-55, 2006.

MA, F.; HANNA, M. **Biodiesel production: a review.** Biresource technology, v. 70, pp. 1-15, 1999.

MACEDO, G. A., MACEDO, J. A. **Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. 32, pp. 38-46, 2004.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. **Synthesis of biodiesel in supercritical fluids.** Fuel, v. 83, pp. 2029-2033, 2004.

MAMURO, I. A.; CHENB, B.; EGUCHI, M. KUDO, T.; SUREKHA, S. **Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 16, pp. 53-58, 2001.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. **Possible methods for biodiesel production.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 11, pp. 1300-1311, 2007.

MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. **Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant.** Energy Conversion and Management, v. 49, pp. 2160-2164, 2008.

MARTIN, D.; Cannell, W.; Gwilliam, K. **Reducing the impact of Freight Transport on Global Warming: The Potential of Technical Solutions.** World Transport Policy & Practice, v. 1, No. 2, pp. 11-17, 1995.

MARTINEZ, M.; VICENTE, G.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. **Kinetics of Sunflower oil methanolysis.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, pp. 5447-5454, 2005.

MARTINEZ, M., VICENTE, G., ARACIL, J. **Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis.** Energy & Fuels, v. 20, pp. 1722-1726, 2006.

**Capítulo 6. Referências**

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, pp. 248-268, 2006.

METROPOLIS, M.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. **Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.** Journal of Chemical Physics. v. 21, n. 6, pp. 1087-1092, 1953.

MINAMI, E.; SAKA, S. **Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process.** Fuel, v. 85, pp. 2479-2483, 2006.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. **The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions.** Biomass and Bioenergy, v. 20, pp. 317-325, 2001.

MOQUIM, P.H.L.; TEMELLI, F. **Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media.** Journal of Supercritical Fluids, v.45, pp. 94-101, 2008.

MOREAU, Vitor Hugo. **Producao experimental de biodiesel por transesterificacao enzimática.** Revista da Rede de Ensino Ftc, Salvador, pp 1-14, 2008.

MUNIZ DE OLIVEIRA, A. C. **Algoritmos evolutivos para problemas de otimização numérica com variáveis reais.** 2001. 52 p. Monografia (Especialista em Computação Aplicada) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, 2001.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. **Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel e Co-product.** Bioresource Technology, v. 56, pp. 19 -24, 1996.

MCCORMICK, R.L.; GRABOSKI, M.S.; ALLEMAN, T.L.; HERRING, A.M. **Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine.** Environ. Sci. Technol., v. 35, pp. 1742-1747, 2001.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras: Utilização de lípases para obtenção de biocombústíveis.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. 33, pp. 27-38, 2004.

NDIAYE, P. M. **Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiese em CO<sub>2</sub>propano e n-butano.** Tese de D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, RJ, Brasil, 2004.

NELSON, L. A.; FOGLIA, A.; MARMER, W. N. **Lipase-catalyzednproduction of biodiesel.** J. Am. Oil Chem. Soc., v. 73, pp. 1191-1195, 1996.

**Capítulo 6. Referências**

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. **Kinetics of transesterification of Soybean Oil.** JAOCS, v. 74, pp. 1457-1461, 1997.

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R. S. **Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil.** Chemical and Biomolecular Engineering Research, 2004.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V. **Kinetics of the enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO<sub>2</sub>.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 39, pp. 4450, 2000.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. **Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in nhexane and SCCO<sub>2</sub>.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 19, pp. 141–148, 2001.

OLIVEIRA, D. **Estudo comparativo da produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO<sub>2</sub> supercrítico.** Tese de D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, RJ, Brasil, 1999.

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, v. 121-124, p. 553 – 559, 2005.

OSAKI, M.; BATALHA, M., O. **Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio.** Trabalho apresentado ao 44º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Rio Branco, Acre, 2008.

PATIL, P.; DENG, S.; RHODES, I. J.; LAMMERS, P. J. **Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes.** Fuel, v. 89, pp. 360-364, 2010.

PARENTE, Expedito de Sá. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Tecbio, Fortaleza, CE, 2003.

PARK, Y.; LEE, D.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K. **The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel.** Catalysis Today, v. 131, pp. 238-243, 2008.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. **Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, pp. 6801- 6808, 2008.

PINTO, A. C.; GUARIEIROA, L. L. N.; REZENDEA, M. J. C.; RIBEIROA, N. M.; TORRES, E. A.; LOPESC, W. A.; PEREIRAC, P.A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview.** J. Braz. Chem. Soc.,v. 16, pp. 1313-1330, 2005.

**Capítulo 6. Referências**

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B.P. **Numerical Recipes in Fortran – The Art of Scientific Computing**. 2ª Edição, Cambridge University Press, 1992.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMIGOS, A. K.; WILHEIM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v. 31, pp. 27-37, 2003.

RANESES, A. R.; GLASER, L. K.; PRICE, J. M.; DUFFIELD, J. A. **Potential Biodiesel Markets and their Economic Effects on the Agricultural Sector of the United States**. *Industrial Crops and Products*. v. 9. pp. 151-162. 1999.

RATHORE, V.; MADRAS, G. **Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide**. *Fuel*, v. 86, pp. 2650-2659, 2007.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of gases and liquids**. McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1987.

ROSA, C. D. **Produção de ésteres etílicos a partir de óleo de soja utilizando lipase em propano**. Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2006.

SCHUCHARDTA, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, M., R. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, No. 1, pp. 199-210, 1998.

SHAH S.; GUPTA M.N. **Lipase catalyzed preparation of biodiesel from jatropha oil in a solvent free system**. *Process Biochem*, v. 42, pp. 409-14, 2007.

SHAO P.; MENG X.; H.E. J.; SUN P. **Analysis of immobilized *Candida rugosa* lipase catalyzed preparation of biodiesel from rapeseed soap stock**. *Food Bioprod Proces*, v. 86, pp. 283-9, 2008.

SILVA, C. **Produção de ésteres etílicos por transesterificação não catalítica de óleo de soja**. Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2007.

SILVA, C. **Produção Contínua de Biodiesel por Transesterificação não catalítica de Óleo de Soja**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, PR, Brasil, 2009.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Continuous production of fatty ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol**. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, pp. 5304-5309, 2007.

SILVA, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; FILHO, L. C. **Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor**. *Fuel Processing Technology*, v. 91, pp. 1274-1281, 2010.

**Capítulo 6. Referências**

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

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 4, pp. 111-113, 2000.

STANDARD UNE-EN 14103. **Fat and oil oil derivatives: Fatty Acid Methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2001.

STANDARD UNE-EN 14105: **Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di-, e triglicéridos**. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2003.

SUN, J.; JU, J. I. L.; ZHANG, L.; XU, N. **Synthesis of biodiesel in apillary microreactors**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, pp. 1398-1403, 2008.

TAN, K. T; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology**. Biomass and Bioenergy, v. 33, pp. 1096-1099, 2009.

TANG, Z.Y., WANG, L.Y., YANG, J.C. **Transesterification of the crude *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by micro-NaOH in supercritical and subcritical methanol**. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 109, pp. 585- 590, 2007.

TEPELLI, F.; KING, J. W.; LIST, G. R. **Conversion of oils to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media**. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 73, pp. 699-706, 1996.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. **Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomers properties**. Renewable Energy, v. 33, pp. 1558-1563, 2008.

VAN DYNE, D. L.; WEBER, J. A.; BRASCHLER, C. H. **Macroeconomic Effects of a Community-Based Biodiesel Production System**. Bioresource Technology, v. 56. pp. 1-6, 1996.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems**. Bioresource Technology, v. 92, pp. 297-305, 2004.

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, v. 22, pp. 2805-2809, 2008.

**Capítulo 6. Referências**

VIEITEZ I.; SILVA C.; ALKIMIM 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, v. 23, pp. 558-563, 2009.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. **Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures.** Renewable Energy, v. 35, pp. 1976-1981, 2010.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. **Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with acetate as the acyl acceptor.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 32, pp. 241-245, 2005.

ZAPPI, M.; HERNANDEZ, R.; SPARKS, D.; HORNE, J.; BROUGH, M.; ARORA, S. M.; MOTSENBOCKER, W. D. **A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry.** MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003, 2003.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technology Assessment.** Bioresource Technology, v. 89, pp. 1-16, 2003.

WANG, L.; YANG, J. **Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not supercritical and subcritical methanol.** Fuel, v. 86, pp. 328- 333, 2007.

WANG, L.; HE, H.; XIE, Z.; YANG, J.; ZHU, S. **Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol.** Fuel Processing Technology, v. 88, pp. 477-481, 2007a.

WANG, L.; TANG, Z.; XU, W.; YANG, J. **Catalytic transesterification of crude rapeseed oil by liquid organic amine and co-catalyst in supercritical methanol.** Catalysis Communications, v. 8, pp. 1511-1515, 2007b.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols.** Bioresource technology, v. 91, pp. 283-287, 2004.

WORZ, O.; JACKEL, K.P.; RICHTER, T.; WOLF, A. **Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design.** Chemical Engineering Science, v. 56, pp. 1029-1033, 2001.

[www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br). Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. **Legislação e Normas sobre o Biodiesel.** Acessado em janeiro de 2010.

YANG, Z.; XIE, W. **Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals.** Fuel Processing Technology, v. 88, pp. 631-638, 2007.

**Capítulo 6. Referências**

YIN, J. Z., XIAO, M., SONG, J. B. **Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent.** Energy Conversion and Management, v. 49, pp. 908-912, 2007.

## APÊNDICE A - ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Neste apêndice é apresentada a metodologia de cálculo adotada para determinação do teor em termos de ésteres de ácidos graxos. Bem como as curvas de calibração obtidas para quantificação dos produtos intermediários da reação (TAG, DAG, MAG e glicerol). E as condições cromatográficas utilizada para ambas às análises cromatográficas.

### B.1. Ésteres de Ácidos Graxos

Em relação ao método cromatográfico utilizado para quantificação dos ésteres de ácidos graxos utilizou-se o método conforme a norma EN 14 103 (2001). Sendo que o mesmo consiste na injeção de amostras em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG/FID Shimadzu modelo GC 2010) equipado com injetor automático AOC-20i e uma coluna capilar RTX - Wax (30m x 0,25 mm x 0,25 mm), com as seguintes condições cromatográficas: temperatura inicial da coluna de 120 °C, permanecendo por 1 minuto nesta condição, aumentando-se a temperatura a uma taxa de 15°C/minuto até 180 °C, permanecendo assim por 2 minutos, e aumentando novamente a uma taxa de 5 °C/min até 250 °C permanecendo 2 minuto nesta condição. Ar sintético e nitrogênio era utilizados como gás de arraste e a temperatura do injetor e detector eram 250 °C e a taxa de split de 1:50.

As amostras referentes a cada experimento foram preparadas em duplicata conforme descrito no capítulo de materiais e métodos. Utilizou-se a mesma metodologia de preparo das amostras para análise descritas por Sliva (2009), realizou adaptação da EN 14 103 (2001), devido ao alto consumo de padrão interno indicado pela normativa. As adaptações em relação ao método oficial foram testadas com base a amostra de biodiesel etílico de soja obtido pelo método de catálise alcalina utilizando hidróxido de sódio como catalisador, em condições de reação otimizadas por Faccio (2004), conforme é apresentado na Tabela A.1.

**Tabela A.1.** Testes da metodologia de análise, referentes às amostras de biodiesel etílico de soja.

Amostra	Concentração em Ésteres (%) EN 14103	Concentração em Ésteres (%) EN 14103 adaptada	Desvio Padrão
1.1	97,6	97,3	0,21
1.2	97,5	96,8	0,49
2.1	98,2	97,54	0,46
2.2	97,8	98,2	0,28

Os resultados apresentados na Tabela A.1, confirmam a representabilidade da metodologia utilizada no preparo das amostras para quantificação de ésteres de ácidos graxos, uma vez que os desvios padrões obtido em relação às diferentes metodologias foram baixos (Silva, 2009).

### Cálculos do teor de ésteres etílicos

As amostras foram preparadas após evaporação do etanol conforme apresentado no capítulo 3. A solução preparada era então injetada em cromatógrafo gasoso em duplicata e o cálculo do teor de ésteres etílicos da amostra era obtido através da Equação A.1, com base na EN 14103 (2001):

$$Esteres(\%) = \left( \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (A.1)$$

onde:

$\sum A$  = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0);

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

$C_{PI}$  = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada [mg/L];

$C_{amostra}$  = Concentração da amostra injetada [mg/L].

**Apêndice A – Análises Cromatográficas**

Para ilustrar, a seguir é apresentado um exemplo do resultado obtido, através do cálculo do teor de ésteres, para o experimento com as seguintes condições experimentais: 325 °C de temperatura, pressão 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1 e tempo de reação de 25 minutos (vazão de alimentação de 1,5 mL/min), realizado em reator de micro tubo com diâmetro interno de 0,7747 mm.

$$\mathbf{M amostra (mg) = 274,2}$$

$$\mathbf{\Sigma A = 668637}$$

$$\mathbf{API = 178782}$$

$$\mathbf{C_{amostra} = 27420 \text{ mg/L em } 10 \text{ mL}}$$

Após diluição de 50 µL para balão de 1,0 mL = 1371 mg/L

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$27420 \cdot 0,00005 = C_2 \cdot 0,001$$

$$\mathbf{C_2 = 1371 \text{ mg/L}}$$

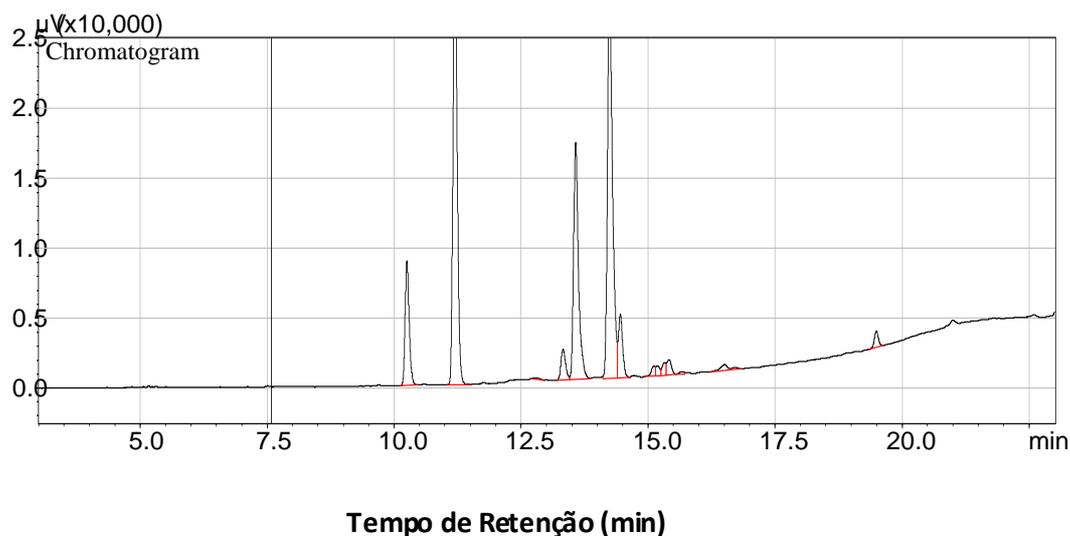
$$\mathbf{C_{PI} = 268 \text{ mg/L}}$$

$$Esteres (\%) = \left( \frac{\Sigma A - API}{API} \cdot \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) \cdot 100$$

$$\mathbf{\acute{E}steres (\%) = \left( \frac{668637 - 178782}{178782} \cdot \frac{268}{1371} \right) \cdot 100}$$

$$\mathbf{\acute{E}steres (\%) = 53,56}$$

**Apêndice A – Análises Cromatográficas**



**Figura A.1.** Cromatograma da amostra de éster etílico na concentração de 1371mg/L. Da esquerda pra direita: etil palmitato (C16:0), metil heptadecanoato (C17:0 – Padrão interno), etil estearato (C18:0), etil oleato (C18:1), etil linoleato (C18:2), etil linolenato (C18:3).

Com base na composição química (Tabela A.2) obtida pela derivatização do óleo de soja com  $\text{BF}_3/\text{MetOH}$  conforme AOCS (1990), o peso molecular médio do óleo de soja é de 871,91 g/gmol e 306,9 g/gmol para seus ésteres etílicos (Silva, 2009).

**Tabela A.2.** Composição química em ácidos graxos do óleo de soja (Marca Soya) utilizado como substrato.

Componente	Percentual médio (%)
C16:0 (ácido palmítico)	10,08±0,08
C18:0 (ácido esteárico)	3,80±0,01
C18:1 (ácido oléico)	27,70±0,02
C18:2 (ácido linoléico)	52,70±0,13
C18:3 (ácido linolénico)	5,00±0,03

Fonte: Silva, 2009.

### Cálculos para determinação do teor de mono-, di- e triglicerídeos

As amostras referentes a cada experimento foram preparadas conforme descrito nos materiais e métodos. A solução era então injetada em duplicata de amostra em cromatógrafo gasoso Shimadzu, Modelo GC-2010, equipado com injetor automático e *on-column* e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar DB-5 (J e W Scientific, nº de série: US7162944H), de 30 m x 0,25 mm x 0,1 µm. As condições de operação foram segundo a Norma nº 14105, do Comitê Europeu para Padronizações, sendo a programação de temperatura da coluna: 50 °C/1 min, 15 °C/min até 180 °C, 7 °C/min até 230 °C, e 10 °C/min até 380 °C, permanecendo por 8 min. A temperatura do detector era 380 °C, pressão do gás de arraste (ar sintético e nitrogênio) de 80 kPa e o volume injetado foi de 1 µL. O cálculo do teor (%) de mono-, di- e triglicerídeos da amostra foi obtido através da Equação da reta das curvas de calibração, com base na EN 14105 (2003).

### Curvas de Calibração Mono-, Di-, Triglicerídeos

Preparou-se uma solução mãe de cada padrão externo (monooleína, dioleína e trioleína), e a partir destas preparou-se, cuidadosamente, 3 soluções de calibração em diferentes concentrações, para os glicérides (Krüger, 2009), conforme a Tabela 1.

**Tabela A.3.** Preparação das soluções de calibração dos glicerídeos.

Padrão externo	Solução de calibração							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Monooleína (ppm)	100	500	1000	2000	3100	200	300	6200
Dioleína (ppm)	890	70	530	1000	1400	200	100	50
Trioleína (ppm)	500	5000	3000	50	10.000	7500	200	300

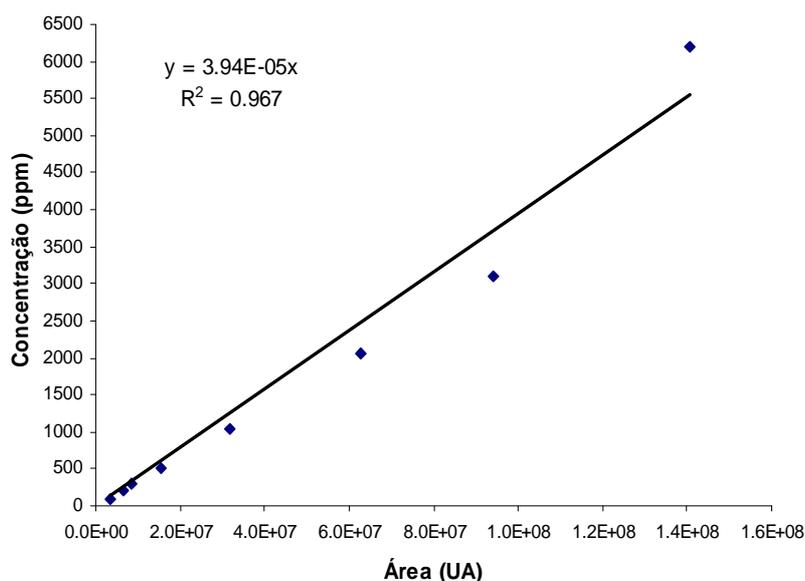
As condições de análise das soluções de calibração e das amostras foram segundo a Norma 14105, do Comitê Europeu para Padronizações, porém, sem a utilização de padrões internos, pelo fato de que ampliou-se as

**Apêndice A – Análises Cromatográficas**

faixas de calibração sugeridas pelo método, que era de somente quatro pontos e assim teve-se dificuldade de encontrar as concentrações dos padrões internos que acompanhassem toda a faixa de abrangência escolhida. Optou-se então pela calibração somente com os padrões externos.

Em cada solução de calibração foi adicionado 100 µL do derivatizante MSTFA, após a solução foi agitada e deixada em temperatura ambiente por 15 minutos para que o derivatizante reagisse. Em seguida, completou-se o volume (10 mL) com n-heptano. As soluções foram transferidas para os frascos de amostragem e levadas ao GC-FID para análise. Todas as soluções foram preparadas em duplicata.

As equações obtidas com as curvas de calibração (concentração versus área) para cada composto podem ser observadas nas Figuras A.1 a A.4.



**Figura A.2.** Curva de calibração para monooleína.

Apêndice A – Análises Cromatográficas

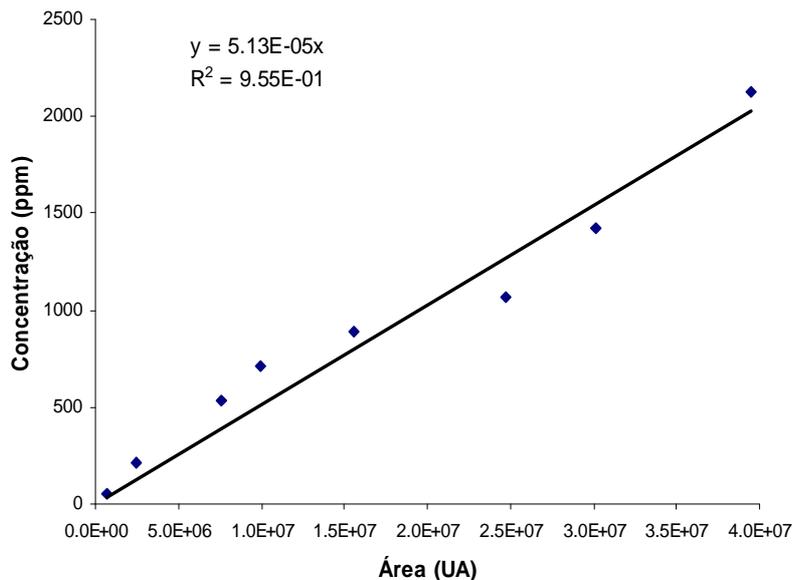


Figura A.3. Curva de calibração para dioleína.

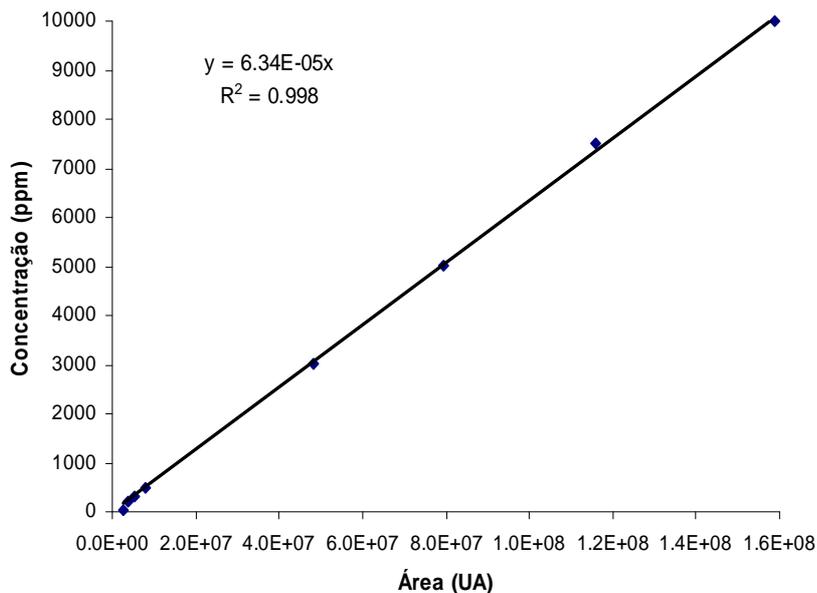
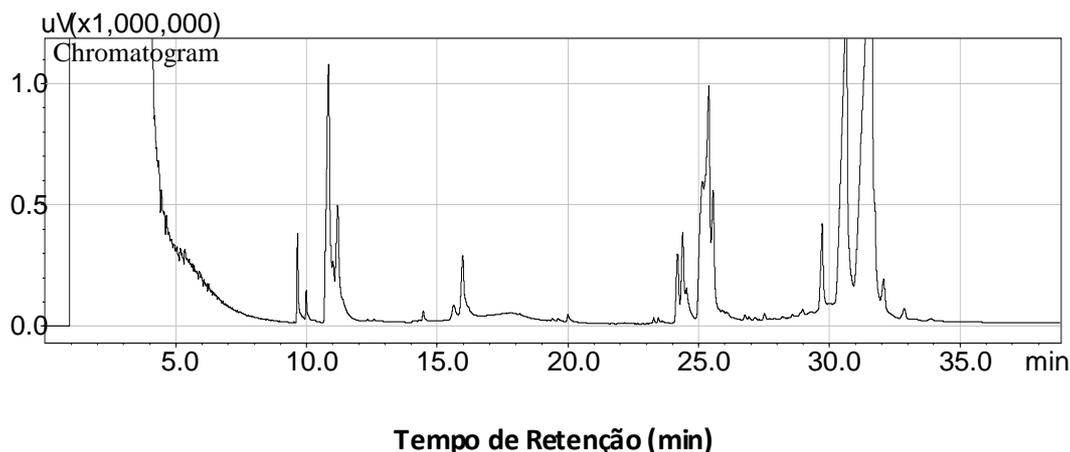


Figura A.4. Curva de calibração para trioleína.

Na Figura A.6 é apresentado um cromatograma típico de uma amostra, onde é possível verificar os respectivos componentes.

**Apêndice A – Análises Cromatográficas**



**Figura A.5.** Perfis cromatográficos típicos de análise de reações de transesterificação.

As áreas entre 4,5 a 5,5 minutos correspondem à região de glicerol, de 10,5 a 12,5 minutos corresponde à região de ácidos graxos livres, de 15 a 19 minutos corresponde à região de MAGs, de 23 a 28 minutos corresponde à região de DAGs e de 30 a 34 minutos corresponde à região de TAGs.

Todas as amostras foram injetadas em duplicata na concentração máxima de 10000 mg/L. A seguir são apresentados os cálculos realizados para obtenção do teor (%) de triglicerídeos e diglicerídeos componente na amostra nas seguintes condições experimentais: temperatura de 275 °C, pressão de 10 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10, tempo de residência de 47,4 minutos (vazão de alimentação de substrato de 0,8 mL/min), para as reações conduzidas em reator de micro tubo com diâmetro interno de 0,7747 mm, os cálculos para os demais compostos é similar, sendo utilizada a equação da reta correspondente.

**Exemplo1:** Teor de triglicerídeos.

$$C_{\text{amostra}} = \frac{\text{massa (mg)}}{\text{volume (L)}}$$

$$C_{\text{amostra}} = \frac{63.6 \text{ (mg)}}{0,010 \text{ (L)}} = 6360$$

**Apêndice A – Análises Cromatográficas**

$$C = 6,34 \cdot 10^{-5} \cdot \Sigma \text{Área TAGs}$$

$$C = 6,34 \cdot 10^{-5} \cdot 65893972.9$$

$$C = 4177.678 \text{ mg/L}$$

$$\begin{array}{l} 6360 \text{ mg/L} \longrightarrow 100\% \\ 4177.678 \text{ mg/L} \longrightarrow x \% \text{ de TAG na amostra} \end{array}$$

$$x = 65,68 \% \text{ de TAG na amostra}$$

**Exemplo2:** Teor de diglicerídeos.

$$C_{\text{amostra}} = \frac{\text{massa (mg)}}{\text{volume (L)}}$$

$$C_{\text{amostra}} = \frac{63.6 \text{ (mg)}}{0,010 \text{ (L)}} = 6360$$

$$C = 6,34 \cdot 10^{-5} \cdot \Sigma \text{Área DAGs}$$

$$C = 5,13 \cdot 10^{-5} \cdot 26837683$$

$$C = 1376.7731 \text{ mg/L}$$

$$\begin{array}{l} 6360 \text{ mg/L} \longrightarrow 100\% \\ 1376.7731 \text{ mg/L} \longrightarrow x \% \text{ de TAG na amostra} \end{array}$$

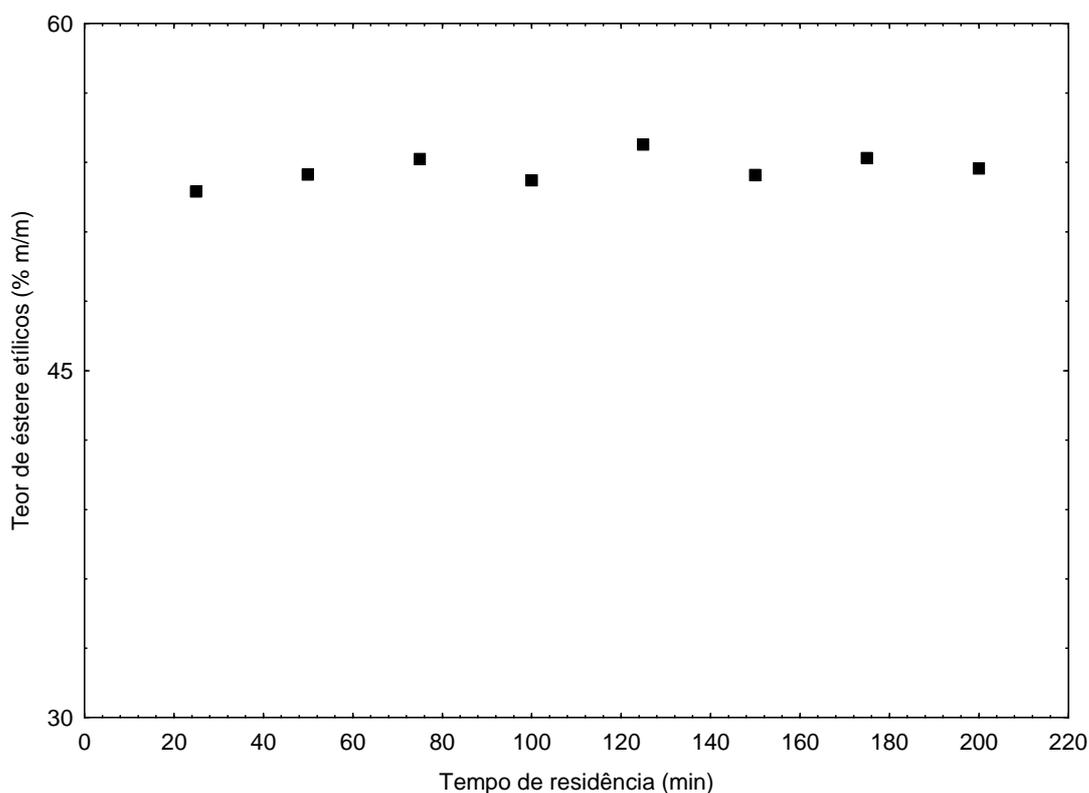
$$x = 21.64\% \text{ de TAG na amostra}$$

**Quantificação do glicerol**

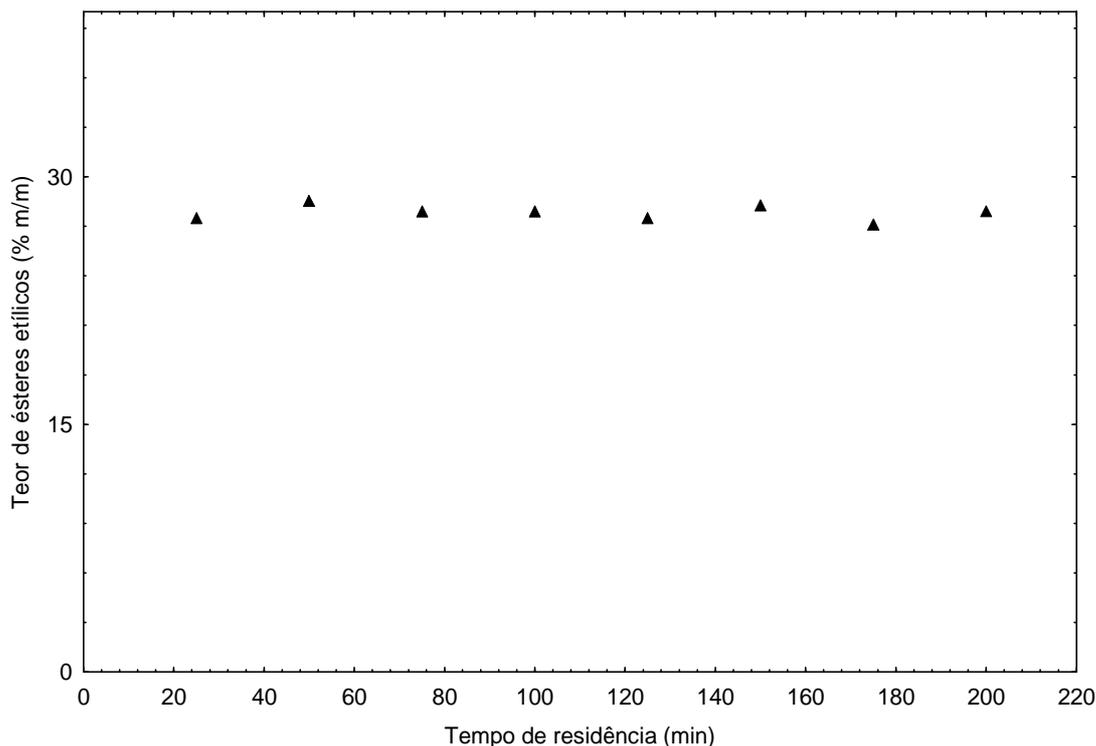
A quantificação do teor de glicerol foi realizada pelo método de periodato descrito por Cocks e Van Rede (1966), pois nas análises cromatográficas não foi possível quantificar o mesmo, devido ao pico do solvente se estender sobre as áreas entre 4,5 a 5,5 minutos corresponde à região de glicerol.

## APÊNDICE B – ESTABILIDADE DE OPERAÇÃO DO REATOR

Para verificar a estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo com diâmetro interno de 0,7747 mm, foi conduzidos dois experimentos nas seguintes condições, temperatura de 325 °C, razão molar de óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min e pressão de 20 e 10 MPa. Para um tempo de residência de 25 minutos o reator foi operado por 3 h: 30 min, e a cada 25 minutos foram realizadas coletas de amostra, cujos resultados são apresentados na Figuras B.1 e B.2. Podendo ser verificado a boa estabilidade de operação do reator pelo período avaliado.



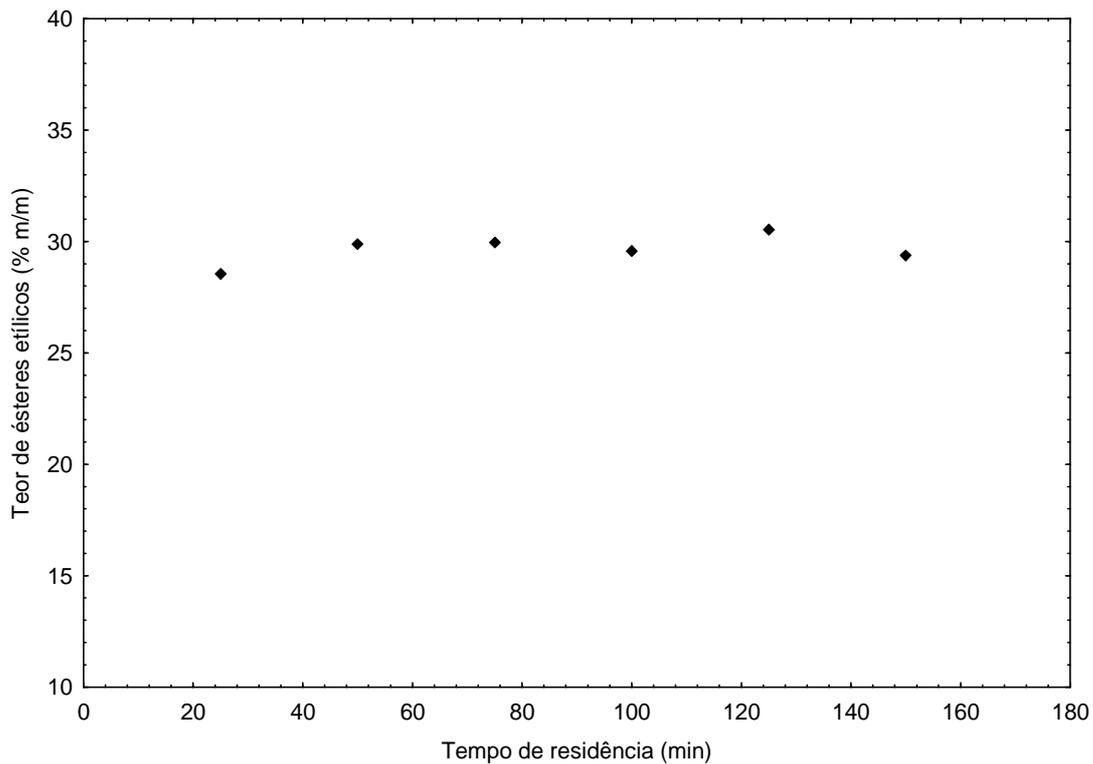
**Figura B.1.** Estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo de 0,7747 mm de diâmetro interno, a pressão 20 MPa, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1 e vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min.

**Apêndice B – Estabilidade de Operação do Reator**

**Figura B.2.** Estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo de 0,7747mm de diâmetro interno, a pressão 10 MPa, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,20:1 e vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min.

Para verificar a estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo com diâmetro interno de 0,5715 mm, foi conduzido um experimento a temperatura de 325 °C, razão molar de óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1 e pressão de 10 MPa. Para um fluxo de alimentação de substrato de 1,5 mL/min, tempo de residência de aproximadamente 25 minutos (1,5 tempos de residência para garantir que toda a mistura havia percorrido o reator) o reator foi operado por 2 h: 50 min, e a cada 25 minutos foram realizadas coletas de amostra, cujos resultados são apresentados na Figura B.3.

**Apêndice B – Estabilidade de Operação do Reator**



**Figura B.3.** Estabilidade de operação do reator tubular de micro tubo de 0,5715mm de diâmetro interno a pressão 10 MPa, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol de 1:20, razão mássica de CO<sub>2</sub>:substrato 0,10:1 e vazão de alimentação de substrato de 1,5 mL/min.

## APÊNDICE C – PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos das Eqs. (5-9) foram considerados dependentes da temperatura, e foram estimadas pela equação de Arrhenius:

$$k_i = k_{i,0} \cdot \exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \cdot \frac{1}{T}\right]$$

A seguir é apresentado para cada condição experimental o valor das constantes cinéticas bem como da função objetiva.

Tabela C.1: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

Constante Cinética	Temperatura			
	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C
k1	0.007	0.013	0.019	2.9E-02
k2	0.498	0.155	0.038	6.7E-03
k3	0.033	0.041	0.035	4.3E-02
k4	0.852	1.120	0.124	2.2E-01
k5	13.759	0.020	0.033	4.4E-02
k6	552.726	0.789	0.113	1.6E-01
Função	0.419	0.335	0.210	0.371
Objetiva				

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.2: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	1.0E-02	0.007	0.011	1.2E-02
k2	6.9E+00	0.876	1.035	1.6E-02
k3	1.2E-01	0.323	0.041	2.4E-02
k4	1.5E+01	55.234	2.691	3.7E-01
k5	3.7E-01	59.122	200.792	9.4E+00
k6	9.9E-01	167.341	817.775	1.3E+02
Função	2.142	1.138	1.041	0.500
Objetiva				

Tabela C.3: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	3.7E-03	0.006	0.008	1.3E-02
k2	4.4E-01	0.138	0.109	2.2E-01
k3	2.1E-02	0.020	0.018	1.8E-02
k4	8.9E-01	0.872	0.082	1.2E-01
k5	1.7E+00	0.000	0.004	3.3E-03
k6	1.8E+02	23.488	0.096	8.4E-02
Função	0.568	0.199	0.458	2.403
Objetiva				

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.4: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>Cinética</b>	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>
k1	1.5E-02	0.024	0.007	1.0E-02
k2	1.2E+01	12.994	0.467	1.2E-01
k3	5.6E-02	0.014	0.036	1.1E-01
k4	1.5E+01	2.241	8.450	1.4E+01
k5	1.8E-01	0.868	0.122	3.9E+01
k6	9.4E-01	8.260	1.322	7.8E+02
Função	2.383	1.996	0.699	0.559
Objetiva				

Tabela C.5: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>Cinética</b>	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>
k1	1.9E-03	0.005	0.014	2.4E-02
k2	7.6E-01	0.282	0.090	1.0E-02
k3	1.3E-02	0.006	0.021	2.7E-02
k4	3.7E+00	0.420	0.187	3.9E-01
k5	1.4E-04	0.001	0.039	1.4E+01
k6	7.7E+02	1421.345	0.433	2.8E+02
Função	0.450	0.215	0.445	0.633
Objetiva				

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.6: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	9.3E-04	0.003	0.006	1.0E-02
k2	2.0E+00	0.764	0.177	4.1E-03
k3	3.2E-03	0.007	0.006	4.2E-03
k4	3.0E+00	0.654	0.329	3.1E-01
k5	3.0E-03	0.000	0.001	1.7E-04
k6	2.2E+01	93.635	1.685	2.0E+02
Função	1.207	0.317	0.540	0.365
Objetiva				

Tabela C.7: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	3.0E-03	0.004	0.008	1.1E-02
k2	1.8E-01	0.053	0.059	4.7E-02
k3	3.9E-02	0.047	0.025	1.5E-02
k4	8.2E+00	6.625	1.349	6.3E-01
k5	2.7E+01	0.083	0.123	2.0E-01
k6	4.3E+02	2.542	1.212	1.7E+00
Função	0.171	0.363	0.346	0.565
Objetiva				

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.8: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	7.5E-04	0.002	0.002	5.4E-03
k2	2.4E+00	0.128	0.045	8.5E-02
k3	4.3E-06	0.001	0.003	2.9E-03
k4	2.4E+01	0.618	0.676	9.6E-02
k5	9.5E-06	0.000	0.000	1.9E-04
k6	4.5E+02	347.695	290.604	2.5E+03
Função	4.581	1.013	0.920	0.532
Objetiva				

Tabela C.9: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	1.1E-03	0.007	0.010	1.7E-02
k2	2.3E+00	0.254	0.028	1.0E-01
k3	2.5E-02	0.006	0.013	3.5E-02
k4	5.7E+00	0.198	0.118	3.3E-01
k5	1.6E-06	0.000	0.013	3.4E-02
k6	6.8E+01	1301.781	0.934	3.8E-01
Função	0.765	0.315	0.301	0.164
Objetiva				

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.10: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>Cinética</b>	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>
k1	4.3E-03	0.006	0.007	1.4E-02
k2	1.8E+00	0.335	0.087	9.0E-02
k3	1.1E-03	0.017	0.005	1.4E-02
k4	8.2E-01	2.322	0.353	1.2E-01
k5	4.5E-05	0.000	0.000	5.7E-06
k6	1.7E+00	113.591	0.000	6.9E+01
Função	14.231	1.141	1.580	0.864
Objetiva				

Tabela C.11: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, pressão 20 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>Cinética</b>	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>
k1	8.1E-04	0.002	0.004	6.6E-03
k2	8.4E-01	0.482	0.128	1.9E-01
k3	5.3E-03	0.008	0.007	1.0E-02
k4	4.7E+00	0.547	0.077	2.1E-04
k5	1.8E-06	0.003	0.001	2.7E-03
k6	7.4E+01	0.272	0.000	1.7E-01
Função	0.596	0.262	0.243	0.187
Objetiva				

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.12: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:40, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, pressão 10 MPa e temperatura de 250 a 325 °C em reator micro tubo 1.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>			
	<b>250 °C</b>	<b>275 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>				
k1	2.4E-03	0.003	0.004	7.2E-03
k2	2.4E+00	0.473	0.663	2.7E-01
k3	4.9E-04	0.004	0.005	9.5E-03
k4	1.4E+00	0.101	0.160	5.1E-01
k5	2.2E-05	0.000	0.000	7.8E-05
k6	1.2E+02	141.064	60.786	1.9E+02
Função	8.368	0.997	1.567	1.268
Objetiva				

Tabela C.13: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, pressão 20 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
<b>Cinética</b>	
k1	5.0E-03
k2	6.6E-01
k3	2.7E-02
k4	3.8E-01
k5	2.5E-02
k6	2.7E-01
Função	8.8E-02
Objetiva	

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.14: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,20:1, pressão 10 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante Cinética</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
k1	5.7E-03
k2	1.3E+00
k3	2.1E-01
k4	7.5E-01
k5	8.7E-04
k6	4.2E+00
Função Objetiva	0.384

Tabela C.15: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 20 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante Cinética</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
k1	6.0E-03
k2	3.7E-01
k3	4.4E-02
k4	2.9E-01
k5	1.0E-01
k6	3.1E-01
Função Objetiva	3.4E-02

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.16: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante Cinética</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
k1	5.7E-03
k2	1.3E+00
k3	2.1E-01
k4	7.5E-01
k5	8.7E-04
k6	4.2E+00
Função Objetiva	0.384

Tabela C.17: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, pressão 20 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante Cinética</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
k1	8.2E-03
k2	4.1E-02
k3	4.0E-02
k4	5.8E-01
k5	3.8E-02
k6	5.2E-01
Função Objetiva	0.149

**Apêndice C – Parâmetros Cinéticos**

Tabela C.18: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,05:1, pressão 10 MPa e temperatura de 325 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante Cinética</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
k1	7.5E-03
k2	3.7E-01
k3	3.3E-02
k4	1.6E+00
k5	5.4E-04
k6	1.3E+00
Função Objetiva	0.184

Tabela C.19: Estimação de parâmetros para razão molar óleo:etanol 1:20, razão mássica CO<sub>2</sub>:substrato de 0,10:1, pressão 10 MPa e temperatura de 350 °C em reator micro tubo 2.

<b>Constante Cinética</b>	<b>Temperatura</b>
	<b>325 °C</b>
k1	5.0E-03
k2	5.9E-01
k3	6.9E-02
k4	9.2E-02
k5	2.6E-04
k6	7.8E-01
Função Objetiva	0.808