

Dissertação de Mestrado

**Influência do Leito de Inertes em Reator Tubular
para Produção de Biodiesel a partir de Óleo de
Soja e Etanol Supercrítico**

Érica Guedes Rebouças

Natal, dezembro de 2016

Érica Guedes Rebouças

Influência do Leito de Inertes em Reator Tubular para Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Soja e Etanol Supercrítico

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Jackson Araujo de Oliveira e Co-orientação do Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza.

Natal/RN

Dezembro/2016

Érica Guedes Rebouças

Influência do Leito de Inertes em Reator Tubular para Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Soja e Etanol Supercrítico

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em ____ / _____ / ____

Prof. Dr. Jackson Araujo de Oliveira
Orientador - UFRN

Prof. Dr. Domingos Fabiano S. Souza
Co-orientador – UFRN

Dr. Anderson Alles de Jesus
Membro Externo à Instituição

Prof^(a) Dra. Elisa Maria B. Dutra de Sousa
UFRN

Prof^(a) Dra. Amanda Duarte Gondim
Membro Externo ao Programa - UFRN

Juan Alberto Chavez Ruiz
Membro Externo à Instituição – CTGAS - ER

“...Porque a boa mão do meu Deus era comigo. ”

Neemias 2:8

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, reconheço a soberania de Deus sobre todas as coisas, permitindo que fosse possível eu chegar até aqui. Agradeço a Ele por me conceder saúde, disposição e capacidade necessária para conclusão de mais essa etapa.

Agradeço aos meus pais, Jorge e Geisa, pelo apoio, que mesmo longe sempre se fizeram presente. Obrigada pelo esforço em me dar uma educação de qualidade, e acima de tudo, obrigada pelo cuidado e amor.

Agradeço, em especial, ao meu irmão Igor, que além de exemplo, sempre se mostrou companheiro, principalmente durante o tempo que estivemos longe de casa. Obrigada por fazer maravilhosamente bem o papel de irmão mais velho.

Agradeço a Jesus (não o Cristo) por sua disposição e paciência em me passar um pouco da sua experiência na Engenharia de Processos. Obrigada, acima de tudo, por ter se tornado um amigo.

Agradeço aos meus professores Jackson e Fabiano pela orientação e colaboração na construção desse trabalho. Obrigada pelo bom exemplo profissional, e por ter uma parcela de influência na escolha da minha carreira na educação.

Por fim, deixo minha homenagem ao Prof. Lair Pereira de Carvalho, com o qual eu tive o privilégio de conviver por um tempo. Esse ano, o Departamento de Engenharia Química da UFRN sentiu a perda de um grande professor, que tem deixado saudades.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

INFLUÊNCIA DO LEITO DE INERTES EM REATOR TUBULAR PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA E ETANOL SUPERCRÍTICO

Érica Guedes Rebouças

A partir das limitações nas fontes de energia, principalmente aos derivados de petróleo, surge o biodiesel que é produzido por rotas tradicionais e consolidadas, como a transesterificação, empregando aquecimento convencional e catálise homogênea. Na busca por novas tecnologias de produção de biodiesel, os processos utilizando álcool em condições supercríticas têm sido amplamente investigados. E a importância de uma operação contínua tem levado a alguns estudos de produção de biodiesel em meio supercrítico utilizando reatores tubulares. O presente trabalho tem o objetivo de investigar o emprego de leito de inertes (vidro) em um reator tubular para produção de biodiesel a partir de óleo de soja com etanol pressurizado. A partir de um planejamento experimental, foram analisados os efeitos da temperatura (300, 350 e 400°C), da vazão volumétrica de alimentação dos reagentes (0,5 e 1 mL/min) e da porosidade do leito (0,42, 0,38 e 0,32) nas condições de 15 MPa e razão molar óleo:etanol 1:40 sobre o teor em ésteres. Além disso, foi analisado o efeito da razão molar óleo:etanol, e para isso foram conduzidas corridas experimentais a 350 °C, 15 MPa e porosidade de 0,38 nas vazões de 0,3; 0,5; e 1 mL/min, em diferentes razões molares (1:10 – 1:70). Em geral, os resultados indicaram um efeito positivo da temperatura sobre o teor em ésteres, devido a maior solubilidade do óleo no álcool, nestas condições. Outro resultado interessante, foi o efeito combinado da vazão e da porosidade sobre tempo de residência, maximizando a transferência de massa e a miscibilidade entre as fases, possibilitando o avanço da reação em baixos tempos. O melhor resultado em teor de ésteres (98,99%) foi alcançado após 5,44 min de reação, nas condições de 400 °C, 15MPa, razão molar óleo de soja:etanol 1:40, vazão de alimentação de 0,5 mL/min, e porosidade de 0,32.

Palavras-chave: biodiesel, etanol, supercrítico, tubular, leito de inertes

Abstract of Dissertation presented to the Chemical Engineering Graduate Program of Universidade Federal do Rio Grande do Norte as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INFLUENCE OF INERT IN A TUBULAR REACTOR FOR BIODIESEL PRODUCTION
FROM SOYBEAN OIL AND SUPERCRITICAL ETHANOL

Érica Guedes Rebouças

From the limitations of energy sources, mostly oil derivatives, biodiesel, traditionally produced comes with well-established routes of production such as the transesterification, using conventional heating and homogeneous catalysis. In the search for new technologies in the production of biodiesel, the methods that use alcohol in supercritical conditions have been widely investigated. The importance of continuous operation has taken to some studies of biodiesel production in supercritical method using tubular reactors. The following project has aims to investigate the use of inert (glass) in a tubular bed reactor for the production of biodiesel from soybean oil with pressurized. The effects of the temperature (300, 350 and 400°C), the volumetric flow rate of the reagents (0,5 and 1 mL/min), bed porosity (0.42, 0.38 and 0.32) under the conditions of 15 MPa and molar ratio oil: ethanol 1:40 on the esters conversion of the reaction were analyzed. In addition, the effect of the oil: ethanol molar ratio was analyzed, and for this, experimental runs were conducted at 350 ° C, 15 MPa and porosity of 0.38 at flow rates of 0.3; 0.5; and 1 mL / min, in different molar ratios (1:10 - 1:70). In general, the results indicated a positive effect of temperature on the ester content, due to the higher solubility of the oil in the alcohol under these conditions. Another interesting result was the combined effect of flow rate and porosity on residence time, maximizing the mass transfer and the miscibility between the phases, allowing the advance of the reaction at low times. The best result (98.99%) were achieved after 8 min of reaction under the conditions of 400 ° C, 15MPa, molar ratio soybean oil: ethanol 1:40, flow rate of 0.5 mL/min, and porosity of 0.32.

Keywords: biodiesel, ethanol, supercritical, tubular, inert.

Sumário

1. Introdução.....	2
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1. Biodiesel	6
2.2. Rotas de Produção de Biocombustíveis.....	10
2.2.1 - Pirólise	10
2.2.2 - Esterificação	11
2.2.3 - Transesterificação Catalítica.....	12
2.2.3.1 - Catálise Alcalina Homogênea	13
2.2.3.2 - Catálise Ácida Homogênea.....	13
2.2.3.3 - Catalisadores Heterogêneos Químicos	14
2.2.3.4 - Catalisadores Heterogêneos Enzimáticos	15
2.2.4 - Transesterificação Supercrítica.....	16
2.2.4.1 - Transesterificação supercrítica em reator batelada.....	23
2.2.4.2 - Transesterificação supercrítica em reator tubular contínuo....	25
3. Metodologia.....	31
3.1 - Reagentes.....	31
3.2 – Síntese do Biodiesel.....	31
3.2.1 - Unidade Experimental	31
3.2.2 - Recheio do Reator	33
3.2.3 - Procedimento Experimental	33
3.2.4 - Purificação de Ésteres.....	34
3.2.5 - Quantificação de Ésteres por Cromatografia Gasosa	34
3.2.6 - Planejamento de Experimentos	35
3.2.6.1 - Temperatura	36
3.2.6.2 – Diâmetro das Partículas do Leito	37

3.2.6.3 - Vazão Volumétrica	37
3.3- Análises Estatísticas Multivariadas	38
4. Resultados e Discussões	40
4.1 - Efeito das variáveis de processo.....	40
4.1.1 – Efeito da Temperatura.....	42
4.1.2 – Efeito da Porosidade do Leito de Inertes	43
4.1.3 – Efeito do Tempo de Residência	45
4.2 - Avaliação da Razão Molar (óleo de soja:etanol).....	46
4.3 - Análise Estatística dos Resultados	49
5. Conclusões e Perspectivas	56
5.1 - Conclusões.....	56
5.2 - Perspectivas	57
Referências Bibliográficas.....	58
Anexos	

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.....	6
Figura 2.2 - Etapas da Transesterificação dos triglicerídeos	7
Figura 2.3 - Pirolise de triglicerídeos (1) levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetonas (3), acroleína (4), e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) saturações terminais. É perceptível aferir que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso.	10
Figura 2.4 - Reação de Esterificação onde o ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água.	11
Figura 2.5 - Mecanismo de reação de esterificação.....	12
Figura 2.6 - Miscibilidade de óleo de soja e etanol a partir da temperatura ambiente até 400°C, a 100 bar, com razão molar óleo:álcool de 1:16.....	19
Figura 3.1 - Figura esquemática da unidade experimental para síntese de biodiesel em modo contínuo.	32
Figura 4.1 - Efeito da temperatura sobre o rendimento da reação - pressão de 15 MPa e razão molar óleo:etanol de 1:40, (a) sem recheio no reator (porosidade 1,0); com recheio de partículas de vidro com porosidades (b) 0,42; (c) 0,38; e (d) 0,32.	43
Figura 4.2 - Efeito da porosidade do leito do reator sobre o teor em ésteres da reação em diferentes condições de vazões e de temperatura.	44
Figura 4.3 - Efeito do tempo de residência sobre o teor em ésteres da reação em diferentes condições operacionais.	46
Figura 4.4 - Efeito da razão molar (óleo de soja:etanol) sobre o teor em ésteres, nas condições de 15 MPa, 350 °C, porosidade de 0,38 e vazões de 0,3; 0,5 e 1,0 mL/min.	47
Figura 4.5 - Resultados do modelo de regressão múltipla: (a) diagrama de Pareto e (b) gráfico de ajuste dos dados experimentais com os valores preditos pelo modelo.	51
Figura 4.6 - Resultados da regressão de superfície de resposta: (a) diagrama de Pareto e (b) gráfico de ajuste dos dados experimentais com os valores preditos pelo modelo.....	52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Comparação de algumas características físico-químicas do biodiesel com o diesel puros.	8
Tabela 2.2 - Algumas referências da produção de biodiesel usando diferentes oleagionosas ...	9
Tabela 2.3 - Comparativo das variáveis de processos entre as diferentes rotas de produção de biodiesel.....	17
Tabela 3.1 - Condições operacionais para o planejamento de experimentos	36
Tabela 4.1 - Resultados do Planejamento Experimental em diferentes condições operacionais, mantendo-se a razão molar 1:40 e a pressão 15 MPa.....	40
Tabela 4.2 - Resultados das corridas experimentais a 350° C, 15 MPa e porosidade 0,38, em diferentes condições de razão molar e vazão de alimentação..	41
Tabela 4.3 - Comparação de diferentes resultados obtidos em estudos reportados na literatura para a transesterificação supercrítica em reator tubular com e sem recheio.	49

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 – Introdução

O suprimento de energia constitui um assunto estratégico de grande importância para as nações. O século passado foi marcado pela excessiva dependência global de combustíveis fósseis na geração de energia necessária para o desenvolvimento social e tecnológico (Lee *et al.*, 2014). O uso desenfreado dos combustíveis fósseis tem ocasionado um progressivo esgotamento desta fonte energética. Por isso, a busca por recursos alternativos, em substituição principalmente aos derivados do petróleo, vem se ampliando nas últimas décadas (Lopes *et al.*, 2012).

Dentre os recursos energéticos renováveis, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição, parcial ou total, do óleo diesel em motores de ignição por compressão. Porém, apesar do óleo vegetal apresentar características comburentes, não pode ser utilizado diretamente como combustível em função da sua elevada viscosidade, que pode causar danos nos motores atuais movidos a diesel. Além disso, devido ao fato dos óleos vegetais apresentarem ácidos carboxílicos na sua composição, quando são submetidos a altas temperaturas, obstruem os dutos de circulação de lubrificantes, gerando resíduos sólidos, que comprometem seriamente o adequado funcionamento dos motores (Ferrari *et al.*, 2005).

Portanto, uma solução para o uso de óleos vegetais em motores é, justamente, a fabricação do biodiesel (Saka & Kusdiana, 2001a). A produção do biodiesel nada mais é que a transformação química de óleo vegetal *in natura* em compostos que tenham características similares ao diesel de petróleo. Em geral, estes compostos são ésteres de ácidos graxos, cuja transformação pode ser realizada por distintas rotas tecnológicas, tais como: diluições diretas do óleo vegetal no óleo diesel, craqueamento térmico e reações de alcoolize (também conhecida como transesterificação). Atualmente, a transesterificação é a rota mais utilizada no mundo, tanto pela sua simplicidade de execução quanto pelos resultados satisfatórios encontrados nas propriedades do produto final, conhecido como biodiesel (Patil *et al.*, 2010; Vieitez *et al.*, 2011a).

Atualmente, foi publicado um boletim dos combustíveis renováveis, através da secretaria de petróleo, gás natural e combustíveis renováveis do ministério de Minas e Energia, o qual divulgou os dados de produção internacional de biodiesel do ano de 2015. O Brasil foi o segundo maior produtor com 3,9 milhões de m³. Dentre as várias opções de matéria-prima para a produção de biodiesel, no Brasil, o óleo de soja é a principal fonte. No entanto, devido à diversidade climática e à grande extensão territorial, tem sido feito

incentivos para utilização de outros tipos de matérias-primas que não façam parte da matriz oleaginosa com fins alimentícios (Pinto *et al.*, 2005). Com relação ao álcool reagente, diversos países têm utilizado o metanol nas reações de transesterificação (Saka & Kusdiana, 2004a; Marchetti *et al.*, 2007). Todavia, no Brasil, a utilização do etanol é favorável, já que o país é um dos maiores produtores mundiais de etanol obtido da cana de açúcar, sendo este também classificado como um recurso renovável.

Analisando as rotas de produção de biodiesel, pode-se afirmar que o processo convencional de transesterificação catalítica alcalina é o mais amplamente utilizado em escala industrial. Entretanto, possui alto custo de produção e elevada demanda de energia. Estes aspectos são devido ao processo tradicional envolver múltiplas etapas de reação, recuperação do catalisador e dos reagentes não convertidos, purificação dos ésteres, separação da glicerina como subproduto, além do tratamento do efluente líquido alcalino (Vieitez *et al.*, 2008).

Na busca por novas tecnologias de produção de biodiesel, os processos utilizando álcool em condições supercríticas têm sido amplamente investigados. Tais processos tem apresentado resultados com alto rendimento em ésteres e baixo tempo de reação, associado ao fato de dispensar o uso de catalisadores e solventes orgânicos, uma vez que o próprio álcool atua como reagente e solvente do meio, proporcionando uma maior facilidade na etapa de separação e purificação dos ésteres produzidos (Doná *et al.*, 2013; Farobie *et al.*, 2015a). Por outro lado, na tecnologia supercrítica são empregadas condições severas de temperatura e pressão durante a reação, além de excesso de álcool em relação ao óleo vegetal.

Embora diversos trabalhos científicos tenham reportado estudos de produção de biodiesel em condições supercríticas do álcool, a maioria destes avalia os efeitos das variáveis operacionais sobre a cinética de conversão em biodiesel. Para tal, é comum o uso de reatores idealizados de mistura perfeita, onde os efeitos de transferência de massa podem ser negligenciados, preponderando-se os efeitos reacionais. Por outro lado, a importância de uma operação contínua tem levado a alguns estudos de produção de biodiesel em meio supercrítico utilizando reatores tubulares. Porém, a miscibilidade do álcool no óleo vegetal é limitada, mesmo em condições supercríticas. Desta forma, os efeitos de transferência de massa passam a ser relevantes nesta configuração de reator, já que não dispõem de promotores de mistura, ao contrário do que ocorre nos reatores idealizados. Neste sentido, acredita-se que a inclusão de promotores de mistura pode proporcionar um aumento da miscibilidade neste tipo de reatores. Embora existam vários trabalhos de produção de biodiesel em meio supercrítico usando reatores tubulares, não há estudos que avaliem o uso de promotores de mistura e sua

influência no rendimento do processo. Em geral, tais trabalhos abordam principalmente a idealização do efeito cinético, avaliando-se várias fontes de óleo vegetal e distintos tipos de álcool como reagentes, além de diferentes condições operacionais. Portanto, ainda há uma lacuna de investigação no que diz respeito à avaliação da influência de variáveis do processo em reator tubular usando leito de recheio inerte como agente de promotor de mistura na transesterificação de biodiesel em meio supercrítico.

Com base no exposto, o presente trabalho busca estudar a produção supercrítica de biodiesel, a partir do óleo de soja (por ser a principal fonte de matéria-prima no Brasil) e etanol (recurso também renovável no Brasil, obtido da cana de açúcar), em um reator tubular com diferentes granulometrias de recheios de partículas inertes (vidro), avaliando a influência da temperatura, vazão de alimentação dos reagentes no reator, porosidade do leito de inertes e razão molar entre o óleo e o álcool no teor em ésteres.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 - Revisão Bibliográfica

Nesta seção será apresentada uma revisão da literatura sobre os principais assuntos abordados neste trabalho: biodiesel e suas rotas de produção a partir de óleos vegetais, transesterificação em fluidos supercríticos, bem como processos batelada e contínuos para a produção de biodiesel.

2.1 -Biodiesel

Por definição, o biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, podendo ser produzido por fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais (Demirbas, 2008). Este, também denominado de ésteres de ácidos graxos, é produto da reação de um triglicerídeo, ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal), e um álcool reagente, na presença ou não de um catalisador (Tapanes *et al.*, 2008). Essa reação é quimicamente conhecida como transesterificação, e pode ser melhor visualizada através das três etapas consecutivas e reversíveis mostradas nas Figuras 2.1 e 2.2.

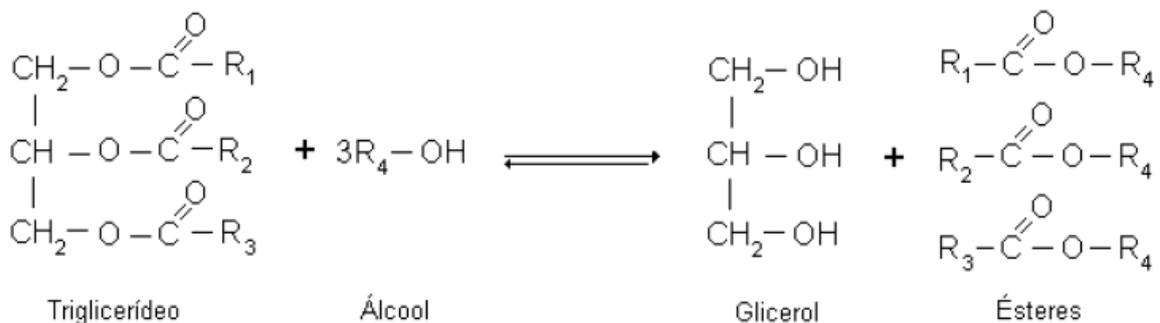


Figura 2.1 - Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos. Fonte: Abbaszaadeh *et al.* (2012).

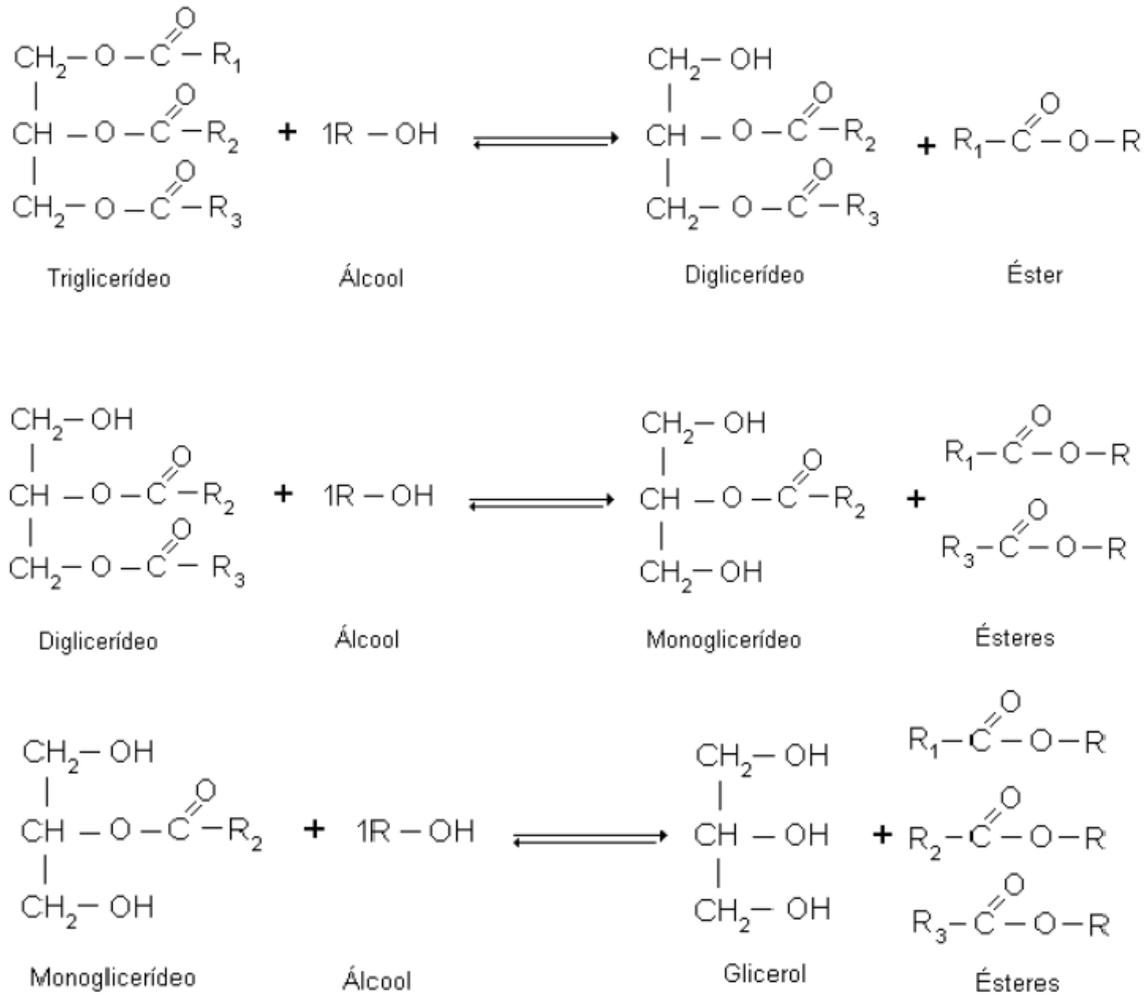


Figura 2.2 - Etapas da Transesterificação dos triglicerídeos. Fonte: Innocentini (2007).

No processo de transesterificação, triglicerídeos são convertidos em ésteres de ácidos graxos que apresentam viscosidade, ponto de fulgor, ponto de congelamento e resíduo de carbono, mais baixos que os do óleo original. Assim, o produto da transesterificação apresenta características similares ao diesel convencional, conforme pode ser visto na Tabela 2.1, possibilitando seu uso em motores à diesel sem que haja necessidade de alterações ou adaptações (Marchetti *et al.*, 2007).

Tabela 2.1 - Comparação de algumas características físico-químicas do biodiesel com o diesel puros. Fonte: Ferreira *et al.* (2009); Souza *et al.* (2009)

Propriedade	Biodiesel	Diesel
Massa específica a 20°C (Kg/m ³)	850-900	820-880
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	3,0 - 6,0	2,0-5,0
Ponto de Fulgor (°C)	Min. 100	Min. 38
Índice de acidez (mg KOH/g)	Máx. 0,5	Máx. 0,8
Teor de Enxofre	0,0	Máx. 0,2
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	42,61	50,99

Parente (2003) listou algumas vantagens relevantes de utilização do biodiesel em comparação com diesel convencional, no que se refere a aspectos:

- ✓ Ambientais: tem caráter renovável e biodegradável, por ser livre de enxofre e aromáticos; reduz as emissões de material particulado como monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos; possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados, por exemplo, de frituras.
- ✓ Econômicos: reduz a dependência do óleo diesel obtido do petróleo; possibilita o fortalecimento do agronegócio; induz um desenvolvimento regional sustentável.
- ✓ Sociais: contribui para a fixação do homem no campo, gerando empregos nas áreas rurais, e, também, industriais.
- ✓ Técnicos: melhor combustão, devido ao alto número de cetano; apresenta bom caráter lubrificante; possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel, ou seja, forma uma mistura inflamável de combustível de vapor quando submetidos a maiores temperaturas, portanto, é mais seguro.

Na produção do biodiesel, todos os óleos vegetais referidos como óleos fixos ou triglicerídeos podem ser usados como matéria-prima para produção de biodiesel. As mais utilizadas, no Brasil, são óleos de soja e de canola, além de alguns tipos de óleos de fritura, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições industriais (Parente, 2003; Lopes & Neto, 2011).

Os triglicerídeos, também chamados de triacilgliceróis, são os principais componentes de óleos vegetais e gorduras animais. Quimicamente, triglicerídeos são formados por três

ácidos graxos conectados com um glicerol. Tipicamente, triglicerídeos de óleos e gorduras contêm diversos tipos de ácidos graxos, de forma que cada óleo e gordura têm um perfil ou composição distinta, em termos de combinação dos ácidos graxos. Uma vez que diferentes ácidos graxos possuem diferentes propriedades físicas e químicas, o perfil de ácidos graxos é possivelmente o principal parâmetro a influenciar as propriedades de óleos vegetais e gorduras animais. (Knothe, 2005).

A fonte para a produção de biodiesel é escolhida de acordo com a disponibilidade de cada região ou país. Como mencionado anteriormente, qualquer fonte de ácidos graxos pode ser usada para preparar biodiesel desde que cumpra dois requisitos importantes: baixo custo e produção em grande escala (Pinto *et al.*, 2005). Diversos estudos têm produzido biodiesel a partir de diversas fontes oleaginosas, como pode ser visto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Algumas referências da produção de biodiesel usando diferentes oleaginosas.

Oleaginosas	Referências
Linhaça	Kumar <i>et al.</i> , 2013; Dixit <i>et al.</i> , 2012; Demirbas, 2008
Mamona	Rodríguez-Guerrero <i>et al.</i> , 2013; Vieitez <i>et al.</i> , 2011a; Jesus, 2010
Soja	Palacios-Nereo <i>et al.</i> , 2016; Trentin <i>et al.</i> , 2011; Vieitez <i>et al.</i> , 2008
Pinhão Manso	Salar-García <i>et al.</i> , 2016; Teo <i>et al.</i> , 2015; Lopes <i>et al.</i> , 2012
Girassol	Velez <i>et al.</i> , 2012; Santana <i>et al.</i> , 2012; Madras <i>et al.</i> , 2004
Macaúba	Navarro-Díaz <i>et al.</i> , 2014; Basso <i>et al.</i> , 2013; Doná <i>et al.</i> , 2013
Côco	Lin&Tan, 2014; Jiang & Tan, 2012; Bunyakia <i>et al.</i> , 2006
Canola	Farobie & Matsumura, 2015b; Farobie <i>et al.</i> , 2015a; Ataya <i>et al.</i> , 2008
Palma	Sootchiewcharn <i>et al.</i> , 2015; Jesus, 2014; Song <i>et al.</i> , 2008
Colza	Tomic <i>et al.</i> , 2015; Saka & Isayama, 2009; Saka & Kusdiana, 2001a

Neste contexto, inúmeras pesquisas vêm sendo conduzidas no sentido da seleção e adaptação de outras oleaginosas para serem empregadas na produção de biodiesel. Alguns trabalhos como os de Nan *et al.* (2015) e Jazzar *et al.* (2015) reportaram sobre a produção do biocombustível obtido através das microalgas *Nannochloropsis gaditana* e *Chlorella protothecoides*, respectivamente. Ainda pode ser citado o trabalho de Rade *et al.* (2015), no qual utilizaram soja degomada como matéria prima, pois não concorre diretamente com o óleo de soja refinado e é composta pelos principais componentes deste, sendo de baixo custo e não comestível.

2.2 - Rotas de Produção de Biocombustíveis

Em geral, o biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos resultantes de transformação que pode ser realizada por distintas rotas tecnológicas.

2.2.1 - Pirólise

A pirólise é definida como uma reação endotérmica, cuja conversão dos reagentes ocorre na presença de algum tipo de catalisador e na ausência de oxigênio ou ar atmosférico. O processo de pirólise de óleos e gorduras, ilustrado, de forma generalizada na Figura 2.3, ocorre geralmente em temperaturas acima de 350 °C (Suarez *et al.*, 2007). Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como: alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem das cadeias de ácidos graxos dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados. Na Figura 2.3, a etapa (i) descreve o triglicerídeo sendo decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, respectivamente. As etapas (ii) e (iii) descrevem a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos por descarbonilação e descarboxilação, consecutivamente.

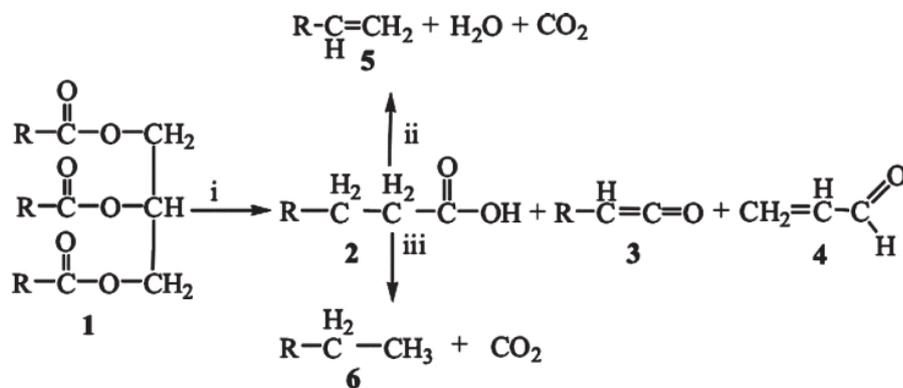


Figura 2.3 - Pirólise de triglicerídeos (1) levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetonas (3), acroleína (4), e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) saturações terminais. É

perceptível aferir que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso (Fonte: Suarez *et al.*, 2007).

Apesar da simplicidade do uso apenas de altas temperaturas para realizar a pirólise, o óleo craqueado possui elevados resíduos de carbono e teor de cinzas, além de compostos oxigenados, que o tornam levemente ácido, e por isso precisam ser removidos, eliminando, portanto, os benefícios ambientais, como a redução nas emissões de CO, HC, particulados e etc. Outras desvantagens significativas são a grande demanda de energia e a baixa seletividade nos produtos de decomposição dos óleos vegetais. (Suarez *et al.*, 2007).

2.2.2 - Esterificação

A reação de esterificação (Figura 2.4) ocorre quando se tem ácidos graxos livres na presença de álcool para formar ésteres através da reação de condensação (Kansedo & Lee, 2014). Estas reações, quando acontecem com álcoois de cadeia curta (metanol e etanol), são catalisadas por ácidos (ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico) e, devido ao caráter reversível da reação, geralmente é adicionado excesso de álcool para alcançar um melhor rendimento da reação.

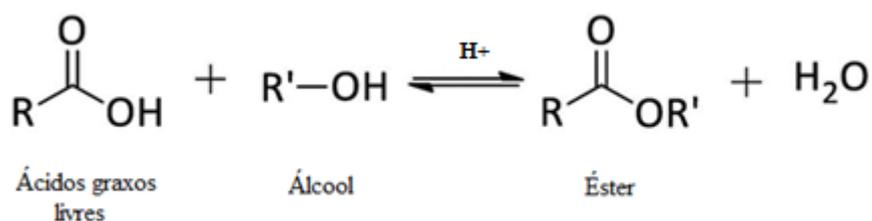


Figura 2.4 -Reação de Esterificação onde o ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água.

Segundo Yin *et al.* (2008), o mecanismo de esterificação dos ácidos graxos é detalhado conforme a ilustração na Figura 2.5. Nesta reação, o grupo carbonila do ácido é protonado por um ácido de Brønsted, formando um carbocátion, que sofre um ataque

nucleofílico do álcool à carbonila, produzindo um intermediário tetraédrico que elimina uma molécula de água e forma um éster. No final da reação o catalisador é regenerado.

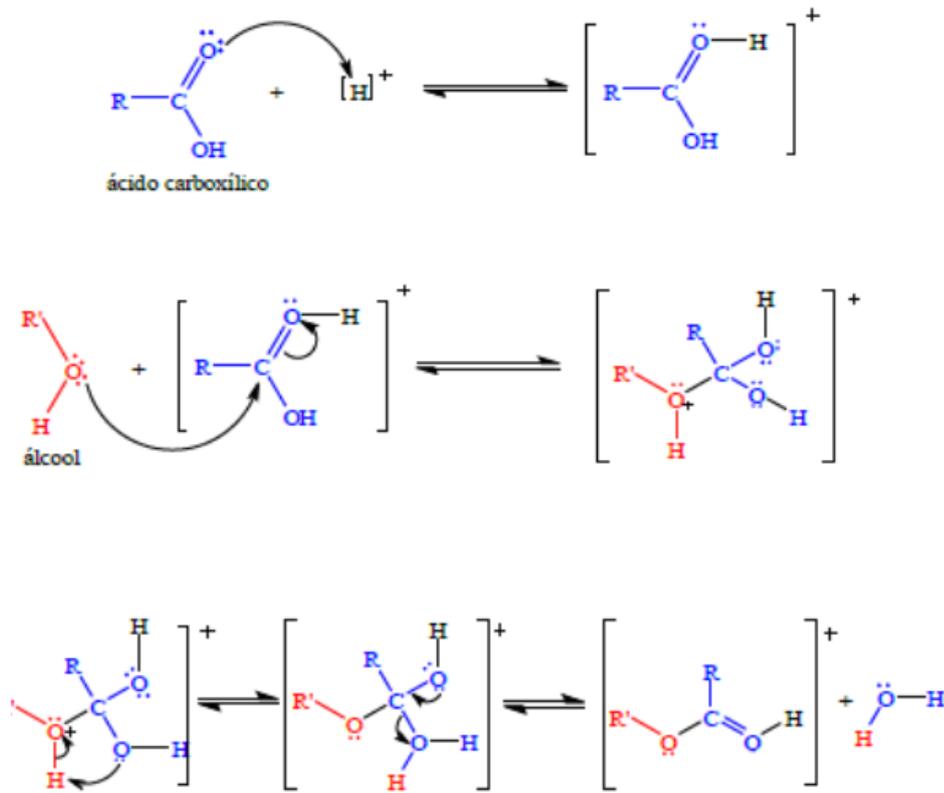


Figura 2.5 - Mecanismo de reação de esterificação. Fonte: Machado (2013)

Alguns fatores que influenciam o rendimento da conversão de ácidos graxos em ésteres são a quantidade disponível de matérias primas, a temperatura, a quantidade e o tipo de catalisador, dentre outros.

2.2.3 - Transesterificação Catalítica

A transesterificação é o processo tecnicamente mais eficiente e mais viável para a produção de biodiesel em larga escala, com minimização de subprodutos, desde que as matérias primas mantenham um nível mínimo de qualidade. Este processo pode ser conduzido na presença de catalisadores homogêneos (ácidos ou básicos) ou heterogêneos (químicos ou enzimáticos).

2.2.3.1 - Catálise Alcalina Homogênea

A transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos de baixo custo é uma reação relativamente simples, que ocorre à pressão atmosférica, com temperaturas inferiores a 80°C e com menor razão molar óleo:álcool em relação à catalise ácida homogênea. Quando utilizada a mesma quantidade de catalisador, as taxas de reação são cerca de 4000 vezes mais rápidas com a catálise alcalina do que com a catálise ácida (Suarez *et al.*, 2007). Por isso, a transesterificação de óleo vegetais via catálise alcalina é a mais aplicada mundialmente para produção de biodiesel nos processos industriais.

Em contrapartida, a presença de água e ácido graxo pode levar a reações indesejadas, tais como: saponificação e hidrólise do éster, principalmente em reações conduzidas a altas temperaturas (Talukder *et al.*, 2010). A reação de saponificação, além de diminuir o rendimento da transesterificação, gera emulsões e dificulta a separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Sendo assim, o uso de catalisadores alcalinos homogêneos em reações de transesterificação exige matéria-prima com especificações mais rigorosas, envolvendo um número maior de etapas na produção do biodiesel (elevando os custos), gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos (principalmente na etapa de lavagem do biodiesel para neutralização do catalisador) e impossibilitando a recuperação do catalisador, por este ser de difícil remoção. Por causa disso, tal rota de produção apresenta aspectos limitantes do ponto de vista ambiental, devido à geração de grandes quantidades de resíduos e a dificuldade para reciclá-lo (Xie & Huang, 2006; Encinar *et al.*, 2007).

2.2.3.2 - Catálise Ácida Homogênea

A transesterificação empregando catalisadores homogêneos ácidos minimiza a ocorrência da reação de saponificação, geralmente presente na catálise alcalina, (Kusdiana & Saka, 2004c). No entanto, o uso dos catalisadores homogêneos ácidos, como por exemplo o ácido sulfúrico, exige altas temperaturas e requer maiores razões molares óleo:álcool nas reações de transesterificação. Além disso, o uso deste tipo de catalisador apresenta um grau relevante de dificuldade quanto a sua separação do biodiesel, a qual é necessária para prevenção de possíveis danos às partes integrantes dos motores (Pinnarat & Savage, 2008).

Esta rota de produção é recomendada quando se usa matérias-primas de elevada acidez, uma vez que o catalisador ácido homogêneo pode promover, simultaneamente, a transesterificação do triglicerídeo e a esterificação dos ácidos graxos livres para ésteres de ácidos graxos (Pinnarat & Savage, 2008; Knothe, 2005).

Os ácidos mais comuns utilizados como catalisadores para transesterificação de catálise ácida incluem: sulfúrico, fosfórico, hidrolórico e ácidos sulfônicos orgânicos (Balat & Balat, 2010).

2.2.3.3 - Catalisadores Heterogêneos Químicos

Para contornar as dificuldades encontradas com a utilização dos catalisadores homogêneos, principalmente no que se refere aos processos de separação biodiesel/catalisador, emprega-se uma linha alternativa de catalisadores sólidos, designados por catálise heterogênea química (Puna *et al.*, 2008).

A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos para a transesterificação dos triglicerídeos em biodiesel pode implicar na eliminação de diversos processos de lavagem do biodiesel e recuperação do catalisador, permitindo assegurar maior eficiência e rentabilidade do processo, baixando os custos de produção e possibilitando ainda a implementação do processo em regime contínuo (Cordeiro *et al.*, 2011; Kiss *et al.*, 2007).

A utilização de catalisadores heterogêneos permite aumentar o tempo de duração do catalisador, pois não é necessária recirculação, nem regeneração do estado inicial deste, visto que o tempo de utilização é superior aos processos convencionais de catálise homogênea, acarretando menos substituições no reator, no caso de ser um leito fixo catalítico. Tal fato implica em uma maior qualidade do produto final e do produto secundário, a glicerina (Kim *et al.*, 2004).

Todavia, a principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos usados para a transesterificação é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos os processos homogêneos (Pinto *et al.*, 2005).

2.2.3.4 - Catalisadores Heterogêneos Enzimáticos

A transesterificação de triglicerídeos com um álcool, na presença de uma lipase extracelular ou intracelular tem sido utilizada para a produção de biodiesel, sendo mais comum, o uso dessas enzimas na sua forma imobilizada, permitindo o reuso desse biocatalisador, reduzindo custos e ainda melhorando a qualidade do produto obtido. A produção enzimática do biodiesel pode ser realizada usando solventes orgânicos (geralmente hexano ou heptano) ou, simplesmente, usando a mistura dos substratos (lipídeos e álcool). Neste último caso, é recomendado que o álcool seja adicionado em pequenas porções, de forma a manter baixas concentrações do mesmo, evitando assim a inativação da enzima (Rosa *et al.*, 2009).

A transesterificação enzimática pode ocorrer em temperaturas de operação mais baixas (em torno de 25 °C a 60 °C), com maior facilidade de separação do glicerol gerado como subproduto e melhor purificação dos ésteres produzidos. Além disso, as enzimas utilizadas como catalisadores heterogêneos podem ser recuperadas e reutilizadas por diversos ciclos (Rosa *et al.*, 2009).

Embora o uso de biocatalisadores seja atrativo, em razão das facilidades de purificação, há fatores que limitam a aplicação, em larga escala, dos processos enzimáticos como o fato dos tempos reacionais serem muito longos e as transformações (e rendimentos) serem ainda baixas, o que resulta em monoglicerídeos, diglicerídeos e, às vezes, triglicerídeos no produto final (Antczak *et al.*, 2009).

Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos na direção do desenvolvimento para redução dos custos dos sistemas enzimáticos, o elevado custo de produção e purificação das enzimas, bem como a cinética relativamente lenta do processo, ainda tem sido os maiores obstáculos para a produção em grande escala de biodiesel com tais biocatalisadores (Madras *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2007).

Marchetti *et al.* (2007) explicaram que a produção de biodiesel utilizando enzimas ocorre em velocidade consideravelmente menor que a catálise química na rota alcalina. Isso leva à necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que aumenta os custos de produção. Logo, o uso de catalisador enzimático no processo produtivo do biodiesel ainda

necessita de estudos de otimização das condições de reação, para estabelecer características que as tornem disponíveis para aplicações industriais.

2.2.4 - Transesterificação Supercrítica

Conforme citado anteriormente, dentre os métodos de transesterificação atualmente, o mais utilizado para a produção de biodiesel faz uso de catalisadores alcalinos com operação em reatores do tipo batelada (Kusdiana & Saka, 2004c). Nesse processo, algumas desvantagens são evidenciadas, tais como: impossibilidade de reutilização do catalisador; a necessidade das etapas de purificação dos produtos finais, tornando o processo ainda mais longo; sensibilidade à água e aos ácidos graxos livres, os quais podem reagir com o catalisador alcalino produzindo sabão no meio reacional, dificultando ainda mais o processo de separação e purificação. Desta forma, para a obtenção do biodiesel isento de contaminantes, a maioria das indústrias necessitam executar, além da reação de transesterificação propriamente dita, etapas de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres (Kasteren & Nisworo, 2007), além da purificação do biodiesel para separação do catalisador e de produtos saponificados.

Quando a reação de transesterificação ocorre em condições supercríticas em relação ao álcool, ou seja, com temperatura e pressão elevadas, o uso de catalisadores não se faz necessário. A transesterificação utilizando álcoois em condições supercríticas, também conhecido na literatura como método supercrítico, usa a relação existente entre a temperatura e a pressão nas proximidades do ponto crítico para modificar as propriedades termofísicas dos reagentes (tais como: densidade e poder solvente, compressibilidade e expansão volumétrica, constante dielétrica e polaridade) para favorecer a taxa de reação entre as espécies álcool e óleo (Saka & Kusdiana, 2001a; Jesus, 2010).

De acordo com Saka & Kusdiana (2001a) e Ding *et al.* (2011), quando o álcool está no estado supercrítico, existe a formação de uma única fase entre o álcool e o óleo, o que não acontece nos processos convencionais. Este fato ocorre devido à diminuição da constante dielétrica e do parâmetro de solubilidade do álcool no estado supercrítico, aumentando, por conseguinte a solubilidade mútua do sistema óleo e álcool. O álcool, nestas condições, consegue solubilizar substâncias não polares como óleo e gorduras.

Outra vantagem desse processo é a ausência da etapa de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres, já que o método supercrítico não é

sensível a estes contaminantes, como mostrado por Saka & Kusdiana (2001a) e Kasteren & Nisworo (2007). De acordo com Kusdiana & Saka (2004b), a presença de água no meio reacional favorece a formação de ésteres alquílicos, além de facilitar a separação dos produtos da reação, uma vez que a glicerina é mais solúvel em água do que no álcool. Essas características fazem com que essa rota de síntese seja tolerante à variação da qualidade dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.

Resumidamente, He *et al.* (2007) destacam as vantagens do método supercrítico em relação às demais metodologias apresentadas para produção de biodiesel:

- ✓ Nenhum catalisador é utilizado na reação, assim os processos de purificação são mais simples. A reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional de transesterificação e a taxa de conversão é mais elevada.
- ✓ Matérias-primas de baixa qualidade podem ser usadas no método supercrítico, uma vez que elevados teores de ácidos graxos livres e água não acarretam efeito negativo na reação.

Gumba *et al.* (2016) apresentam um comparativo das rotas de produção de biodiesel, dentre as catalíticas e não catalíticas, conforme os dados da Tabela 2.3. É possível notar como vantagens do método supercrítico em relação à reação catalítica: a ausência de catalisador; a reação é de 8 a 24 vezes mais rápida; e só necessita a remoção do excesso de metanol do produto final. Por outro lado, nota-se que no processo supercrítico, condições mais severas de temperatura e pressão são necessárias.

Tabela 2.3 - Comparativo das variáveis de processos entre as diferentes rotas de produção de biodiesel. Fonte: Gumba *et al.* (2016)

Parâmetro	Catalisador Homogêneo	Catalisador Heterogêneo	Álcool Supercrítico	Catalisador Enzimático
Temperatura (°C)	40 – 75 (catalisador básico), 50 – 100 (catalisador ácido)	60 – 65 (catalisador básico), 30 – 460 (catalisador ácido)	230 – 350	35 – 60
Pressão (MPa)	Pressão Atmosférica	0,05 – 20	10 - 35	N/A*
Razão Molar óleo:álcool	1:3 – 1:9 (catalisador básico), 1:30 – 1:50 (catalisador ácido)	1:6 – 1:18 (catalisador básico), 1:6 – 1:70 (catalisador ácido)	1:40 – 1:45	1:3 – 1:18
Tempo de Reação (min)	60 – 280 (catalisador básico), mais de 280	30 – 120 (catalisador básico), 180 – 1200 (catalisador ácido)	3 - 60	Mais de 1440

	(catalisador ácido)			
Recuperação de Glicerol	Difícil (catalisador básico), moderado (catalisador ácido)	Moderado (catalisador básico), fácil (catalisador ácido)	Fácil	Fácil
Purificação do Produto	Difícil (catalisador básico), moderado (catalisador ácido)	Fácil (catalisador básico), fácil (catalisador ácido)	Fácil	Fácil
Efeito da Água	Reação de inibição (catalisador básico), tolerante a baixa quantidade de água (catalisador ácido)	Reação de inibição (catalisador básico), tolerante a baixa quantidade de água (catalisador ácido)	Aumento da taxa de reação	Efeito negativo, quando em grande quantidade
Efeito dos Ácidos Graxos Livres	Saponificação (catalisador básico), sem influencia (catalisador ácido)	Saponificação (catalisador básico), sem influência (catalisador ácido)	Sem influência	Sem influência

*Não disponível

Silva & Oliveira (2014) estudaram o uso do método supercrítico para produção de biodiesel, descrevendo as características do método e discutindo a influência operacional dos parâmetros no rendimento em ésteres. Eles afirmaram que estudos na literatura mostram que a temperatura de reação é a variável principal para determinar a extensão da reação. Geralmente, um aumento da temperatura leva a um aumento acentuado na conversão e na velocidade da reação, entretanto, em temperaturas acima de 350°C, pode ocorrer uma diminuição do rendimento, devido a degradação. A literatura relata que a melhor temperatura de reação depende do comprimento e do grau de saturação das cadeias de ácidos gaxos do óleo. Uma outra variável estudada pelos autores foi a pressão. A pressão do sistema tem influência nas propriedades de um fluido supercrítico, e por isso quando se encontra ligeiramente maior que a pressão crítica, o rendimento é menor quando comparado a altas pressões. Alguns pesquisadores acreditam que pressões acima de 20 MPa podem não ser industrialmente viáveis, pois aumentam o custo para a produção de biodiesel em condições supercríticas. Além da temperatura e pressão, uma outra importante variável que afeta o rendimento em ésteres é a razão molar óleo:álcool. Uma vez que o método supercrítico dispensa o uso de catalisador, um aumento na quantidade de álcool deve permitir um maior contato entre os reagentes, favorecendo a reação.

Os diversos benefícios que a transesterificação supercrítica pode proporcionar é de grande interesse tecnológico. Por esta razão, diversos pesquisadores têm estudado diferentes

condições de operação, visando avaliar tecnicamente essa metodologia para produção de biodiesel.

Os estudos apontam que o aumento da temperatura na reação de transesterificação em condições supercríticas influencia favoravelmente a conversão em ésteres. Campanelli *et al.* (2010) observaram esta influência e obtiveram os maiores rendimentos com a temperatura de 345 °C. Anitescu *et al.* (2008) observaram que, quanto maior a temperatura, mais semelhantes ficam as propriedades entre o álcool e o óleo, bem como a análise do comportamento de fases do meio reacional, indicando que, para o sistema estar completamente homogêneo (miscível) na pressão investigada, são necessárias temperaturas em torno de 400°C. A Figura 2.6 demonstra a evolução do comportamento de fases em função da temperatura do meio reacional apresentada por Anitescu *et al.* (2008). Também, Tan *et al.* (2010) observaram que o rendimento na conversão de ésteres metílicos foi maior na temperatura de 400°C. Sawangkeaw *et al.* (2010) conduziram uma reação com razão molar óleo de soja:metanol de 1:42 e pressão de 28 MPa, e notaram que a velocidade da reação aumenta em sete vezes quando a temperatura é elevada de 210°C para 280°C.

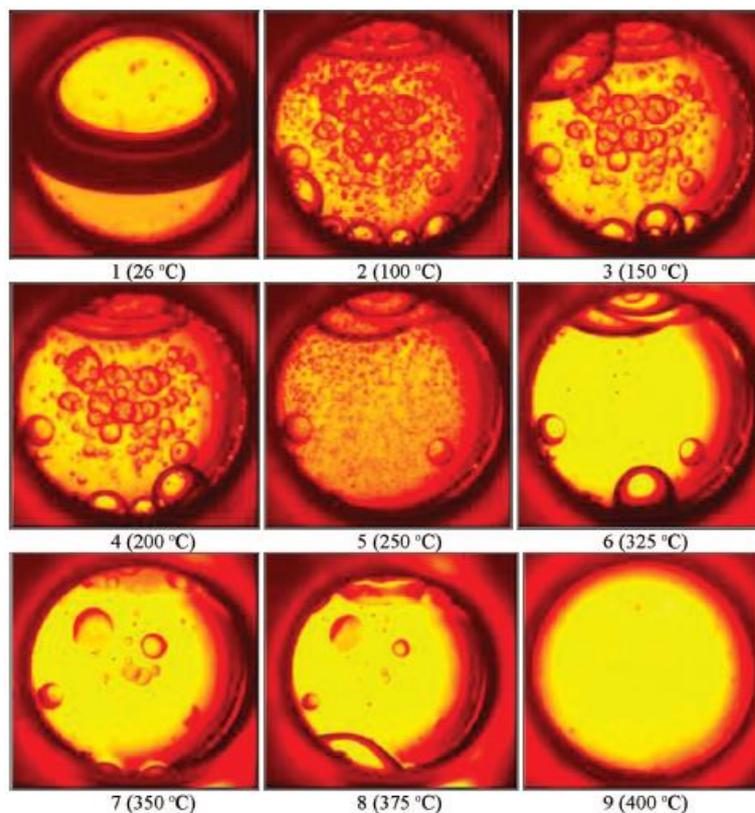


Figura 2.6 - Miscibilidade de óleo de soja e etanol a partir da temperatura ambiente até 400°C, a 10 MPa, com razão molar óleo:álcool de 1:16. Fonte: Anitescu *et al.* (2008)

Embora a temperatura aumente a velocidade de reação, a utilização de temperatura demasiadamente elevada conduz ao efeito de degradação dos ácidos graxos insaturados (Sawangkeaw *et al.*, 2010). Esse efeito de degradação foi observado também por Kusdiana & Saka (2001b), os quais verificaram que em temperaturas elevadas, após um certo período de tempo, pode ocorrer degradação dos produtos da reação, ocasionando a redução da conversão. Quesada-Medina & Olivares-Carrillo (2011b) avaliaram também a degradação térmica dos ésteres metílicos, durante a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas em um reator batelada. Estes autores fizeram o estudo na faixa de temperatura de 250 a 350 °C, pressão de 12 a 43 MPa e tempo de reação de 15 a 90 minutos. Os autores relataram que a partir da temperatura de 300 °C ocorreu a degradação térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos e tal degradação cresceu com o aumento da temperatura. Vieitez *et al.* (2011a) investigaram a decomposição de ácidos graxos na reação de transesterificação supercrítica com óleo de soja em metanol e na reação supercrítica com óleo de soja em etanol. As reações foram conduzidas em reator tubular, na faixa de temperatura de 250 °C a 350 °C, pressão de 20 MPa e razão molar óleo: álcool de 1:40. Os autores constataram que em temperaturas acima de 300 °C ocorreu a decomposição dos ácidos graxos em ambas as reações, sendo a maior na reação que utilizou o metanol na temperatura de 350 °C e tempo de residência de 45 minutos. Além desses autores, Saka & Isayama (2009) constataram que temperaturas inferiores a 300°C conduzem a um baixo rendimento de ésteres e superiores a 380 °C acarretam em degradação dos produtos da reação.

Uma outra variável de processo, comumente avaliada nos estudos de transesterificação supercrítica, é a pressão. Em geral, os trabalhos apontam para o fato de que o aumento da pressão no sistema modifica as propriedades do álcool, elevando o produto iônico e fazendo com que o álcool atue como reagente e catalisador ácido. Também, a miscibilidade do fluido é melhorada, ocorrendo mais colisões entre as moléculas de óleo e álcool, favorecendo a velocidade da reação. Song *et al.* (2008) investigaram um reator do tipo batelada para produzir biodiesel, a partir do óleo de palma, em diferentes condições de temperatura (200 a 400°C), pressão (5 a 45MPa), relação molar óleo:metanol (1:3 a 1:80) e tempo reacional (0,5 a 20 minutos). Os resultados demonstraram que o aumento da pressão do sistema favoreceu a formação de produtos, porém acima de 30 MPa não houve diferença significativa na conversão da reação. Em contrapartida, Bunyakiat *et al.* (2006) observaram que nas pressões de 10 e 19 MPa a conversão em ésteres metílicos praticamente não apresentou diferenças significativas (65,8% e 67,8%), quando as transesterificações foram realizadas em modo contínuo, na razão molar óleo:metanol de 1:24 e na temperatura de 350 °C.

Adicionalmente, a razão molar óleo:álcool constitui outra variável investigada nos estudos de transesterificação conduzida em condição supercrítica. O aumento da razão molar desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos e também reduz a temperatura crítica. Vale ressaltar que esta condição possibilita aumentar a miscibilidade do óleo no álcool, melhorando o rendimento da reação. Bunyakiat *et al.* (2006) promoveram a reação de transesterificação do óleo de palma e de côco em metanol supercrítico utilizando um reator tubular. Vieitez *et al.* (2011b) e Silva *et al.* (2007) trabalharam com óleo de soja e etanol supercrítico. Nesses estudos, foi evidenciado que a elevada quantidade de álcool no meio reacional deslocou o equilíbrio da reação no sentido da produção de biodiesel, aumentando a taxa de conversão da reação. Como dito anteriormente, em condições supercríticas, existe a necessidade da utilização de excesso de álcool, a fim de aumentar a solubilidade entre as fases, favorecendo a conversão em ésteres (Kusdiana & Saka, 2001a; Silva *et al.*, 2009; Santos, 2009; Demirbas, 2009). Com base em estudos preliminares, Santos *et al.* (2009) observaram que a melhor razão molar entre óleo e etanol é de 1:40 e que razões molares acima deste valor não alteram significativamente o rendimento da reação em ésteres.

Os aspectos acima descritos foram também observados nos experimentos feitos por Saka & Kusdiana (2001b), os quais investigaram a cinética da reação de transesterificação de óleo de colza em metanol supercrítico em diferentes condições de temperatura (200 - 500°C), tempo e razão molar óleo:metanol (1:3,5 - 1:42). Os autores constataram que, quando foi utilizada uma razão molar óleo:metanol de 1:42 na temperatura de 350°C, obtiveram o melhor rendimento de 95% em torno de 30 minutos de reação. Quando foram empregadas razões molares mais altas, o rendimento em ésteres metílicos obtido foi inferior. Portanto, a razão molar óleo:álcool mais baixas favorece a produção de biodiesel, devido provavelmente ao aumento da superfície de contato entre o metanol e os triglicerídeos. Em condições subcríticas, de 200 a 230°C, as conversões em ésteres metílicos foram de, no máximo, 70% durante 60 min de reação. Após 300°C, ocorreu uma mudança considerável na taxa de conversão da reação, alcançando valores de cerca de 80% em 4 min. A partir de 400°C, a reação se concretizou em 2 min, sendo praticamente todo o óleo convertido em ésteres metílicos. Entretanto, foi observado o aparecimento de novos compostos, indicando decomposição térmica dos ésteres produzidos.

Sawangkeaw *et al.* (2011) também demonstraram a influência dos três fatores analisados por Saka & Kusdiana (2001b), avaliando a produção contínua de biodiesel a partir de óleo de palma com metanol supercrítico, considerando os efeitos da temperatura (270-350 °C), pressão (15 – 20 MPa) e razão molar óleo:álcool (1:20 - 1:42). Os resultados mostraram

que as condições ótimas ocorreram em temperatura de 325 ± 5 °C, pressão de $18,0 \pm 0,5$ MPa e razão molar óleo:álcool de $1:42 \pm 1:2$, atingindo uma taxa máxima de produção de $18,0 \pm 1,5$ g de biodiesel/min, com um teor de éster metílico em torno $93,7 \pm 2,1$ %.

Doná *et al.* (2013) estudaram a produção de biodiesel com acetato de metila supercrítico em um reator tubular em diferentes condições de temperatura (300 - 400°C), razão mássica (1:2 - 1:5) e tempo de reação (18, 24, 36 e 45 min). Dois óleos foram utilizados neste estudo: soja e macaúba. De acordo com os resultados obtidos, o maior rendimento (44%) de éster para o óleo de soja foi a 350° C, 45 min e razão mássica óleo:acetato de metila 1:5. Nessa condição foi também obtida uma decomposição de 48%. Para o óleo de macaúba, o maior rendimento foi de 83%, com uma decomposição de 17%, em 325°C e 45 min, com uma razão de 1:5.

Nan *et al.* (2015) estudaram o processo de otimização de transesterificação com óleo de microalga em metanol e etanol supercrítico. Uma análise estatística (ANOVA, superfície de resposta) foi feita para otimizar as variações de temperatura (270 – 350 °C), pressão (8 – 20 MPa), razão molar óleo:álcool (1:10 – 1:42), tempo de residência (10 – 50 min) e presença de água (0 – 10%). A reação se deu em um reator contínuo e a máxima conversão obtida para o etanol foi de 87,8%, em 340°C, 17 MPa e com razão molar óleo:álcool de 1:33, em 35 min. Já para o metanol foi de 320°C, 15 MPa e com razão molar óleo:álcool 1:19, em 31 min.

Rade *et al.* (2015) investigaram a produção de ésteres a partir do óleo de soja degomado em etanol supercrítico. Os parâmetros analisados foram: temperatura (250 – 340 °C), tempo de residência (11 – 50 min) e razão molar óleo:álcool (1:9 – 1:51). Todos os experimentos ocorreram na pressão de 20 MPa. A partir de uma análise estatística, obtiveram 62,5% como o maior valor de rendimento desse processo, alcançado em 320 °C, 50 min e 1:15 razão molar.

Farobie *et al.* (2015a) avaliaram a transesterificação com óleo de canola em etanol supercrítico, em reator tubular. Foram investigadas variações na temperatura de 270 - 400°C e no tempo de reação de 3 – 30 min, com pressão de 20 MPa e razão molar óleo:álcool 1:40. A condição operacional que apresentou melhor resultado foi 350°C, 30 min, 20 MPa e 1:40, com um rendimento de 93,7%. Foi comparado os efeitos da temperatura e da vazão em relação ao rendimento, bem como a mudança do rendimento com o tempo de reação. Além disso, foi desenvolvido um modelo cinético de segunda ordem, o qual expressou satisfatoriamente o comportamento experimental.

De um modo geral, o que se percebe é que a maioria dos estudos apresentam resultados com avaliações de rendimento da transesterificação supercrítica para diferentes condições operacionais e com distintos modos de operação, usualmente reatores batelada e tubulares.

2.2.4.1 - Transesterificação supercrítica em reator batelada

Os principais parâmetros de funcionamento que podem influenciar a reação supercrítica em reatores em batelada são: a temperatura, razão molar óleo:álcool, o tempo de reação e a pressão de operação (diretamente relacionada com a temperatura de reação e o volume do reator) (Olivares-Carrillo & Quesada-Medina, 2011a).

Madras *et al.* (2004) investigaram a transesterificação do óleo de girassol em metanol e etanol supercrítico em várias temperaturas (200-400°C) a 20 MPa, e relataram 96% de conversão nas condições otimizadas de 350°C de temperatura, razão molar óleo:álcool 1:40 em 40 min de reação conduzida num sistema em batelada.

Cao *et al.* (2005) utilizaram propano como cossolvente na transesterificação em batelada de óleo de soja em metanol supercrítico avaliando a temperatura entre 200 e 330°C, proporções de 0 a 0,5:1 de propano em álcool, razão molar óleo:metanol de 1:6 a 1:42 em tempos de residências de 5 a 30 min. Os autores observaram que ao utilizarem o propano como cossolvente no sistema da reação, verificou-se uma diminuição significativa da severidade das condições necessárias para a reação em condições supercríticas, podendo fazer com que a produção de biodiesel utilizando este método seja viável como um processo industrial.

A produção de biodiesel em metanol supercrítico sem a utilização de catalisador em um sistema batelada foi também estudada por Rathore & Madras (2007) utilizando óleo de amendoim e óleo de palma. Com reações conduzidas na faixa de 200 e 400°C e pressão constante de 20 MPa os autores observaram cerca de 80% de conversão em 10 minutos de reação. Conversões quase completas foram observadas a 40 minutos para ambos os óleos investigados.

Aimaretti *et al.* (2009) avaliaram o rendimento do processo, o consumo de metanol e a qualidade do combustível gerado, a fim de analisar a viabilidade econômica do processo

supercrítico batelada para obtenção de biodiesel. Este foi obtido a partir da reação entre o óleo de soja refinado com metanol supercrítico na temperatura de 280°C e na razão molar óleo:metanol 1:15 e 1:20. Após a reação, o metanol que não reagiu, água e outros componentes voláteis foram removidos do produto por purificação com azoto a 110°C. A produção de biodiesel por meio da reação de óleos em metanol supercrítico sob as condições utilizadas neste trabalho não produziu praticamente nenhum subproduto (glicerina) pelo fato do glicerol ser transformado em produtos de menor tamanho molecular e água. Isto simplifica o refino do biodiesel produzido e o rendimento do processo foi de 94-96%.

Olivares-Carrillo & Quesada-Medina (2012) investigaram a decomposição térmica dos ácidos graxos com a transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico, avaliando o rendimento em metil ésteres. Os experimentos foram feitos em reator batelada em condições de temperatura de 250-350°C, pressões de 12- 43 MPa, em tempos de reação entre 15 e 90 min, para uma razão molar óleo:metanol de 1:43. A melhor condição encontrada, com um rendimento máximo de 84%, foi 325°C, 35 MPa e 60 min.

Ghoreishi & Moein (2013) utilizaram a metodologia estatística de superfície de resposta (RSM) para analisar o efeito de quatro variáveis independentes (razão molar óleo:metanol, temperatura de reação, pressão e tempo reacional) sobre o rendimento da produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas em um reator batelada. Os autores adotaram como matéria-prima resíduos de óleo vegetal e dentre as melhores condições encontradas obtiveram um rendimento máximo de 95,27%.

Tomic *et al.* (2015) estudou a influência da temperatura, pressão e tempo de reação no rendimento e na performance econômica e ambiental da transesterificação de óleo de colza em metanol supercrítico. Os experimentos foram realizados em reator batelada, avaliando diferentes temperaturas (250, 300, 320 e 350°C), pressões (8,1, 10 e 12 MPa) e tempos de reação com uma razão molar óleo:álcool de 1:42. O maior rendimento de biodiesel, 93%, foi encontrado a 350°C, 12 MPa e 15 minutos de reação.

Observa-se que os processos em batelada, apesar de obterem altos rendimentos, apresentam como desvantagem longos tempos de reação para se atingir melhores rendimentos, quando comparado aos processos contínuos (He *et al.*, 2007).

2.2.4.2 - Transesterificação supercrítica em reator tubular contínuo

A maior parte da produção de biodiesel através da transesterificação supercrítica baseia-se no processo em batelada supercrítica. No entanto, o processamento em regime batelada requer um longo tempo operacional. Por outro lado, a condução da transesterificação supercrítica em reator tubular tem como vantagem principal uma produção contínua do biodiesel ao longo do tempo com a facilidade de controle e operação, mesmo em condições de elevadas pressões.

Bunyakiat *et al.* (2006) estudaram a produção contínua de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo de coco e óleo de semente de palma com metanol supercrítico sem o uso de qualquer catalisador. Os experimentos foram realizados num reator tubular ($L = 550$ cm, $D = 0,9525$ cm) e as reações foram estudadas utilizando temperaturas de 270, 300 e 350°C, a uma pressão de 10 MPa e com 19 diferentes razões molares de óleo:metanol (1:6–1:42). Verificou-se que as melhores condições para a produção de ésteres metílicos a partir de óleo de coco e óleo de semente de palma foram na temperatura de 350°C, razão molar de óleo:metanol de 1:42, num tempo de residência de 6,6 min. Os rendimentos alcançados foram de 95 e 96% em peso de óleo de coco e óleo de semente de palma, respectivamente.

Silva *et al.* (2007) investigaram a reação de transesterificação supercrítica em modo contínuo utilizando óleo de soja e etanol como substratos. Os experimentos foram realizados em dois reatores tubular ($V_1 = 24$ ml e $V_2 = 42$ mL, $D = 0,3175$ cm, $L_1 = 303,12$ cm, $L_2 = 530,5$ cm) na faixa de temperatura de 200 e 375°C e pressão de 7 e 20 MPa, adotando razão molar óleo:álcool de 1:10 a 1:100. Rendimentos apreciáveis na ordem de 80% de ésteres etílicos foram observados a 350°C e 20 MPa utilizando uma razão molar óleo:etanol de 1:40, com 15 minutos de tempo de residência.

Vieitez *et al.* (2008) avaliaram a eficiência da reação de transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico em um reator tubular ($V = 42$ mL, $D = 0,3175$ cm, $L = 530,5$ cm) sem o uso de catalisador sob diferentes concentrações de água (0; 2,5; 5; 7,5 e 10%), adicionada no processo. Os experimentos foram realizadas a 350°C e 20 MPa, com uma razão de óleo:etanol de 1:40. Sem a presença de água, teores em ésteres de 77,5% foram obtidos, enquanto que a máxima conversão de ésteres etílicos obtidos para um teor de água de 10% em peso foi de 68,1%. Os autores atribuíram estes resultados às reações de decomposição e isomerização dos ácidos graxos insaturados, sendo estes significativamente afetados pela taxa

de fluxo, visto que houve uma redução acentuada na proporção de C18:2/C16:0 no produto final em comparação com o óleo de partida.

Gui *et al.* (2009) estudou a transesterificação do óleo de palma em etanol supercrítico em reator tubular (11 mL). Os efeitos da temperatura da reação (300-400°C), tempo de reação (2 - 30 min) e razão molar óleo:álcool (1:5 - 1:50) sobre o rendimento do biodiesel foram analisados usando planejamento experimental. Os resultados revelaram que a condição ótima de operação foi: 349°C, 30 min e 1:33, apresentando um rendimento máximo de 79,2%.

Zhou *et al.* (2010), propuseram a utilização de metanol e óleo de soja para produção de biodiesel em condições supercríticas em um reator tubular vertical (L = 370 cm; D = 2 cm). Os experimentos foram conduzidos com temperatura na faixa de 275 a 375°C, 15 MPa e razão molar óleo:metanol 1:40. Rendimentos médios na ordem de 75%, 85% e 92% foram observados a 325°C, 350°C, e 375°C, respectivamente. No entanto, o rendimento de ésteres metílicos diminuiu após 24 minutos na condição de 350°C e diminuiu após 20 minutos na condição de 375°C. Este efeito foi atribuído pelos autores à decomposição, resultante da operação em temperaturas elevadas.

O estudo de Velez *et al.* (2012) apresentou resultados de produção contínua de ésteres etílicos, em reator tubular (V = 260 mL, D = 0,6 cm, L = 919,6 cm), a partir da transesterificação não-catalítica do óleo de girassol em meio supercrítico. Os ensaios foram feitos nas seguintes condições de operação: temperatura (300 – 345 °C), pressão (165 - 20 MPa), vazões de 3 a 16 g/min e razão molar óleo:álcool de 1:40. O rendimento máximo encontrado foi de 90% em 345°C, 19 MPa, 2,5 g/min e 50 min de reação.

Navarro-Díaz *et al.* (2014) fizeram o processamento de óleo de macaúba em metanol e etanol supercrítico em reator tubular (70 mL), no qual foram analisados os efeitos da temperatura (300, 325, 350 e 375 °C), pressão (10, 15 e 20 MPa), razão molar óleo:álcool (1:20, 1:30 e 1:40), concentração de água (0, 5 e 10%) e vazão (1; 1,5; 2,0; 2,5 e 3 mL/min). Os melhores resultados foram 78,5% (375°C, 15 MPa, razão molar 1:30 óleo:metanol, 5% de água e vazão de alimentação de 2,5 mL/min) e 69,9% (325°C, 15 MPa, razão molar 1:30 óleo:etanol, 5% de água e vazão de alimentação de 2, mL/min).

Santana *et al.* (2012) avaliaram a cinética de transesterificação para produção de biodiesel a partir de óleo de girassol sob condições supercríticas, comparando etanol e metanol, com adição de dióxido de carbono como cossolvente. Os experimentos foram feitos em modo contínuo, em um reator tubular (L = 15,2 cm, D = 1,55 cm) de leito fixo recheado

com catalisador a base de dióxido de titânio. Foram aplicadas como condições experimentais, razão molar óleo:álcool de 1:25, temperaturas entre 150 e 200 °C, tempos de reação de 2 a 10 min e pressão de aproximadamente 20 MPa. O máximo rendimento encontrado foi de 80%, em 200°C, em um curto tempo de reação de 6 min, utilizando o etanol.

Doná *et al.* (2013) e Doná (2012) montaram um esquema sequenciado com dois reatores, sendo um reator tubular sem leito ($V = 50$ mL, $D = 0,32$ cm, $L = 621,9$ cm) conectado a outro ($V = 22$ mL, $D = 1,3$ cm, $L = 16,57$ cm) com leito de pérolas de vidro (com diâmetro de 2,5 mm e 4,5 mm). Os autores avaliaram os efeitos das variáveis de processo e da transferência de massa sobre a reação de transesterificação supercrítica do óleo de soja e acetato de metila, na temperatura de 325 °C, pressão de 20 MPa e razão mássica de óleo:álcool 1:2. Embora os autores tenham reportado que a transferência de massa foi avaliada no reator com recheio, não ficou evidente o desacoplamento dos efeitos cinéticos (no reator sem recheio) dos efeitos de transferência de massa (no reator com recheio). Vale destacar que, a configuração experimental sequenciada dos reatores não possibilita a independência dos efeitos, mostrando que estes ocorrem concomitantemente. Os autores apenas apresentaram resultados de teor em ésteres no final do processo.

Silva *et al.* (2015) estudaram a transesterificação não catalítica do óleo de soja em modo contínuo usando etanol supercrítico. Os experimentos foram realizados em dois reatores: um reator tubular ($D = 0,32$ cm) e um reator tubular empacotado ($D = 1,3$ cm) com partículas de vidro de 4,5 mm de diâmetro. Foi avaliada a influência da temperatura (250 - 325 °C), pressão (10 - 20 MPa), razão molar óleo:etanol (1:10 - 1:40) e concentração de água (0 - 10%). Os resultados demonstraram que todas as variáveis estudadas obtiveram efeito positivo no rendimento do processo, com rendimento reacional máximo (90%) em 325°C, 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:40 e 10% de água.

Em princípio, os reatores tubulares podem apresentar problemas relacionados à homogeneização do meio reacional, ocasionando um efeito de dispersão espacial e molecular no seu interior durante o curso da reação (Hegel *et al.*, 2007). A combinação desses efeitos é mais pronunciada nos reatores com leitos de recheio, sendo a dispersão dependente do perfil de escoamento dos reagentes. Como consequência, podem apresentar um perfil de concentração axial e radial decorrente de um gradiente de concentração nas direções espaciais e que representa um desvio da idealidade. Em um nível macroscópico, a contribuição da dispersão é quantificada como um efeito de transferência de massa. Adicionalmente, a inclusão do efeito cinético da reação pode contribuir com o aumento da não idealidade para os

reatores tubulares. Tendo em vista que o comportamento de não idealidade dos reatores tubulares está fortemente correlacionado com o escoamento, a definição do número de *Peclet* surge para caracterizar o sistema, podendo ser definido como a razão entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão ou dispersão, conforme a Equação (1).

$$Pe = \frac{U \cdot L}{Di} \quad (1)$$

sendo: U a velocidade superficial para reatores tubulares sem recheio ou velocidade intersticial para reatores tubulares com recheio; L o comprimento da coordenada espacial; e Di coeficiente de dispersão ou difusão.

Outro parâmetro importante nos reatores com dispersão é a distribuição do tempo de residência (DTR), que em geral é utilizado para inferir a sua não-idealidade. A DTR está correlacionada diretamente com o número de *Peclet* e com parâmetros de escoamento e de transferência de massa, tais como: o número de *Reynolds* (contribuição de escoamento) e o número de *Schmidt* (contribuição de transferência de massa). Funções de distribuição adequadas podem ser utilizadas com o propósito de determinar o tempo de residência médio. Porém, a valor médio do tempo de residência só fornece uma estimativa global que ajuda na comparação com os sistemas idealizados (Fogler, 2002).

Em relação ao termo da reação química, nos reatores tubulares com dispersão, surge um novo parâmetro chamado número de *Damkohler* (Da), que representa fisicamente uma razão da velocidade de consumo dos reagentes com a velocidade de transporte por convecção (Equação 2).

$$Da = \frac{k \cdot L}{U} \quad (2)$$

sendo: k a constante cinética da reação; L o comprimento da coordenada espacial; e U a velocidade superficial para reatores tubulares sem recheio ou velocidade intersticial para reatores tubulares com recheio.

Desta forma, pode-se verificar (manipulando-se as Equações 1 e 2) que o efeito da reação química encontra-se diretamente correlacionado com os efeitos de escoamento e dispersão, na forma:

$$Da = \frac{k \cdot L^2}{Pe \cdot Di} \quad (3)$$

Assim, a não idealidade dos reatores tubulares com recheio é dependente de todos os efeitos do sistema, no que diz respeito ao escoamento, à dispersão e à reação.

Além dos efeitos de escoamento, dispersão e reação, a miscibilidade entre os reagentes é outro parâmetro que afeta diretamente o comportamento dos reatores tubulares não-ideais. Em particular, a inserção de leito de recheio em reatores tubulares aumenta a área interfacial entre as fases, maximizando o desempenho de transferência de massa e, por conseguinte, melhorando a miscibilidade entre as fases e o avanço da reação (Silva & Oliveira, 2014).

Na transesterificação para obtenção de biodiesel, a operação em condições supercrítica com os reatores tubulares é feita com o propósito de melhorar a miscibilidade entre os reagentes álcool (reagente polar) e óleo (reagente apolar). Embora tenham muitos trabalhos publicados com transesterificação supercrítica usando reatores tubulares em modo contínuo, é importante ressaltar que, em geral, os estudos reportam avaliações específicas dos efeitos cinéticos (rendimento da reação) decorrentes de variações na temperatura, na razão molar óleo:álcool, pressão, vazão de alimentação dos reagentes. Apesar de existirem estudos deste processo com leito de recheio, os mesmos tratam apenas da avaliação de leitos catalíticos, não havendo ainda trabalhos que reportem sobre a influência de leitos de inertes para melhorar o efeito de miscibilidade e troca térmica ao longo do reator.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

3 - Metodologia

Neste capítulo são apresentadas as etapas de realização dos experimentos de síntese de biodiesel, na ausência de catalisador, usando etanol supercrítico em modo contínuo em um reator tubular com leito de inertes. Além do aparato e procedimento experimental utilizados neste trabalho, também é apresentada a metodologia de análise do biodiesel produzido em termos de teor em ésteres.

3.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados para as reações de transesterificação foram o óleo de soja refinado (marca Soya, comprado em mercado local, de um mesmo lote de fabricação e em quantidade suficiente para a realização de todos os experimentos previstos) e o álcool etílico (Synth, 99,9% de pureza). Tais reagentes foram utilizados da mesma forma como adquiridos, sem qualquer tratamento

3.2 - Síntese do Biodiesel

3.2.1 - Unidade Experimental

Os ensaios foram conduzidos na unidade experimental apresentada no diagrama esquemático da Figura 3.1.

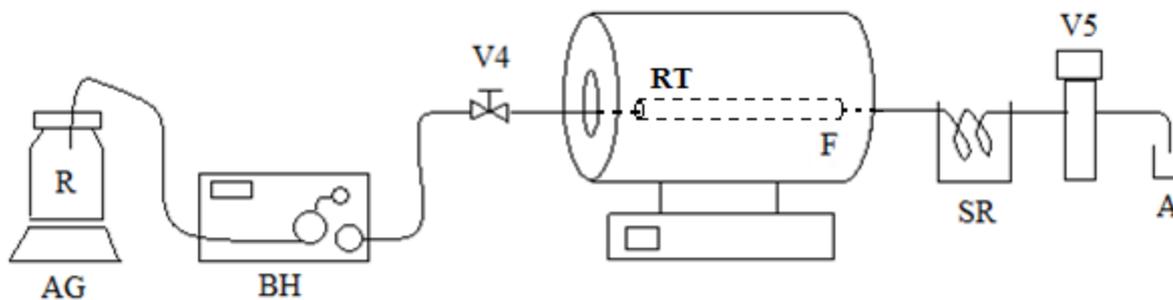


Figura 3.1 –Figura esquemática da unidade experimental para síntese de biodiesel em modo contínuo.

A seguir são detalhadas as partes que compõem a unidade de síntese de biodiesel em modo contínuo:

- A – Amostragem da mistura reacional após a passagem pela zona reacional de alta temperatura, e posterior resfriamento.
- AG – Agitador magnético (Marca Hanna, S/N 67291, Série HI 180, velocidade entre 100 e 1000 rpm) utilizado com a finalidade de homogeneizar e manter esta mistura sob agitação constante durante a reação.
- BH - Bomba de deslocamento positivo digital Série III (Marca Acuflow). Este tipo de bomba opera com vazão constante (0,1 mL/min a 10 mL/min) e pressão de trabalho de 0 a 41,4 MPa. A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação.
- F – Forno de aquecimento tubular (Marca Tube Furnace 21100, modelo F21130-33, temperatura de operação de até 1200 °C) com controlador e indicador de temperatura. Este forno é dotado de resistências internas responsáveis pelo aquecimento do interior do forno até a temperatura desejada para uma dada condição experimental.
- R – Recipiente para mistura reacional constituída de óleo de soja e álcool etílico em proporções molares pré-determinadas.
- RT – Reator tubular de 30 cm de comprimento, com 3/8 de polegadas de diâmetro externo e 6 mm de diâmetro interno, construído em aço inox 316 sem costura (Marca SANDVIK) inserido no forno tubular.
- SR – Sistema de resfriamento. Depois de decorrida a reação, a mistura reacional passou por um banho de resfriamento com água a temperaturas inferiores a ambiente,

com o objetivo de paralisar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem.

- V4 – Válvula métrica tipo agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1, pressão de operação de até 103,4 MPa), utilizada para controlar a alimentação da mistura reacional para o reator.
- V5 – Back Pressure Regulator (BPR): Válvula reguladora de pressão (Marca SWAGELOK, Modelo KHB1WOA4C6P60000, pressão de operação de até 40 MPa). Válvula utilizada para o controle da pressão e despressurização do sistema.

3.2.2 - Recheio do Reator

O reator tubular foi preenchido com um recheio de inertes formado por partículas irregulares de vidro borossilicato. Inicialmente, o vidro foi triturado manualmente e peneirado entre peneiras de 0 e 40 mesh. As partículas utilizadas foram as retidas nas peneiras de 10, 20 e 30 mesh, com diâmetros médios de 2; 0,85 e 0,6 mm, respectivamente. A escolha da faixa de diâmetro de partículas foi feita com base nas dimensões do reator, evitando-se o uso de partículas muito pequenas que pudessem ser lixiviadas, ocasionando entupimentos nas tubulações.

O empacotamento do leito foi feito com o reator disposto verticalmente e as partículas foram inseridas gradativamente, sendo retidas em uma tela de aço presente nas extremidades do reator. A cada adição de uma porção do material, um leve impacto foi promovido no reator de modo a facilitar a acomodação das partículas.

3.2.3 - Procedimento Experimental

Inicialmente, foi preparada a mistura reacional através da pesagem das massas de etanol e óleo em uma balança, variando a razão molar óleo:etanol a ser utilizada em cada experimento. A mistura reacional foi então mantida sob agitação, através do agitador magnético, com velocidade constante. O objetivo foi promover o máximo possível de homogeneidade na mistura.

Simultaneamente, o álcool utilizado no processo (etanol) foi bombeado até o tempo necessário para preencher todo o sistema. Em seguida, o sistema foi então pressurizado, pelo

ajuste da válvula reguladora de pressão (V5) até a pressão da reação. A pressão foi monitorada durante todo procedimento. Em seguida, foi iniciado o aquecimento do forno, sendo a temperatura monitorada pelo indicador do próprio forno, até atingir a condição desejada para a reação. Posteriormente, a mistura reacional foi então bombeada para dentro do reator já nas condições de pressão e temperatura desejadas.

O produto obtido, depois de passado pelo forno, foi resfriado por um sistema de resfriamento e, em seguida, foram coletadas amostras em frascos de amostragem. Depois de estabelecidas temperatura e pressão da reação, o início da coleta de amostra foi feito após decorridos 3 a 4 tempos de residência do sistema.

3.2.4 –Purificação de Ésteres

O processo de purificação dos ésteres etílicos compreende a separação de fases entre os ésteres, mono, di e triglicerídeos (fase superior apolar) e o glicerol e álcool não reagido (fase inferior polar), através da adição de uma solução saturada de NaCl (aproximadamente 360 g/L). Havendo uma separação das fases, foi feita uma simples drenagem da fase superior (decantação). Caso haja dificuldade de separação, acrescenta-se mais solução saturada de NaCl.

Os ésteres foram secos em uma estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA 035) a 40 °C, por aproximadamente 15h, com a finalidade de evaporar substâncias indesejadas para a análise cromatográfica e buscando manter apenas os ésteres (triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos).

3.2.5 - Quantificação de Ésteres por Cromatografia Gasosa

Na amostra analisada, o rendimento da reação foi considerado como sendo o teor em ésteres etílicos. A quantificação destes foi baseada no método de padronização interna utilizando heptadecanoato de metila, de concentração 5000 mg/L, como padrão interno.

Foram pesados 100 mg dos ésteres obtidos nas reações e o volume completado com n-heptano em um balão de 10 mL. Em seguida, foi transferida uma alíquota de 200 µL da solução anterior para um balão de 1mL, adicionando-se 50 µL do padrão interno

(heptadecanoato de metila) e completando o volume com n-heptano. Esta metodologia foi adaptada do trabalho de Silva *et al.* (2007).

A cromatografia dos ésteres foi obtida em um cromatógrafo gasoso, da marca *Shimadzu*, modelo 2010, com detector de ionização em chama DIC e equipado com coluna capilar (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) DB waxetr carbowax, da marca J & W Scientific USA.

Inicialmente, a temperatura da coluna foi mantida a 170 °C por 1 minuto e elevada a 210 °C a uma taxa de 10 °C/min e, em seguida, numa taxa de 5 °C/min foi elevada até 230 °C e mantendo-se constante durante 3 minutos. O fluxo de gás utilizado foi de 1,5 mL/min. As análises foram realizadas com injetor e detector a temperatura de 230 °C e o volume injetado foi de 1,0 µL em split de 1:10. Curvas de calibração dos ésteres etílicos foram conduzidas no equipamento com padrões autênticos e a quantificação dos ésteres foi conduzida com base nestas curvas de calibração.

A partir dos picos cromatográficos (conforme pode ser visto em alguns cromatogramas em anexo) dos ésteres e suas respectivas áreas, foi calculado o teor de ésteres na amostra, através da Equação (4), conforme metodologia (NBR 15764) utilizada por Silva *et al.* (2007).

$$\% \text{Ésteres} = \left(\frac{\sum A - A_{pi}}{A_{pi}} \cdot \frac{C_{pi}}{C_{amostra}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

$\sum A$ – Somatório das áreas dos componentes majoritários do biodiesel e do padrão interno.

A_{pi} – Área do padrão interno (C17:0 – heptadecanoato de metila).

C_{pi} – Concentração de padrão interno na amostra injetada (aproximadamente 250 mg/L).

$C_{amostra}$ – Concentração da amostra injetada (aproximadamente 2000 mg/L).

3.2.6 - Planejamento de Experimentos

As variáveis escolhidas para avaliar os efeitos sobre a transesterificação supercrítica em reator com leito de inertes foram: temperatura, diâmetro das partículas do leito e vazão volumétrica, de acordo com a Tabela 3.1. A variável resposta da transesterificação foi o teor de ésteres do produto da reação.

No presente trabalho o efeito da pressão não foi avaliado, sendo esta variável fixada em 15 MPa para todos os ensaios. A influência da pressão no processo de produção de biodiesel em condições supercríticas não apresentou efeito pronunciado na conversão de ésteres em modo contínuo, como foi discutido por Bunyakiat *et al.* (2006).

Também, foi reportado por alguns autores, que a melhor razão molar entre óleo e álcool para a produção de biodiesel é de 1:40 e, que, razões molares acima deste valor não aumentam significativamente o teor em ésteres (Kusdiana & Saka, 2001a; Silva *et al.*, 2009; Santos, 2009; Demirbas, 2009). Sabe-se que, no processo de transesterificação, a estequiometria mínima é de 1:3 (óleo:álcool). No entanto, em condições supercríticas, existe a necessidade da utilização de excesso de álcool, a fim de aumentar a solubilidade entre as fases, favorecendo a conversão em ésteres. Por isso, na execução do planejamento dos experimentos do presente trabalho, o valor da razão molar (óleo:álcool) foi fixado em 1:40. Embora a maioria dos trabalhos utilize razão molar 1:40 em reatores tubular sem leito de inertes, buscou-se no presente estudo avaliar o efeito da razão molar em reator tubular com recheio de inertes. Desta forma, além do planejamento de experimentos descrito acima, foram feitos 19 experimentos adicionais para analisar a influência da razão molar óleo:álcool no sistema, escolhendo-se a condição intermediária (350 °C, 15 MPa, reator com leito de partículas de vidro de 0,85 mm) para diferentes razões molares (1:10; 1:20; 1:30; 1:40; 1:50; 1:60; 1:70) e com diferentes vazões de alimentação (0,3; 0,5 e 1,0 mL/min).

Tabela 3.1 - Condições operacionais para o planejamento de experimentos.

Variável	Valores
Temperatura (°C)	300 – 350 – 400
Diâmetro de partículas (mm)	2 – 0,85 – 0,6
Vazão Volumétrica (mL/min)	0,5 – 1
Razão Molar	1:40
Pressão (MPa)	15

3.2.6.1 - Temperatura

A transesterificação não catalítica de óleos vegetais se caracteriza pelas condições supercríticas utilizadas, ou seja, em condições acima do ponto crítico de temperatura e pressão da substância, para o etanol. Tais condições são atingidas acima de 241°C e 6,15 MPa. A partir dos trabalhos de Saka & Isayama (2009), Tan *et al.* (2010) e Campanelli *et al.* (2010),

citados anteriormente, escolheu-se avaliar as seguintes temperaturas de reação: 300, 350° e 400°C.

3.2.6.2 - Diâmetro das Partículas do Leito

Os ensaios foram realizados com leito inerte de partículas de vidro de 2,0, 0,85 e 0,6 mm de diâmetro, além do uso do reator sem a adição de recheio. Vale a pena destacar que o diâmetro das partículas influencia diretamente sobre a porosidade do leito, sendo esta determinada como uma razão entre o volume de vazios (V_v) e o volume total (V), conforme a Equação 5.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V} \quad (5)$$

A medida de porosidade do leito foi feita usando uma proveta. As partículas de vidro foram inseridas na proveta seguindo o procedimento de empacotamento previamente citado, até um nível estabelecido. Em seguida, água foi também adicionada, preenchendo os espaços vazios até o nível especificado. A quantidade de água adicionada foi admitida como sendo o volume de espaços vazios (V_v), enquanto o volume total (V) foi considerado como sendo o volume até o nível previamente definido.

3.2.6.3 - Vazão Volumétrica

A vazão volumétrica de alimentação da mistura reacional (F) é uma variável importante, pois está relacionada diretamente com o tempo de residência (τ) dos reagentes no reator tubular, sendo este definido conforme a Equação (6).

$$\tau = \frac{V_R \cdot \varepsilon}{F} \quad (6)$$

Onde: V_R é o volume total do reator e ε representa a porosidade do leito de inertes.

Devido às características dimensionais do reator foram escolhidas vazões de 0,5 mL/min e 1,0 mL/min.

3.3 - Análise Estatística Multivariada

No presente trabalho, foi utilizada estatística multivariada através da técnica de Análise de Componentes Principais (PCA) para identificar os efeitos mais relevantes e montar os modelos de regressão. O software utilizado para a análise multivariada foi o STATISCA 7.0. A partir desses modelos foi possível analisar a influência, individual e combinada, entre as variáveis estudadas no processo. As Equações (7) e (8) abaixo descrevem os modelos que foram usados para analisar os resultados experimentais.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_4 \quad (7)$$

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_4 + a_5 \cdot x_1^2 + a_6 \cdot x_2^2 + a_7 \cdot x_3^2 + a_8 \cdot x_4^2 + a_9 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_{10} \cdot x_1 \cdot x_3 + a_{11} \cdot x_1 \cdot x_4 + a_{12} \cdot x_2 \cdot x_3 + a_{13} \cdot x_2 \cdot x_4 + a_{14} \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (8)$$

Onde,

y = rendimento

x_1 = razão

x_2 = vazão

x_3 = porosidade

x_4 = temperatura

a_i , sendo i de 0 a 14 = parâmetros dos modelos propostos.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da investigação da produção contínua, não catalítica, de ésteres etílicos utilizando um reator tubular com e sem leito de inertes para conduzir a transesterificação em condições supercríticas a partir do óleo de soja e etanol. Nesse processo, foi avaliado o efeito da temperatura, a porosidade do leito de inertes no reator e a vazão de alimentação dos reagentes, além da inferência idealizada do tempo de residência, sobre o teor de ésteres etílicos de ácidos graxos. Adicionalmente, foi feito um estudo para avaliar a influência da razão molar óleo:etanol sobre o teor em ésteres para uma específica condição de temperatura, pressão e porosidade do leito..

4.1 - Efeito das variáveis de processo

A avaliação do comportamento do teor em ésteres resultante das corridas experimentais de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico em reator tubular está apresentada na Tabela 4.1. O planejamento abrangeu diferentes condições experimentais de temperatura, vazão de alimentação dos reagentes e porosidade do leito, sendo mantida a pressão (15MPa) e a razão molar óleo:etanol (1:40). A partir das condições operacionais foi possível calcular, através da Equação (6), o tempo de residência idealizado, estando os respectivos valores mostrados na Tabela 4.1.

Também, são apresentados na Tabela 4.2 os resultados do teor em ésteres das corridas experimentais conduzidas na temperatura de 350°C, pressão de 15 MPa, porosidade de 0,38, quando mudanças foram aplicadas na razão molar óleo:etanol e na vazão de alimentação dos reagentes.

Tabela 4.1 – Resultados do Planejamento Experimental em diferentes condições operacionais, mantendo-se a razão molar óleo:álcool 1:40 e a pressão 15 MPa.

Experimento	Temperatura (°C)	Vazão (mL/min)	Porosidade	Tempo de residência (min)	Teor de ésteres na amostra (%)
1	300	1,0	1,00	8,50	13,51
2	300	1,0	1,00	8,50	7,15
3	350	1,0	1,00	8,50	14,03
4	400	1,0	1,00	8,50	34,84

5	300	1,0	0,42	3,57	4,22
6	350	1,0	0,42	3,57	20,94
7	400	1,0	0,42	3,57	54,23
8	300	1,0	0,38	3,23	13,7
9	350	1,0	0,38	3,23	26,35
10	400	1,0	0,38	3,23	56,75
11	300	1,0	0,32	2,72	22,77
12	350	1,0	0,32	2,72	61,86
13	400	1,0	0,32	2,72	82,59
14	300	0,5	1,00	17,00	5,81
15	350	0,5	1,00	17,00	20,89
16	400	0,5	1,00	17,00	48,67
17	300	0,5	0,42	7,14	11,15
18	350	0,5	0,42	7,14	39,27
19	400	0,5	0,42	7,14	80,13
20	300	0,5	0,38	6,46	12,94
21	350	0,5	0,38	6,46	45,18
22	400	0,5	0,38	6,46	66,11
23	400	0,5	0,38	6,46	73,45
24	300	0,5	0,32	5,44	24,29
25	350	0,5	0,32	5,44	89,82
26	400	0,5	0,32	5,44	98,99

Tabela 4.2 – Resultados das corridas experimentais a 350° C, 15 MPa e porosidade 0,38, em diferentes condições de razão molar e vazão de alimentação.

Experimento	Razão molar óleo:etanol	Vazão (mL/min)	Tempo de residência (min)	Teor de ésteres na amostra (%)
27	1:10	1	3,23	24,33
28	1:20	1	3,23	27,82
29	1:30	1	3,23	14,68
30	1:30	1	3,23	16,37
31	1:50	1	3,23	16,88
32	1:60	1	3,23	13,03
33	1:70	1	3,23	16,4
34	1:10	0,5	6,46	42,22
35	1:20	0,5	6,46	43,4
36	1:30	0,5	6,46	35,44
37	1:50	0,5	6,46	34,05
38	1:60	0,5	6,46	29,37
39	1:70	0,5	6,46	29,02
40	1:10	0,3	10,76	63.1
41	1:20	0,3	10,76	65.5
42	1:30	0,3	10,76	54.3
43	1:40	0,3	10,76	65.35
44	1:50	0,3	10,76	52.05
45	1:60	0,3	10,76	43.05
46	1:70	0,3	10,76	42.35

4.1.1–Efeito da Temperatura

É possível observar a partir da Figura 4.1 que a temperatura exerceu um efeito positivo sobre o rendimento da reação. Em todas as condições estudadas, observou-se que o aumento da temperatura resultou num aumento do teor em ésteres. Também, foi possível observar que tanto a diminuição da vazão quanto da porosidade do leito favoreceu o aumento do teor de ésteres obtido. O fato de que a menor porosidade do leito afeta positivamente o teor de ésteres pode ser atribuído ao aumento da área interfacial entre os reagentes, o que favorece a um aumento da miscibilidade das espécies químicas, maximizando o desempenho de transferência de massa e, conseqüentemente, o avanço da reação (Silva & Oliveira, 2014). Do ponto de vista do escoamento, a diminuição da vazão afeta diretamente no aumento do tempo de residência e nos parâmetros de dispersão (número de *Pecllet*) e de cinética (número de *Damkohler*), favorecendo também o teor de ésteres.

Como descrito na seção 2.2.4, a influência térmica na reação de transesterificação foi estudada por Anitescu *et al.* (2008), o qual afirmou que quanto maior a temperatura mais semelhantes ficam as propriedades entre o álcool e o óleo no que diz respeito ao comportamento de fases do meio reacional, indicando que para o sistema estar completamente homogêneo, dependendo da pressão investigada, são necessárias temperaturas em torno de 400°C para favorecer a conversão.

Em contrapartida, em alguns estudos (Kusdiana & Saka, 2001b; Quesada-Medina & Olivares-Carrillo, 2011b; Vieitez *et al.*, 2011a), observou-se que em temperaturas elevadas, após um certo período de tempo, pode ocorrer degradação dos produtos da reação, ocasionando a redução da conversão. Apesar desses estudos terem reportado sobre a degradação térmica dos ésteres a partir de 300°C, tal comportamento não foi observado aparentemente nos trabalhos de Anitescu *et al.* (2008) e Tan *et al.* (2010). Além da temperatura, um fator importante que deve ser considerado quanto à degradação é o tempo de residência dos compostos no meio reacional. Em geral, os trabalhos que reportaram sobre a degradação térmica, conduziram reações com tempo de residência bastante significativo. Portanto, a combinação do efeito da temperatura com o tempo de exposição térmica dos compostos pode levar a decomposição dos ésteres e ácidos graxos. Como no presente trabalho elevadas temperaturas foram avaliadas nas reações de transesterificações, mas o tempo de residência foi reduzido com a inserção do leito de inertes, tal fato pode ter favorecido diretamente na minimização dos efeitos de degradação sobre o rendimento em ésteres, já que

os mais altos teores em ésteres foram alcançados nas maiores temperaturas e com tempos de residência inferiores a 8 min.

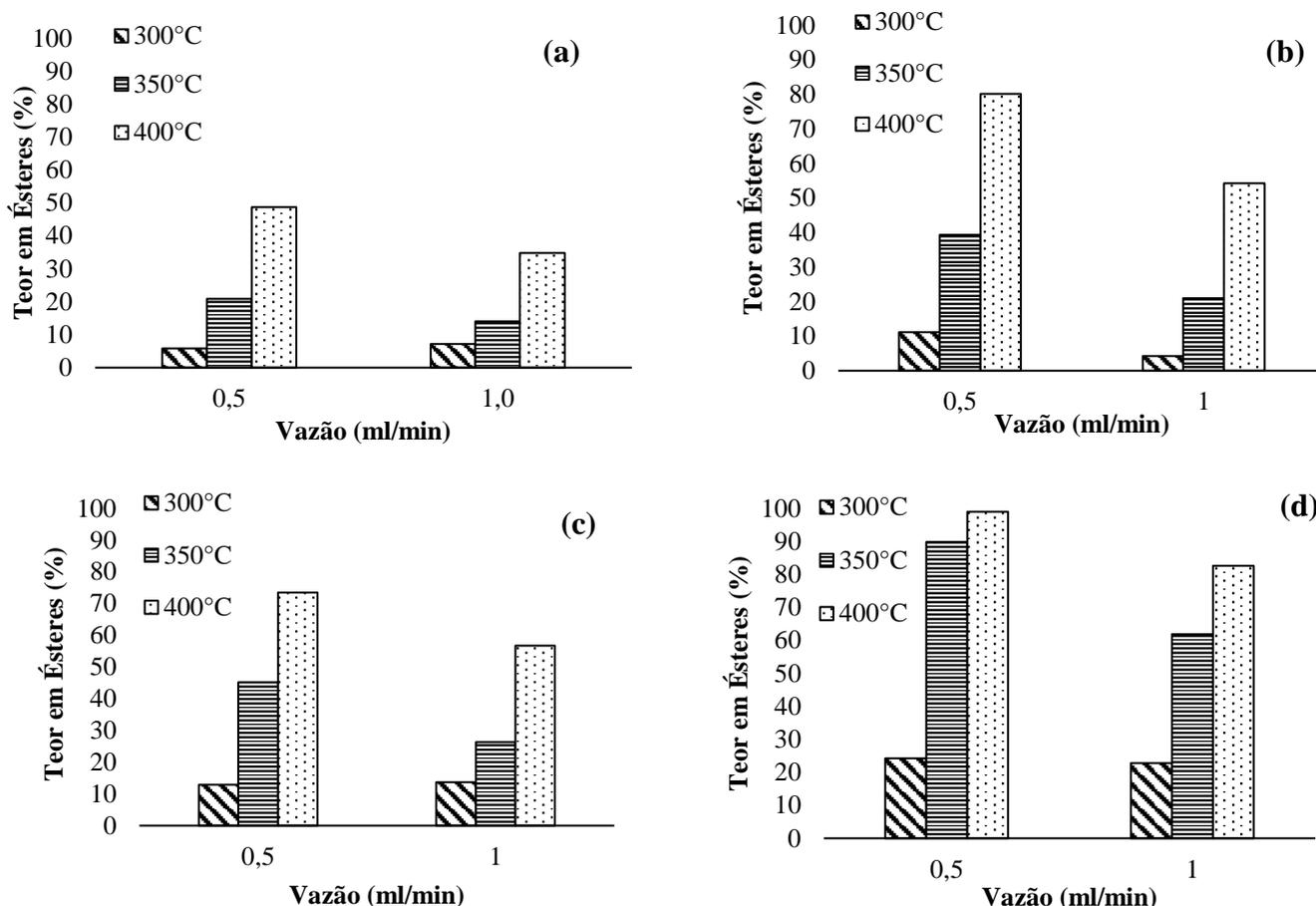


Figura 4.1 - Efeito da temperatura sobre o rendimento da reação - pressão de 15 MPa e razão molar óleo:etanol de 1:40, (a) sem recheio no reator (porosidade 1,0); com recheio de partículas de vidro com porosidades (b) 0,42; (c) 0,38; e (d) 0,32.

4.1.2–Efeito da Porosidade do Leito de Inertes

Conforme os resultados da Figura 4.2, pode-se notar que a inserção do leito de inertes no reator resultou num efeito significativamente positivo sobre o teor em ésteres, para as diferentes condições de temperatura e vazão estudadas. Fica evidente que sem o leito de inertes o teor de ésteres foi inferior quando comparado com os resultados com a inserção de leito de inertes. No que diz respeito à porosidade, observou-se que quanto menor a porosidade do leito, um maior teor em ésteres foi obtido da transesterificação. Como já discutido

anteriormente, a porosidade do leito de inertes está diretamente correlacionada com os parâmetros de escoamento e dispersão, o que modifica o comportamento do reator quanto a sua idealidade. Além disso, o leito de inertes modifica a área interfacial e melhora a miscibilidade dos reagentes e favorece a transferência de massa do sistema, conduzindo a um avanço da conversão na transesterificação.

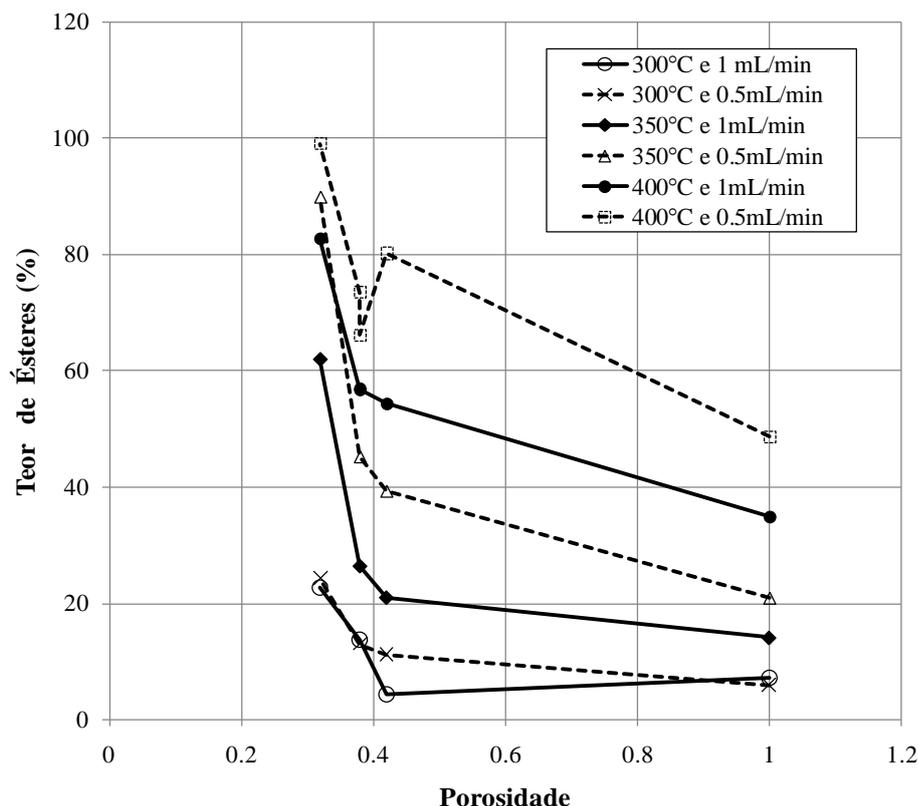


Figura 4.2 - Efeito da porosidade do leito do reator sobre o teor em ésteres da reação em diferentes condições de vazões e de temperatura.

Ademais, é possível mencionar que poucos estudos foram encontrados na literatura reportando sobre reações de transesterificação supercrítica em reator tubular com leito de inertes. Doná *et al.* (2013) estudaram a inserção de um leito de pérolas de vidro num reator tubular e observaram melhorias nos rendimentos das reações de transesterificação supercrítica do óleo de soja em acetato de metila. A despeito do sistema desenvolvido no referido estudo ser diferente do que é proposto no presente trabalho, os princípios de transferência de massa podem explicar os resultados de maiores teores em ésteres devido à adição de recheio ao reator, já que a modificação da área interfacial tende a promover uma maior miscibilidade entre as espécies, facilitando a ocorrência da reação. É importante destacar que a melhor

condição obtida por Doná *et al.* (2013) resultou num teor de ésteres de 44% com tempo de residência de 45 min, enquanto no presente trabalho resultados superiores de teor em ésteres foram alcançados em tempo de residência bastante inferior.

4.1.3–Efeito do Tempo de Residência

Os tempos de residência avaliados foram inferidos admitindo a idealidade do sistema a partir da Equação (6) e foram decorrentes tanto da inserção ou não do leito de inertes com diferentes porosidade, bem como devido à mudança de vazão de alimentação dos reagentes. Pode-se afirmar que, para os reatores do tipo PFR (*plug flow reactor*) com perfil de escoamento turbulento, o tempo de residência é monodisperso. No entanto, em reatores de leito de recheio PBR (*packed bed reactor*), os efeitos dispersivos/difusionais geram uma distribuição de tempo de residência (DTR), geralmente dada por uma curva monomodal cuja largura é proporcional a polidispersão do sistema. Embora o comportamento do reator de leito de recheio seja não ideal, no presente estudo admitiu-se o cálculo idealizado do tempo de residência como um valor médio da distribuição.

Na Figura 4.3, tem-se os resultados do teor em ésteres das reações de transesterificação realizadas nas diferentes condições de estudo. O que se pode observar nas duas vazões avaliadas é que o maior rendimento foi obtido nos menores tempos de residência, o que difere do comportamento dos reatores ideais, onde a cinética é o efeito dominante. Desta forma, nos reatores ideais, quanto maior o tempo de residência, maior é a conversão. No entanto, os dados experimentais no presente estudo demonstraram um comportamento contrastante, principalmente na presença de recheio. Isto se deve ao fato de que a presença do leito promoveu a intensificação do efeito de transferência de massa em relação ao efeito cinético, o que ratifica a sua condição de não-idealidade. É interessante notar que, com a presença do leito, quanto menor a porosidade maior foi o resultado de teor em ésteres, confirmando a hipótese de que a miscibilidade das fases foi aumentada e melhorou o avanço da reação. Além disso, a menor porosidade reduziu o tempo de residência, mas aumentou a área interfacial de contato entre as fases, favorecendo um efeito de contato mais intenso entre os reagentes.

Conforme já discutido previamente, mesmo tendo sido feitos experimentos com temperaturas consideradas altas (350 e 400 °C), em razão dos baixos tempos de residência

praticados, não foram verificados, visualmente, prejuízos de teor em ésteres, como reportado em outros estudos que atribuem os baixos valores de de teor em ésteres à degradação térmica durante as reações (He *et al.*, 2007; Demirbas, 2008; Saka & Isayama, 2009; e Doná *et al.*, 2013).

Desta forma, a abordagem aqui estudada mostra-se promissora, já que reduz o tempo de residência, obtendo-se teor em ésteres significativos.

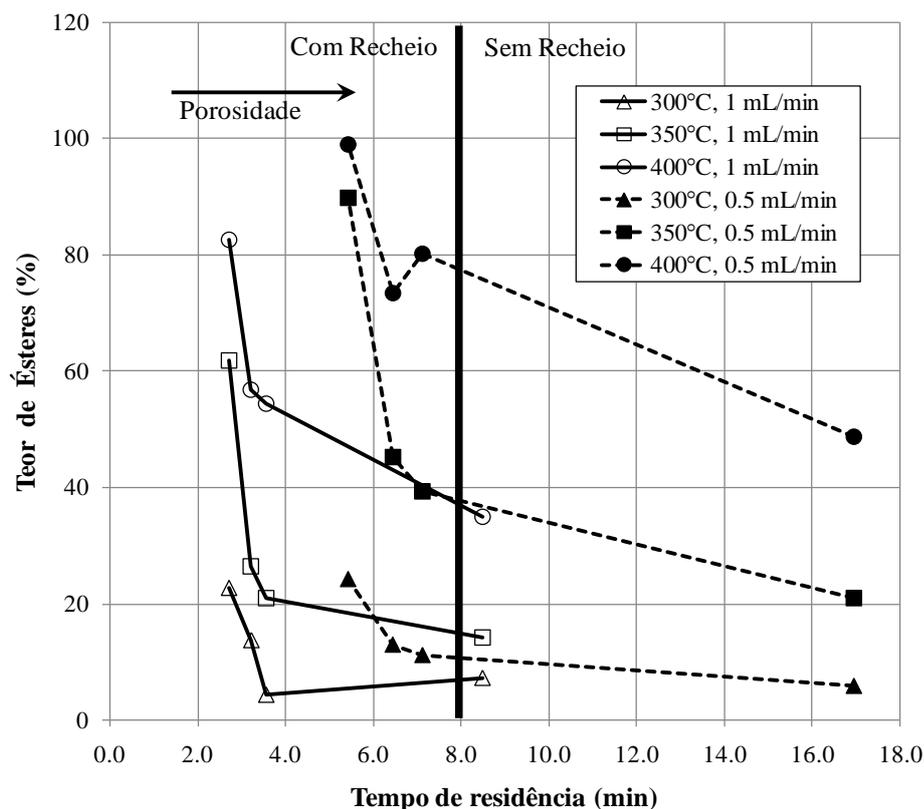


Figura 4.3 - Efeito do tempo de residência sobre o teor em ésteres da reação em diferentes condições operacionais.

4.2 - Avaliação da Razão Molar (óleo de soja:etanol)

Experimentos adicionais, para avaliar o efeito da variável razão molar óleo:alcool sobre o rendimento em ésteres, foram realizados na pressão de 15 MPa e na condição intermediária de temperatura (350 °C), usando o reator com leito de inertes também na condição intermediária de porosidade (0,38). A Figura 4.4 apresenta os resultados de

rendimentos obtidos para as razões molares de 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50, 1:60 e 1:70 nas vazões de 0,3; 0,5; e 1,0 mL/min.

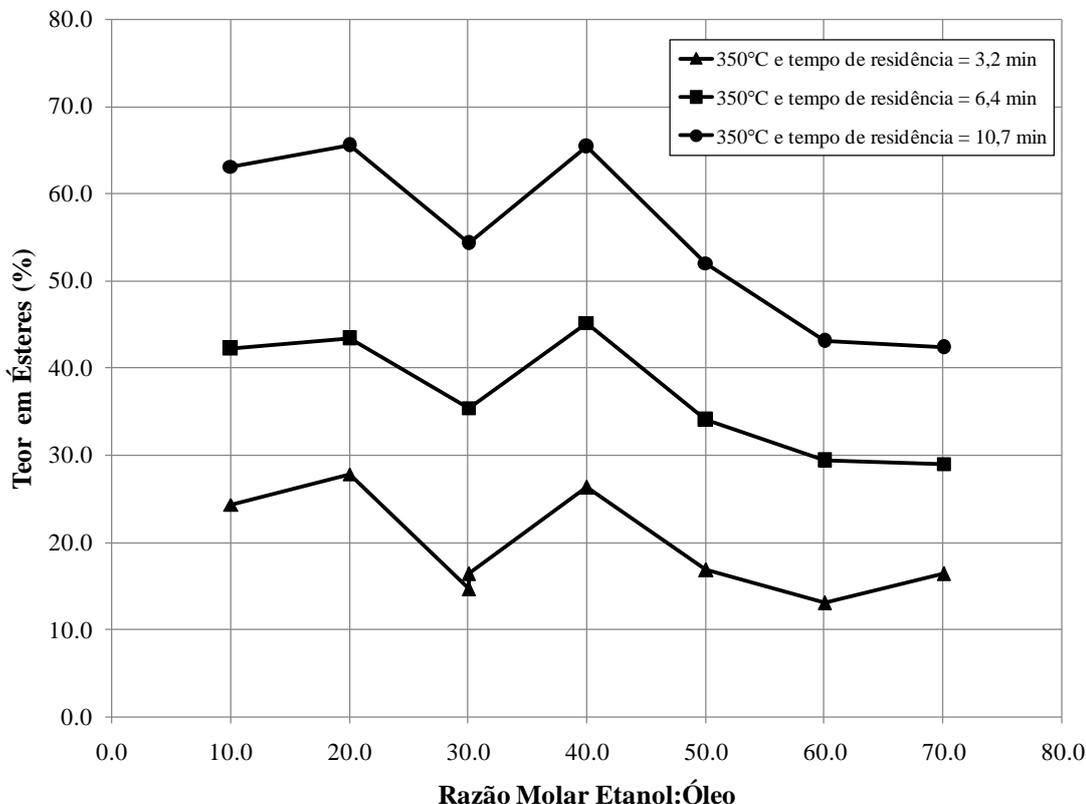


Figura 4.4 - Efeito da razão molar (óleo de soja:etanol) sobre o teor em ésteres, nas condições de 15 MPa, 350 °C, porosidade de 0,38 e vazões de 0,3; 0,5 e 1,0 mL/min.

Como dito anteriormente, em condições supercríticas, existe a necessidade da utilização de excesso de álcool a fim de aumentar a solubilidade entre as fases, favorecendo a conversão em ésteres. Em estudos preliminares (Viitez *et al.*, 2008; Velez *et al.*, 2012; Farobie *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015), foi observado que a melhor razão molar entre óleo de soja e álcool, quando utilizando reatores tubulares sem recheio, é de cerca de 1:40. Particularmente nestes estudos, fica evidente que razões molares acima deste valor não aumentam significativamente o rendimento da reação em ésteres, em decorrência da limitação do equilíbrio da reação.

Com os resultados obtidos com leito de recheio (Figura 4.4), é possível confirmar o efeito reportado na literatura de que com razão molar acima de 1:40 não há tendência de aumento do rendimento da transesterificação. Também é possível corroborar com as

informações da literatura de que há um rendimento ótimo na razão de 1:40, conforme mencionado previamente.

No entanto, nota-se que para os diferentes tempos de residência analisados, houve a ocorrência de mais de um ponto ótimo de teor em ésteres, acontecendo também na razão de 1:20.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a produção de biodiesel usando reator tubular em condições supercríticas avaliam a influência da razão molar (óleo:álcool) quando reações são conduzidas em reator sem leito de inertes. Desta forma, efeitos relacionados ao escoamento da mistura reacional, bem como efeitos de transferência de massa e calor são negligenciados nas análises de resposta do sistema, considerando todos os efeitos exclusivamente com base na cinética da reação.

No caso do reator com leito de inertes, o que se observou no presente estudo é que a influência da presença do leito é significativa sobre o rendimento da reação, como foi discutido previamente. Além disso, a presença do leito de inertes tem um papel importante para melhorar a transferência de massa do meio reacional e contribuir com o efeito de contato entre os reagentes, em decorrência da dispersão causada pelo leito. Como foi visto, mesmo com tempos de residência inferiores, foi possível alcançar rendimentos significativos da reação quando o reator foi operado com leito de inertes. Portanto, a inserção do leito de inertes no reator estabelece uma relação direta sobre a reação, de modo que os resultados de conversão não estão somente atrelados a cinética, mas também aos efeitos de transferência de massa.

Tal fato pode explicar a ocorrência das duas condições ótimas de razão molar encontradas no presente estudo. É possível que na razão molar de 1:40 o efeito da cinética seja o mais relevante, conforme visto neste estudo e em trabalhos reportados na literatura. Por outro lado, é possível que na razão molar de 1:20, os fenômenos de transferência estejam mais favorecidos, melhorando a conversão para esta condição. Desta forma, os pontos ótimos de razão molar podem ser explicados não somente a luz da cinética, como geralmente os outros estudos tem analisado (Tabela 4.3), mas deveriam ser explicados como uma combinação dos efeitos de cinética com transferência de massa.

Em condições próximas às realizadas no presente estudo, nota-se na Tabela 4.3 que os maiores teores em ésteres obtidos em outros trabalhos apresentam tempos de residência superiores aos praticados, conforme mostram as Figuras 4.3 e 4.4. Também, verificou-se que

valores semelhantes de teor em ésteres foram encontrados no estudo de Navarro-Díaz *et al.*, (2014) para razões molares de 1:20 e 1:40, corroborando com o comportamento observado neste estudo (Figura 4.4).

Tabela 4.3 - Comparação de diferentes resultados obtidos em estudos reportados na literatura para a transesterificação supercrítica em reator tubular com e sem recheio.

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão Molar óleo:álcool	Tempo de Residência (min)	Teor em ésteres (%)	Referência
350	15	1:40	5,4	89,82	Esse estudo
350	20	1:40	15	80,0	Silva <i>et al.</i> (2007) ^(a)
350	20	1:40	28	77,5	Vietez <i>et al.</i> (2008) ^(a)
350	20	1:33	30	79,2	Gui <i>et al.</i> (2009) ^(b)
350	15	1:40	24	85	Zhou <i>et al.</i> (2010) ^(c)
345	19	1:40	50	90	Velez <i>et al.</i> (2011) ^(d)
350	20	1:40	45	44	Doná <i>et al.</i> (2013) ^(e)
350	10	1:20	23,3	43,7	Navarro-Díaz <i>et al.</i> (2014) ^(f)
350	10	1:40	23,3	44,0	
350	20	1:40	30	93,7	Farobie <i>et al.</i> (2015a) ^(g)
325	20	1:20	53	75,8	Silva <i>et al.</i> (2015) ^(h)
325	20	1:40	53	82,0	

(a) Óleo de soja:etanol, sem leito de inertes.(b) Óleo de palma:etanol, sem leito de inertes. (c) Óleo de soja:metanol, sem leito de inertes. (d) Óleo de girassol:etanol, sem leito de inertes. (e) Óleo de soja:acetato de metila, com leito de inertes. (f) Óleo de macaúba:etanol, sem leito de inertes. (g) Óleo de canola:etanol, sem leito de inertes. (h) Óleo de soja:etanol, com leito de inertes.

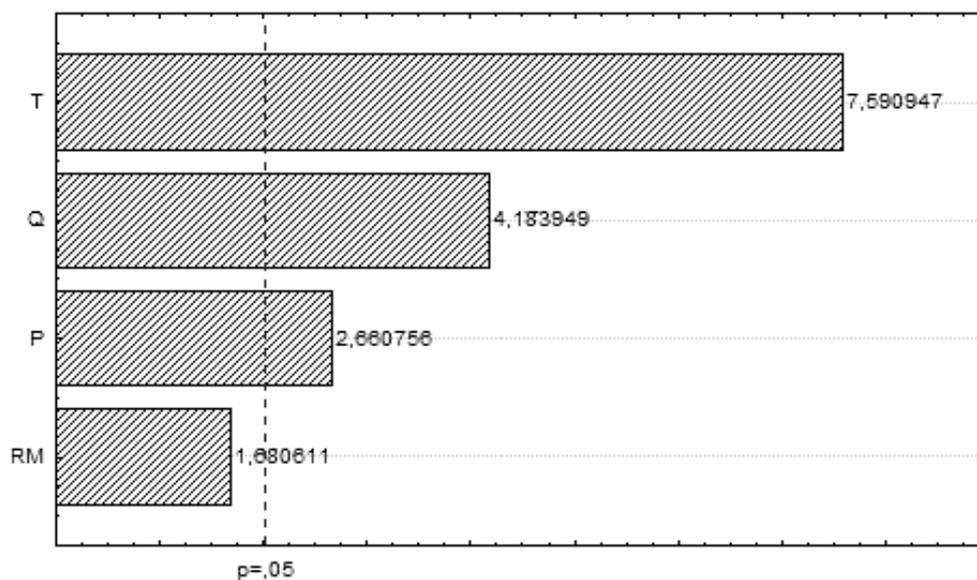
4.3 - Análise Estatística dos Resultados

Uma análise dos resultados foi realizada utilizando modelos estatísticos. Foram escolhidos os modelos de regressão múltipla (usado para analisar os efeitos de primeira ordem

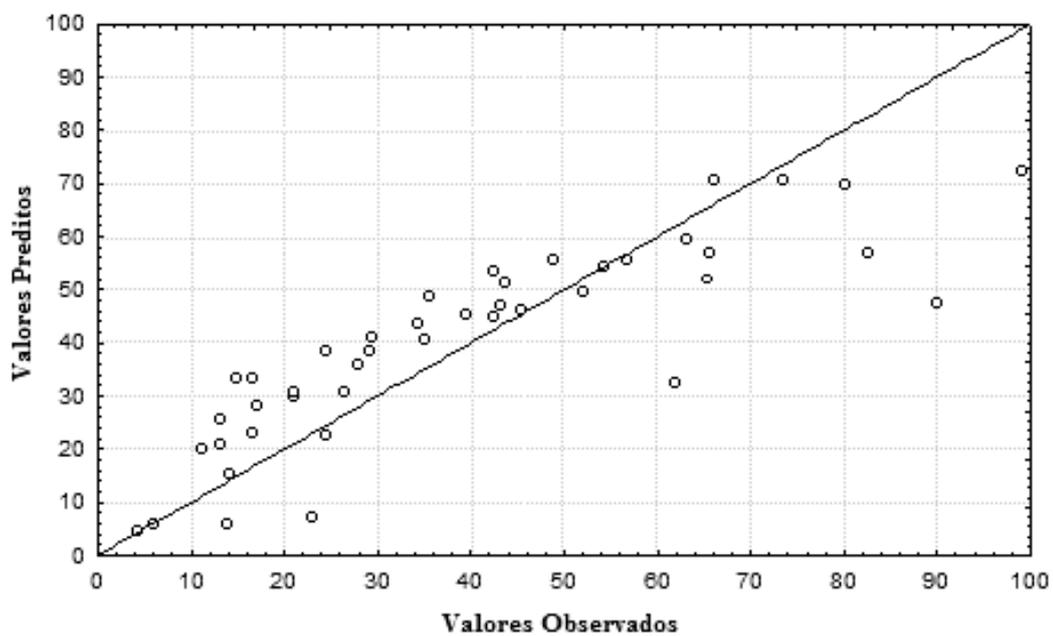
das variáveis) e regressão de superfície de resposta (usado para analisar os efeitos interativos e quadráticos das variáveis). A fim de garantir uma compreensão mais objetiva, os resultados foram apresentados na forma de diagramas de Pareto e gráficos comparativos dos valores experimentais com os valores preditos pelos modelos.

O conjunto de dados experimentais utilizado neste estudo está apresentado nas Tabelas 4.1 e 4.2, tendo sido estes aplicados nos modelos de regressão escolhidos.

Para o modelo de regressão múltipla, o qual a significância e o ajuste levam em conta somente parâmetros lineares (Equação 7), os resultados estão apresentados na Figura 4.5. O diagrama de Pareto na Figura 4.5a ordena os fatores que mais influenciaram sobre o rendimento do processo. É possível observar que, segundo o modelo de regressão múltipla, as variáveis mais importantes foram a temperatura (T), seguida pela vazão de alimentação dos reagentes (Q) e pela porosidade do leito (P) todas estas tendo sido significativas estatisticamente para um grau de 95% de confiança ($p = 0,05$). Tais resultados corroboram com a discussão prévia de que na realidade a temperatura exerce um papel importante na reação. Também é interessante notar que a presença do leito de partículas inertes é uma variável de grande relevância para o processo, como reportado anteriormente. Já a variável razão molar óleo:etanol (RM) não teve significância estatística pela análise do modelo de regressão múltipla. Como já discutido, sabe-se que a razão molar apresenta efeitos sobre o rendimento da reação. Embora a análise de regressão múltipla não tenha encontrado uma significância estatística para a razão molar, tal fato não expressa que a mesma é negligenciável, mas pode ser um indicativo de que esta representa a variável de menor influência dentre aquelas que foram avaliadas. Na Figura 4.5b, encontra-se apresentado o comparativo entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo de regressão múltipla, cujo coeficiente de correlação para o ajuste foi de $R^2 = 0,70$. Nota-se que a predição do modelo não foi adequada para descrever os dados experimentais principalmente nas regiões de mais baixos e mais elevados valores de teor em ésteres. Como o modelo de regressão múltipla só leva em consideração os efeitos lineares de cada variável isoladamente, o valor moderado obtido para o coeficiente de correlação pode ser um indicativo de que existem efeitos combinados das variáveis, de modo que uma análise linear somente é capaz de descrever parcialmente o comportamento de resposta do processo.



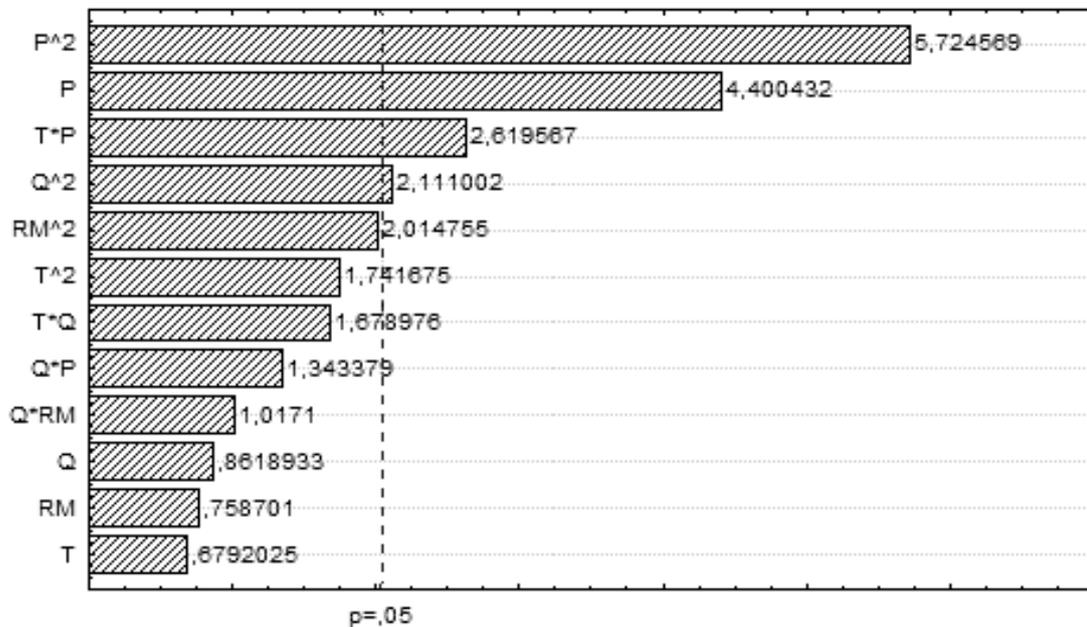
(a)



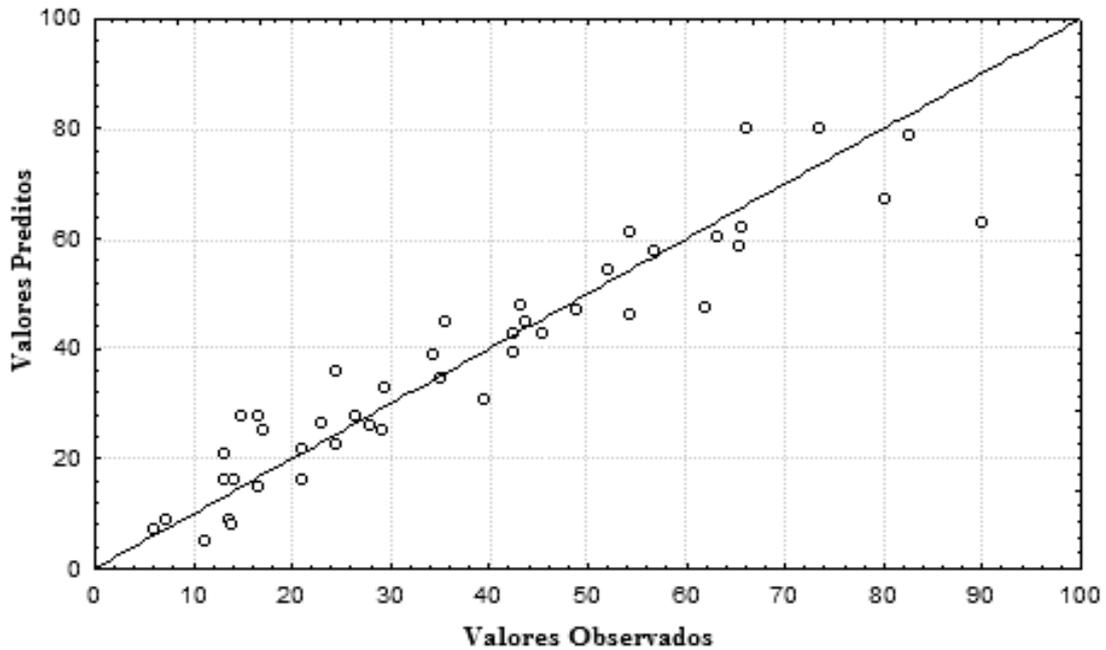
(b)

Figura 4.5 – Resultados do modelo de regressão múltipla: (a) diagrama de Pareto e (b) gráfico de ajuste dos dados experimentais com os valores preditos pelo modelo.

Desta forma, foi avaliado o modelo chamado pelo software Statistica de regressão de superfície de resposta (Equação 8), o qual, além das variáveis lineares e quadráticas, leva em consideração as interações cruzadas entre as variáveis. A Figura 4.6 mostra os resultados para o modelo em questão. Neste caso, o diagrama de Pareto (Figura 4.6a) revela que o termo quadrático tanto da vazão (Q^2) quanto da porosidade (P^2) tiveram significância no processo. Além disso, a combinação da temperatura com a porosidade (T^*P), e a variável porosidade (P) isoladas também apresentaram significância. Como foi discutido anteriormente, de fato tais variáveis parecem ser as mais influentes sobre o processo, confirmando-se com este modelo que a interação entre estas variáveis também revela uma importância sobre o teor em ésteres. O modelo de regressão de superfície de resposta apresentou o melhor ajuste entre os dados da variável resposta experimental com os dados preditos pelo modelo (Figura 4.6b). O valor do coeficiente de regressão obtido foi de $R^2 = 0,90$.



(a)



(b)

Figura 4.7 – Resultados da regressão de superfície de resposta: (a) diagrama de Pareto e (b) gráfico de ajuste dos dados experimentais com os valores preditos pelo modelo.

Diante da análise individual dos modelos proposto, pode-se afirmar que, conjuntamente, é imprescindível considerar a relevância das variáveis de temperatura, vazão e porosidade do leito, pois estas apresentam-se, em grande maioria, significantes no processo, quer sejam lineares, quadráticas ou em alguma interação. Tal significância, das variáveis vazão de alimentação e porosidade do leito, pode ser explicada pela relação destas na determinação do tempo de residência médio, o qual apresentou-se de grande importância nos resultados experimentais. Além disso, é notável que a razão molar parece ter pouca influência, como visto nos modelos propostos, e isto pode ser explicado pela ocorrência de multiplicidade de razão molar em resposta de melhores teores em ésteres, como discutido anteriormente na seção 4.2. Os modelos estatísticos de regressão não são capazes de descrever adequadamente o comportamento de multiplicidade de máximos dos dados que avaliaram razão molar. Vale destacar que, embora uma análise utilizando modelos estatísticos seja importante para avaliar os efeitos das variáveis estudadas, torna-se imprescindível para a construção de um modelo fenomenológico capaz de explicar o comportamento do processo.

Como o processo não leva em consideração só dados cinéticos, um modelo matemático com base fenomenológica específico para esse processo seria mais adequado para apontar as variáveis que se apresentam significantes, dando um resultado quantitativo e mais exploratório.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5 - Conclusões e Perspectivas

5.1 - Conclusões

No presente trabalho foi investigado a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos pela transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico. Foram avaliadas para este sistema a temperatura, porosidade do leito, tempo de residência e a razão molar (óleo:álcool). A partir dos resultados experimentais obtidos foi verificado a influência das variáveis sobre o rendimento em ésteres do processo.

Pode-se concluir, através do estudo da influência da temperatura, da razão molar e do tempo de residência na reação, que:

- ✓ A unidade reacional modificada para produção de biodiesel em meio contínuo supercrítico mostrou-se confiável e reprodutível para o estudo proposto e para futuras investigações envolvendo distintos óleos e álcool;
- ✓ O rendimento da reação aumentou com o aumento da temperatura. Os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 400°C.
- ✓ A produção de biodiesel mostrou-se viável em um reator tubular com recheio de inertes. O diâmetro médio das partículas influenciou no rendimento da reação, apontando o maior rendimento para a menor porosidade do leito (0,32). Isso pôde ser explicado pelo aumento da superfície de contato, e conseqüentemente, da transferência de massa e miscibilidade entres os reagentes, contribuindo para um avanço na reação
- ✓ Avaliando-se o efeito do tempo de residência, notou-se um decréscimo no rendimento quando a reação era submetida a um tempo maior de residência. Os melhores resultados foram obtidos na maior temperatura, 400°C, em tempos de residência reduzidos, 2,72 min para uma vazão de 1 ml, e 5,44 min para uma vazão de 0,5 ml. As porcentagens convertidas foram, respectivamente, 82,59% e 98,99%.
- ✓ As melhores condições para o sistema proposto foram alcançadas após 5,44 min de reação, com a porosidade do leito 0,32 e uma vazão de alimentação de 0,5 mL/min, na temperatura de 400°C e pressão de 15 MPa, com razão molar 1:40, obtendo teor em ésteres de 98,99%

- ✓ Cabe concluir que o sistema desenvolvido (emprego de recheio de vidro em reator tubular contínuo a alta pressão) é uma tecnologia promissora, principalmente quando se considera altas temperaturas em pequenos tempos de residência, inferiores a 8 minutos.

5.2 - Perspectivas

Diante dos resultados encontrados, sugere-se para trabalhos futuros os seguintes temas:

- ✓ Analisar a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos durante a reação com reator tubular recheado.
- ✓ Incluir a análise dos efeitos dessas mesmas variáveis sobre a decomposição da reação.
- ✓ Avaliar o efeito da inserção de leitos inerte com materiais de características distintas do vidro.
- ✓ Avaliar o efeito da adição de cossolvente para reduzir as condições operacionais.
- ✓ Avaliar, além das variáveis propostas nesse estudo, o efeito da pressão para essa configuração do reator.
- ✓ Utilizar outros óleos e/ou álcool para um estudo comparativo.
- ✓ Montar um modelo fenomenológico para explicar o verdadeiro comportamento do efeito das variáveis durante o processo.

Referências Bibliográficas

ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B., OMIDKHAH, M.R., NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*. v.63, p.138–148, 2012.

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, p.1076-1080, 2009.

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

ANTCZAK, M.S.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis—key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy*, v.34, n.5, p.1185–1194, 2009.

ATAYA, F.; DUBÉ, M.A.; TERNAN, M. Transesterification of canola oil to fatty acid methyl ester (FAME) in a continuous flow liquid-liquid packed bed reactor. *Energy & Fuels*, v.22, p.3551-3556, 2008.

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

BASSO, R. C.; SILVA, C. A. S.; SOUSA, C. O.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. LLE experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analysis in the ethyl

biodiesel from macauba pulp oil settling step. *Bioresource Thecnology*. v.131, p.468-475, 2013.

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

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA L.; Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, v.89, p.3675-3682, 2010.

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

CORDEIRO, C.S., SILVA, F.R., WYPYCH, F., RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*. v.34, p.477, 2011.

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions, *Bioresourde Technology*, n.99, p.1125-1130, 2008.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. v.50, p.14-34, 2009.

DING, J.; HE, B.; LI, J. Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol. *Energies*, v.4, p.2212-2223, 2011.

DIXIT, S.; KANAKRAJ, S.; REHMAN, A. Linseed oil as a potential resource for biodiesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.16, p.4415-4421, 2012.

DONÁ, G.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel processing technology*, n.106, p.605-610, 2013.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, n.88, p.513-522, 2007.

FAROBIE, O.; SASANAMI, K.; MATSUMURA, Y. A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. *Applied Energy*, n.147, p.20-29, 2015a.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions. *Bioresource Technology*. v.191, p.306-311, 2015b.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.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, n.1, 19-23, 2005.

FERREIRA, L.C.; LÔBO, I.P.; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*. v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

FOGLER, H.S., 2002, *Elements of Chemical Reactor Engineering*, 3 ed., Prendice Hall PTR.

GHOREISHI, S.M.; MOEIN, P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.76, p.24-31, 2013.

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, p.286-292, 2009.

GUMBA, R. E.; SAALLAH, S.; MISSON, M.; ONGKUDON, C. M., ANTON, A. Green biodiesel production: a review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology. *Biofuel Research Journal*. v.11, p. 431-447, 2016.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, v.86, p.442–447, 2007.

HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E.A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.46, p.6360-6365, 2007.

INNOCENTINI, M.D.M., Biodiesel: energia Renovável, 2007. Disponível em: <http://www.labcat.org/ladebio/semanal/palestra/SemanaBiodiesel-1-Murilo.pdf>. Acesso em Abril 2016.

JAZZAR, S.; OLIVARES-CARRILO, P.; RÍOS, A.P.; MARZOUKI, M.N.; ACIÉN-FERNÁNDEZ, F.G.; FERNÁNDEZ-SEVILLA, J.M.; MOLINA-GRIMA, E.; SMAALI, I.; QUESADA-MEDINA, J. Direct supercritical methanolysis of wet and dry unwashed marine microalgae (*Nannochloropsis gaditana*) to biodiesel. *Applied energy*, n.148, p.210-219, 2015.

JESUS, A.A. Síntese de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos. 2010. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju.

JESUS, A.A. Processo integrado de produção de biodiesel e extração de óleo de Palma em meio pressurizado. 2014. 97f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju.

JIANG, J.; TAN, C. Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v.43, p.102-107, 2012.

KANSEDO, J.; LEE, K.Y. Non-catalytic hydrolysis of sea mango (*Cerbera odollam*) oil and various non-edible oils to improve their solubility in alcohol for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*, v.237, p.1-7, 2014.

KASTEREN, J.M.N.; NISWORO, A.P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*. v.50, p.442–458, 2007.

KIM, H.J., KANG, B.S., PARK, Y.M., KIM, D.K., LEE, J.S., LEE, K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*, v.312, p.93-95, 2004.

KISS, A.A.; DIMIAN, A.C.; ROTHENBERG, G. Biodiesel production by integrated reactive-separation design. *Computer Aided Chemical Engineering*, v.24, p.1283–1288, 2007.

KNOTHE, G., “Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of a fatty acid alkyl esters”, *Fuel Process Technology*, n.86, p.1059-1070, 2005.

KUMAR, R.; TIWARI, P.; GARG, S. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production. *Fuel*. v.104, p.553-560, 2013.

LEE, K.T.; LIM, S.; PANG, Y.L; ONG, H.C.; CHONG, W.T. Integration of reactive extraction with supercritical fluids for process intensification of biodiesel production: Prospects and recent advances. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.45, p.54 -78, 2014.

LIN, H.; TAN, C. Continuous transesterification of coconut oil with pressurized methanol in the presence of a heterogeneous catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v.45, p.495-503, 2014.

LOPES, D.C.; NETO, A.J. Potential Crops for Biodiesel Production in Brazil: A Review. *World Journal of Agricultural Sciences*, v.7, p.206-217, 2011.

LOPES, B.C.; LIMA, J.C.; SOUZA, A.T. Continued synthesis of biodiesel by transesterification not catalytic of jatropha oil in ethanol. *Colloquium Exactarum*, v.4, n.1, p.17-26, 2012

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

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*. v.86, pp.906-910, 2007.

NAN, Y.; LIU, J.; LIN, R.; TAVLARIDES, L.L. Production of biodiesel from microalgae oil (*Chlorella protothecoides*) by non-catalytic transesterification in supercritical methanol and ethanol: process optimization. *The journal of supercritical fluids*, n.97, p.174-182, 2015.

NAVARRO-DÍAZ, H.J.; GONZALEZ, S.L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by supercritical method. *The journal of supercritical fluids*, v.93, p.130-137, 2014.

PALACIOS-NEREO, F. J.; OLIVARES-CARRILLO, P.; RÍOS, A. P.; QUESADA-MEDINA, J. High-yield non-catalytic supercritical transesterification of soybean oil to biodiesel induced by gradual heating in a batch reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*. v.111, p.135-142, 2016.

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

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

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.47, p.6801-6808, 2008.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; BORDADO, J. C. Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel. *Química*, p.110, 2008.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.58, p.378-384, 2011a.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. *The journal of supercritical fluids*, v.56, p.56-63, 2011b.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.72, p.52-58, 2012.

RADE, L.L.; ARVELOS, S.; BARROZO, M.A.S.; ROMANIELO, L.L.; WATANABE, E.O.; HORI, C.E. Evaluation of the use degummed soybean oil and supercritical ethanol for non-catalytic biodiesel production. *The journal of supercritical fluids*, 2015.

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, p.2650- 2659, 2007.

RODRÍGUEZ-GUERRERO, J. K.; RUBENS, M. F.; ROSA, P. T. V. Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. *The Journal of Supercritical Fluids*. v.83, p.124-132, 2013

ROSA, C.D.; MORANDIM, M.B.; NINOW, J.L.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, J.V. Continuous lipase-catalysed production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed fluids. *Bioresource technology*, v.100, p.5818-5826, 2009.

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

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

SAKA, S.; KUSDIANA, D.; WARABI, Y. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, n.91, p.283-287, 2004a.

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

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

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, v.88, p.1307–1313, 2009.

SALAR-GARCÍA, M. J.; ORTIZ-MARTÍNEZ, V. M.; OLIVARES-CARRILLO, P.; QUESADA-MEDINA, J.; RÍOS, A. P.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F. J. Analysis of optimal conditions for biodiesel production from *Jatropha* oil in supercritical methanol: Quantification of thermal decomposition degree and analysis of FAMES. *The Journal SUPercritical FLuids*. v.112, p.1-6, 2016.

SANTANA, A.; MAÇAIRA, J.; LARRAYOZ, M.A. Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: a comparative study between methanol and ethanol. *Fuel processing technology*, n.102, p.110-115, 2012.

SANTOS W. L. Produção não Catalítica de Biodiesel Etílico em Meio Supercrítico Contínuo Com e Sem Cossolvente.2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)- Programa de pós graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju.

SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRESERTSITH, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids*, v.55, p.1–13, 2010.

SAWANGKEAW, R.; TEERAVITUD, S.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRESERTSITH, S. Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: Effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties. *Bioresource Technology*, v.102, p.10704–10710, 2011.

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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.46, p.5304-5309, 2007.

SILVA, C. Produção Contínua de Biodiesel por Transesterificação não catalítica de Óleo de Soja. 2009. Maringá, 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá.

SILVA, C.; OLIVEIRA, V.; Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.31, n.02, p.271-285, 2014.

SILVA, C.; ANDRADE, S.B.; GARCIA, V.A.S.; CABRAL, V.F.C.; OLIVEIRA, J.V.; CARDOZO-FILHO, L. Intensification of ethyl esters synthesis using a packed-bed tubular reactor at supercritical conditions. *Internacional Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. v.9, n.7, 2015

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

SOOTCHIEWCHARN, N.; ATTANATHO, L.; REUBROYCHAROEN, P. Biodiesel production from refined palm oil using supercritical ethyl acetate in a microreactor. *Energy Procedia*, n.79, p.697-703, 2015.

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. *Acta Amazonica*. v.39, p.383-388, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Quimica Nova*, v.30, n.3, p.667-676, 2007.

TALUKDER, M.R.; WU, J.C.; CHUA, L.P.L. Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification. *Energy & Fuels*, v.24, p.2016–2019, 2010.

TAN, K.T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: an optimization study via response surface methodology. *Bioresour Technol*, v.101, p.965–969, 2010.

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

TEO, S. H.; GOTO, M.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil with Ca and La mixed oxide catalyst in near supercritical methanol conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. v.104, p.243-250, 2015

TRENTIN, C.M.; LIMA, A.P.; SILVA, C.; ALCKIM, I.; CASTILHOS, F.; MAZUTTI, M.A.; OLIVEIRA, J. V.; Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, v.56, p.283–291, 2011.

TOMIC, M.; MICIC, R.; KISS, R.; DEDOVIC, N.; SIMIKIC, M. Economic and environmental performance of oil transesterification in supercritical methanol at different reaction conditions: Experimental study with a batch reactor. *Energy conversion and management*, n.99, p.8-19, 2015.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G.R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIAN, I. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol-Water Mixtures. *Energy & Fuels* , v. 22, p. 2805–2809, 2008.

VIEITEZ, I.; PARDO, M.J.; SILVA, C.; BERTOLDI, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. *The journal of supercritical fluids*, v.56, p.271-276, 2011a.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. *J. of Supercritical Fluids*, v. 56, p. 265–270, 2011b.

VELEZ, A.; SOTO, G.; HEGEL, P.; PEREDA, S. Continuous production of fatty acid esters from sunflower oil using supercritical ethanol. *Fuel*, v.97, p.703-709, 2012.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, v.107, p.53-59, 2006.

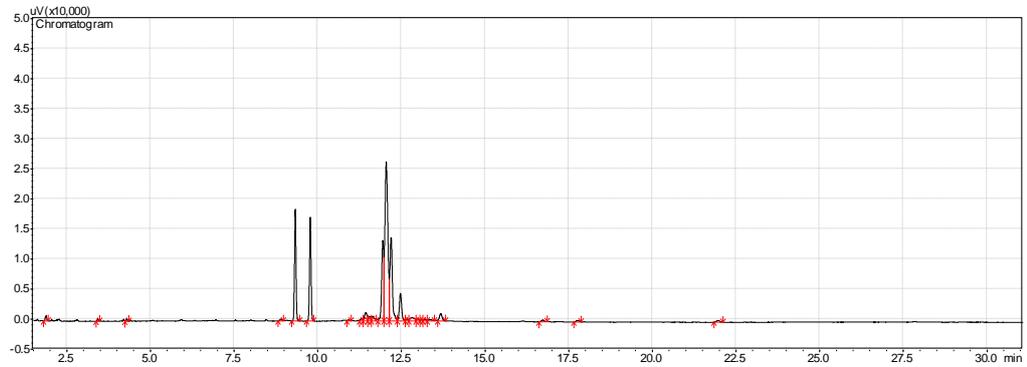
YIN J.Z.; XIAO M.; SONG J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, n.49, p.908–912, 2008.

ZHOU, C.; WANG, C.; WANG, W.; WU, Y.; YU, F; CHI, R.; ZHANG, J. Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol in a Vertical Tubular Reactor: I. Phase Holdup and Distribution of Intermediate Product along the Axial Direction. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.18, p.626-629, 2010.

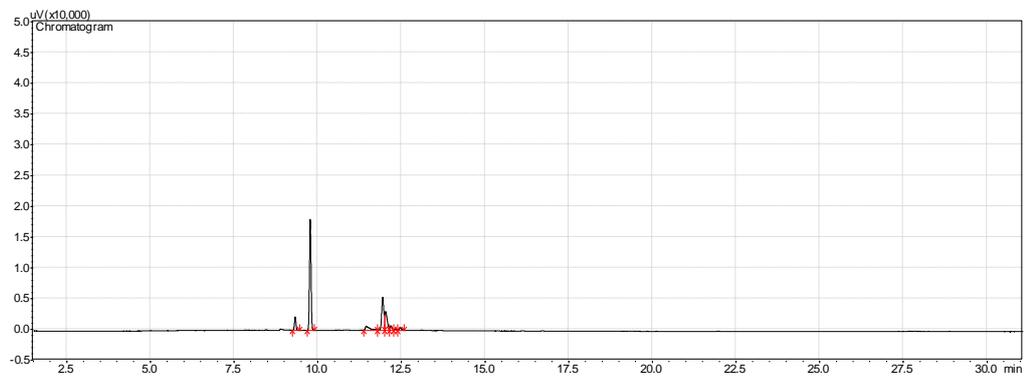
[ANEXOS]

Anexo: Cromatogramas de algumas amostras analisadas no presente trabalho.

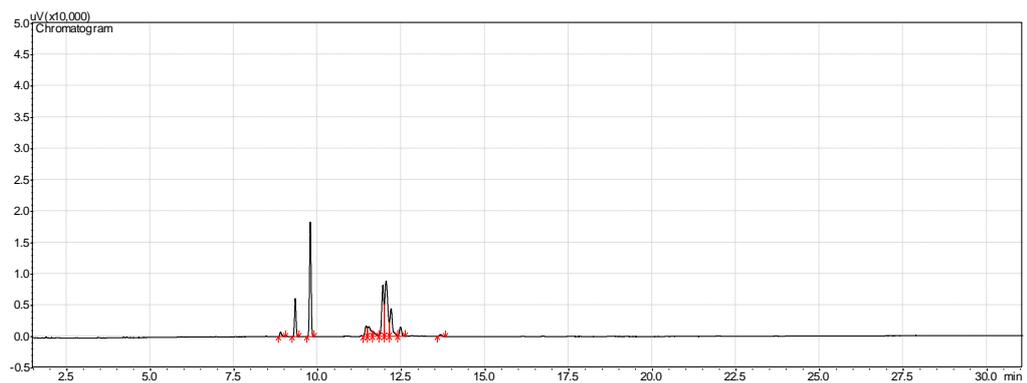
Experimento 2



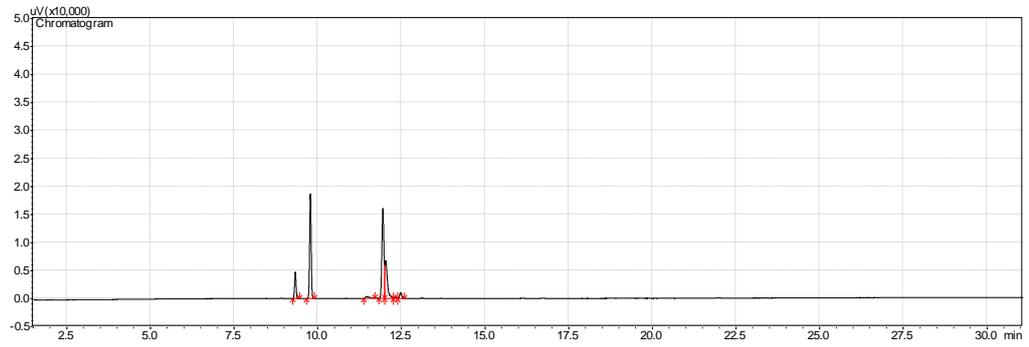
Experimento 3



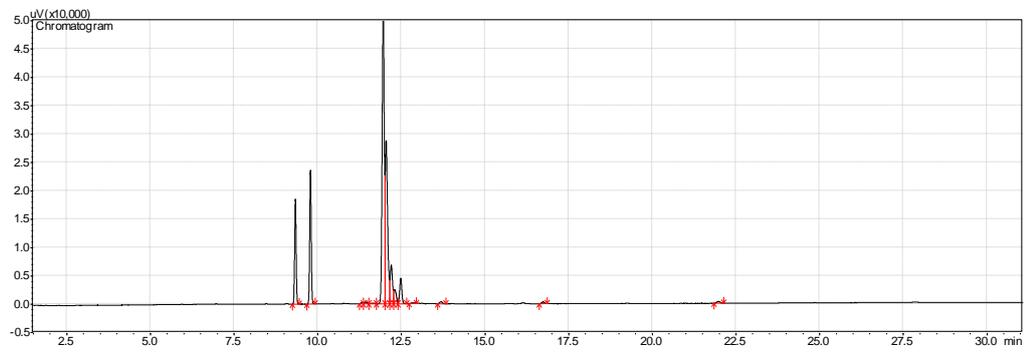
Experimento 4



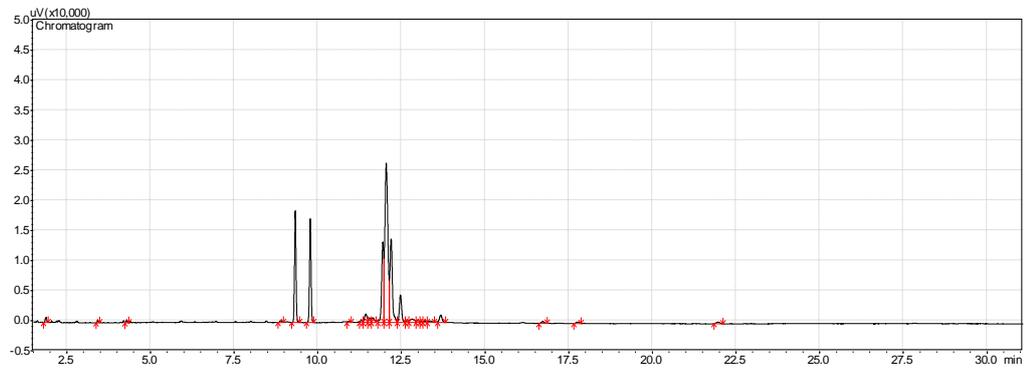
Experimento 24



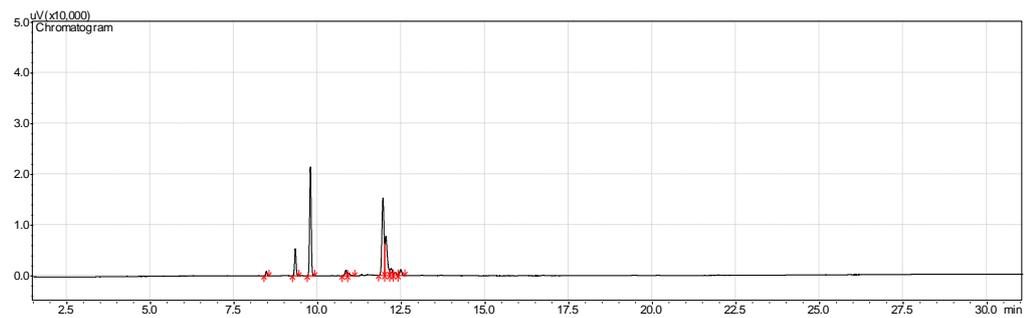
Experimento 25



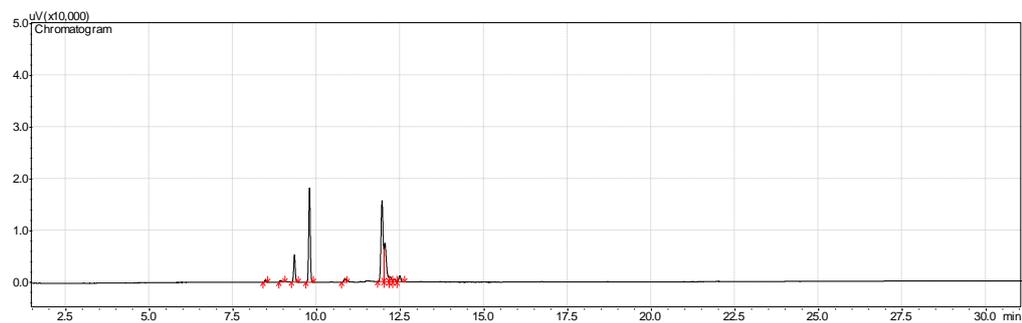
Experimento 26



Experimento 27



Experimento 28



Experimento 29

