



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO E
ETANOL SUPERCRÍTICO EM PROCESSO CONTÍNUO NÃO
CATALÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Letícia Leandro Rade

Uberlândia – MG

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO E ETANOL
SUPERCRÍTICO EM PROCESSO CONTÍNUO NÃO CATALÍTICO PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Letícia Leandro Rade

Orientadora: Carla Eponina Hori

Co-orientadora: Erika Ohta Watanabe

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia – MG

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

R126p Rade, Letícia Leandro, 1988-
2014 Avaliação do uso de óleo de soja degomado e etanol supercrítico em
processo contínuo não catalítico para a produção de biodiesel / Letícia
Leandro Rade. - 2014.
78 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Coorientadora: Erika Ohta Watanabe.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

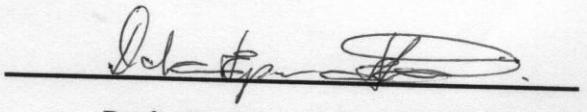
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Síntese - Teses. 3.
Álcool - Teses. 4. Óleo de soja - Teses. I. Hori, Carla Eponina, . II.
Watanabe, Erika Ohta, . III. Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

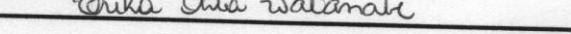
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

BANCA EXAMINADORA:



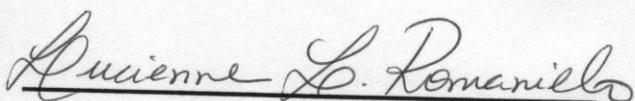
Profa. Dra. Carla Eponina Hori

Orientador (UFU)



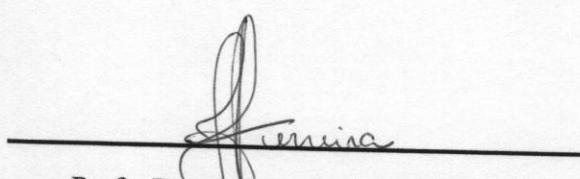
Prof. Dra. Érika Ohta Watanabe

Co-orientador (UFU)



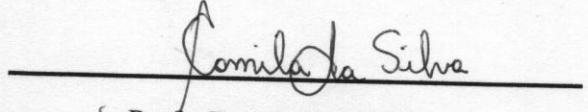
Prof. Dra. Lucienne Lobato Romanielo

(UFU)



Profa. Dra. Juliana de Souza Ferreira

(UFU)



Profa. Dra. Camila da Silva

(UEM)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,
Domingos e Raquel, meu irmão Arthur e meu namorado Arthur.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por iluminar sempre minha vida e minhas escolhas e por ter colocado todas as pessoas que citarei a seguir em meu caminho.

Aos meus pais, Domingos e Raquel, que sempre estão do meu lado, com tanto carinho, amor e paciência e que me ensinaram desde cedo o verdadeiro valor do estudo e da dedicação. Ao meu irmão, Arthur, que é o melhor irmão do mundo! Vocês três foram e sempre serão meu porto seguro.

As orientadoras Profa. Carla Eponina Hori e Profa. Erika Ohta Watanabe, por me ensinarem tantas coisas, aos conselhos e apoio dados nos momentos em que estive perdida e preocupada, pela dedicação, paciência e incentivos.

Ao professor Marcos de Souza Barrozo, pela atenção e por sempre estar disposto a me ajudar, compartilhando seu conhecimento e experiência. Obrigada, Marquinhos!

À Profa. Camila da Silva, da Universidade Estadual de Maringá (UEM), que me ajudou imensamente em inúmeras coisas. Serei eternamente grata pela sua ajuda, paciência e atenção, sem as quais nada seria possível.

À Profa. Lucienne Lobato Romanielo e à colega de pós-graduação Sarah Arvelos, que iniciaram comigo este trabalho e que sempre estiveram dispostas a me ajudar em quaisquer dúvidas que surgissem durante o percurso.

Ao meu namorado Arthur, que me deu apoio e força para continuar enfrentando todas as dificuldades e que, por muitas vezes, me acompanhou no laboratório durante as madrugadas.

Aos meus amigos do laboratório: Karen, Rondinele, Janaína, Priscila, Sarah e Raquel. Sem vocês tudo seria mais difícil. Obrigada por todo o apoio, conselhos, risadas, por dividirem comigo seus conhecimentos e por fazer do laboratório um ambiente mais colorido.

À minha amiga de infância, Gabriela, que nestes 18 anos de amizade, sempre esteve do meu lado: ficando feliz com minhas conquistas e alegrias, e me ajudando nos surtos de ansiedade e momentos difíceis.

As minhas amigas do ballet: Ana Cláudia, Carol, Cicília, Mariana, Marina, Martina, Micaela e Natália, pelas risadas, apoio e também pelas muitas idas ao laboratório durante as madrugadas.

À empresa Cargill, pela doação do óleo de soja degomado.

Ao CNPq e Valle Fertilizantes, pelo suporte financeiro.

“Continue a nadar, continue a nadar” (Dory, Procurando Nemo)

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. BIODIESEL E SUA IMPORTÂNCIA	5
2.2. PRODUÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E O CONTEXTO BRASILEIRO DO BIODIESEL	14
2.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	17
2.4. TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÁLCOOL EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS SEM CATALISADOR	20
2.4.1. ESTUDOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS VARIADOS, UTILIZANDO ALCOÓIS SUPERCRÍTICOS.....	24
2.4.2. ESTUDOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA REFINADO E/OU DEGOMADO, UTILIZANDO ALCOÓIS SUPERCRÍTICOS.....	29
2.4.2.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE COSSOLVENTE NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA, UTILIZANDO ÁLCOOL SUPERCRÍTICO....	33
2.4.3. ESTUDOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	35
2.4.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	357
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	39
3.1.1. ESPECIFICAÇÃO DE REAGENTES E OUTRAS SUBSTÂNCIAS	39
3.1.2. EQUIPAMENTOS E PROGRAMAS UTILIZADOS	39
3.2. APARATO EXPERIMENTAL	40
3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.4. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	44
3.4.1. ANÁLISE DO RENDIMENTO EM ÉSTERES DOS PRODUTOS	44
3.4.2. ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS.....	45
3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO UTILIZADO	52
4.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	53
4.2.1. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (PCC)	53
4.2.2. PLANEJAMENTO FATORIAL A DOIS NÍVEIS	62
4.2.3. ANÁLISE GLOBAL.....	65
4.2.4. AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS	70
5. CONCLUSÕES.....	72
5.1. PRINCIPAIS CONCLUSÕES	72
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

RESUMO

O biodiesel é um combustível alternativo renovável, não tóxico, biodegradável e que apresenta menores emissões de gases poluentes na atmosfera. Geralmente, o biodiesel é sintetizado a partir da transesterificação de óleos de origem vegetal junto com um álcool de cadeia curta, utilizando um catalisador homogêneo. No entanto, alguns métodos não convencionais podem ser uma alternativa interessante para obter este combustível, tal como a reação não catalítica utilizando um álcool em condições supercríticas. Essa rota promove um melhor contato entre os reagentes, resultando em altas conversões, além de o processo de purificação dos produtos ser mais fácil e permitir a utilização de óleos de baixa qualidade (que possuem maior quantidade de ácidos graxos livres e água). O metanol é o álcool mais utilizado nos trabalhos, uma vez que apresenta uma reatividade mais elevada do que o etanol e possui um custo mais baixo. Entretanto, o etanol é um composto renovável e muito disponível no mercado, especialmente no Brasil. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi investigar a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja degomado, utilizando etanol em condições supercríticas. Os experimentos foram realizados em um reator em contínuo e os parâmetros do processo foram definidos em: temperatura (250 a 340 °C), tempo de residência (11 a 50 min) e razão molar álcool:óleo (9:1 a 51:1), a uma pressão fixa de 200 bar. O efeito de cada um dos parâmetros, bem como de suas interações no rendimento em ésteres etílicos foram avaliados utilizando planejamento de experimentos. Os resultados mostraram que as reações do óleo de soja degomado com etanol supercrítico obtiveram rendimento em ésteres de até 65% (a 340 °C, 39 min e razão molar álcool:óleo 30:1). Estes valores são inferiores quando comparados àqueles obtidos com o óleo de soja refinado. Este fato muito provavelmente está relacionado às impurezas presentes na composição do óleo de soja degomado, tais como pigmentos, antioxidantes, fosfolípideos etc. Apesar dos valores de rendimento serem mais baixos, o uso de óleo de soja degomado mostra ser uma alternativa promissora como matéria-prima, já que possui um custo inferior e por não ser comestível.

Palavras-chave: biodiesel, rota não catalítica, óleo não comestível, etanolise supercrítica, planejamento de experimentos.

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel that is renewable, non-toxic and biodegradable, has lower contaminants contents and produces a lower amount of pollutants. Nowadays, biodiesel is usually produced from the transesterification of vegetable oils with short chain alcohol using a homogeneous catalyst. However, some non-conventional methods can be an interesting alternative to obtain this fuel, such as to perform the reaction without catalyst under alcohol supercritical conditions. This route has the advantages of promoting a better contact between the reagents leading to good conversions, having an easier purification and the ability of accepting lower quality oils, with higher water and free fatty acids contents. Methanol is the alcohol used in the majority of the studies since it presents a higher reactivity than ethanol and presents lower cost. On the other hand ethanol is more environmental friendly since it is considered a renewable compound and is easily available in the market, especially in Brazil. Therefore, the objective of this study was to investigate the production of biodiesel from degummed soybean oil using ethanol in supercritical conditions. The experiments were conducted in a continuous reactor and the process parameters investigated were temperature (250-340 °C), residence time (11 to 50 min.) and alcohol-to-oil molar ratio (9:1 to 51:1), at pressure of 200 bar. The effect of each parameter, as well as, of the interactions among them in the conversion of fatty acid ethylic esters was evaluated using design of experiments (DOE). The results showed that the reactions of degummed soybean oil with ethanol led to esters yields up to 65% (340 °C, 39 min and alcohol-to-oil molar ratio 30:1). These values are inferior when compared to the ones obtain with refined soybean oil probably due to the presence of several impurities in degummed soy bean oil such as pigments, antioxidants, phospholipid, etc. Despite of this lower yield, the use of degummed soy bean oil can still be a good alternative since this is a lower cost raw material and non-edible.

Keywords: biodiesel, non-catalytic, non-edible oil, supercritical ethanolysis, design of experiments.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente e implica em inúmeros fenômenos indesejados. Os setores de energia, de transportes e a indústria são os maiores responsáveis pela emissão de grande parte dos gases estufa na atmosfera, como: monóxido de carbono - CO, óxidos de nitrogênio – NOx, gases orgânicos reativos, materiais particulados, dióxido de enxofre - SO₂ e dióxido de carbono - CO₂ (o grande responsável pelo aquecimento global).

No Brasil, o consumo de petróleo é largamente determinado pelo consumo de óleo diesel, o qual chega a ser o dobro do consumo da gasolina. Isto faz com que o óleo diesel assuma uma grande importância na economia do país. A mais alta demanda por óleo diesel concentra-se no setor de transportes, mais especificamente em rodovias, que corresponde a 74% da demanda total do combustível (MENEZES *et al.*, 2006 *apud* DESTEFANI, 2011).

Neste contexto, existem dois grandes impasses: primeiro, a progressiva diminuição da capacidade do meio ambiente de absorver os gases provenientes da combustão dos combustíveis fósseis e segundo, o fato de a demanda de energia ser crescente em todo o mundo e estes combustíveis serem limitados (FALCÃO, 2011). Faz-se necessário, portanto, desenvolver fontes alternativas para estes combustíveis à base de petróleo (incluindo o combustível para motores a diesel) que sejam viáveis, economicamente competitivas, mais baratas e que não emitam compostos poluentes em grandes quantidades.

O biodiesel, que é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, está recebendo uma crescente atenção como combustível alternativo ao óleo diesel convencional, devido ao fato de ser não tóxico, biodegradável, renovável, ter elevado número de cetano (acima de 40, que é o valor pertencente ao diesel de petróleo) e alto ponto de fulgor (>130°C) (SANTANA *et al.*, 2011). Além disso, os motores que operam com o biodiesel emitem menos monóxido de carbono, hidrocarbonetos, materiais particulados, dióxido de enxofre e compostos halogenados. Com o seu uso, as emissões de CO₂ são praticamente

anuladas pela renovação da biomassa (FALCÃO, 2011). É importante ressaltar também que o óleo vegetal, mais especificamente, que ocupava um papel meramente coadjuvante como alimento e matéria-prima industrial, passou a desempenhar uma função importante como fonte de energia.

Considerando que os óleos vegetais puros possuem elevada viscosidade na compressão por ignição (de 11 a 17 vezes maior do que o diesel convencional) e, por isso, não podem ser utilizados diretamente como combustíveis, alguns métodos usados para converter os óleos vegetais em uma forma mais adequada mostram-se necessários. O método mais utilizado industrialmente consiste na transesterificação dos triglicerídeos, uma vez que é um processo relativamente simples e devido ao fato de as características físicas dos ésteres de ácidos graxos resultantes (biodiesel) serem muito semelhantes às do óleo diesel (DEMIRBAS, 2005).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, consiste basicamente na reação de um álcool de cadeia curta com triglicerídeos. Em contato com o triglicerídeo, o álcool remove a glicerina de sua estrutura molecular, formando assim uma mistura de ésteres como produto (biodiesel) e glicerina como subproduto. A definição de biodiesel (segundo resolução ANP Nº 14, de 11/5/2012) é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal.

São várias as rotas possíveis para a síntese de biodiesel, tais como: transesterificação catalítica homogênea, largamente utilizada, transesterificação catalítica heterogênea (utilizando óxidos de metais, carbonatos ou enzimas), transesterificação supercrítica não catalítica, entre outras.

Apesar de largamente utilizado em escala industrial, o processo convencional de transesterificação catalítica alcalina homogênea apresenta algumas desvantagens: o gasto energético é alto, a recuperação da glicerina é difícil, o catalisador deve ser removido do produto, águas residuais alcalinas requerem tratamento e a presença de ácidos graxos livres e da água prejudicam a reação. Por ser muito sensível à presença de água, este processo exige que o álcool utilizado seja anidro, já que água no meio reacional provoca a saponificação dos

produtos, consumindo o catalisador e reduzindo seu rendimento, além de causar um aumento na viscosidade, formar géis e dificultar as etapas de separação (SILVA *et al.*, 2007). Além disso, a baixa tolerância a ácidos graxos livres acaba dificultando a utilização de óleos crus e residuais como matérias-primas, que são economicamente mais acessíveis.

Ao contrário dos métodos convencionais de produção de biodiesel, a rota com alcoóis supercríticos não catalítica tem se mostrado uma alternativa promissora. Segundo Kusdiana e Saka (2001), o álcool no estado supercrítico tem sua constante dielétrica diminuída, o que promove a solubilidade entre as fases álcool e óleo. Desta forma, conversões completas podem ser obtidas em um curto espaço de tempo. Ademais, a etapa de separação e purificação do produto é mais simples (já que não é necessário separar nenhum catalisador do produto formado) e esta rota não é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres.

Embora as condições severas de pressão e temperatura requeridas elevem seu custo de operação, a síntese de biodiesel utilizando alcoóis em condições supercríticas vem sendo largamente pesquisada. As grandes vantagens apresentadas frente à rota convencional catalítica alcalina fazem deste processo uma alternativa muito promissora. Faz-se necessário, portanto, tentar reduzir estes custos de operação. Uma forma de viabilizar o processo é utilizar matérias-primas mais baratas, por exemplo: óleos residuais e óleos crus.

O óleo de soja degomado, que consiste em um óleo parcialmente processado, mostra ser uma opção de grande potencial para síntese de biodiesel não catalítica, já que é uma matéria-prima de baixo custo e não comestível. Este óleo é constituído pelos mesmos componentes principais do óleo de soja refinado, porém, contém alguns componentes menores como antioxidantes, fosfolípideos, pigmentos etc.

O uso de etanol também mostra ser mais vantajoso, principalmente no Brasil, uma vez que o mesmo é produzido em larga escala no país para ser misturado à gasolina, além de ser obtido através de biomassa, ser renovável e menos danoso ao ambiente. Com a sua utilização, o processo de síntese do combustível torna-se totalmente independente do petróleo e promove a produção de um combustível completamente agrícola.

No contexto atual de urgência por um combustível renovável, e frente às vantagens de produção de biodiesel por meio da rota supercrítica não-catalítica, o objetivo geral do presente trabalho é investigar a síntese do biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja degomado e etanol supercrítico. Para este objetivo geral ser alcançado, foram realizados experimentos de síntese de biodiesel em regime contínuo. O estudo foi realizado através de planejamentos experimentais (Planejamento Composto Central-PCC e Planejamento Fatorial 2³), usando como variável de interesse o rendimento em ésteres e como variáveis independentes a temperatura (250-340 °C), tempo de residência (11 a 50 minutos) e razão molar álcool:óleo (9:1 a 51:1), a uma pressão fixa de 200 bar.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIODIESEL E SUA IMPORTÂNCIA

A busca por fontes energéticas alternativas, que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente, é uma constante nos dias atuais. A demanda por energia sustentável tem se mostrado crescente, devido principalmente aos impactos ambientais provocados pela combustão dos combustíveis fósseis, mais especificamente o aquecimento global, provocado pelas elevadas emissões de CO₂ na atmosfera. Faz-se necessário, portanto, diversificar a matriz energética em todo o mundo, mas, principalmente, formular uma política energética eficiente e menos dependente do petróleo para o setor de transporte, uma vez que este setor é um dos principais consumidores do petróleo produzido (FRANÇA, 2008).

Esforços contínuos em busca de soluções para os problemas da segurança no suprimento de energia e dos impactos ambientais causados pelo setor de transportes levaram, através de atividades de pesquisa intensiva, ao desenvolvimento dos chamados combustíveis alternativos. Biocombustíveis líquidos, produzidos a partir da biomassa, podem ser utilizados como combustíveis numa ampla variedade de veículos de transporte e oferecem potencial para o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (KONDILI e KALDELLIS, 2007).

O biodiesel, que é obtido através de biomassa, tem se mostrado um biocombustível de grande potencial e muito atrativo, como pode ser observado na Tabela 2.1, que apresenta algumas características do biodiesel em comparação ao diesel convencional.

Tabela 2.1- Propriedades atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial

Características	Propriedades Complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar.
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de partículas de carbono, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento da arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local.

Fonte: Costa Neto *et al.* (2000)

De modo geral, o biodiesel consiste em uma mistura de ésteres monoalquilaicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis (como óleos vegetais ou gordura animal), cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Já os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os principais ácidos graxos presentes na estrutura (conforme mostra a Tabela 2.2). A análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos tais como a cromatografia líquida de alta eficiência, a cromatografia em fase gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Tabela 2.2- Composição (percentual em massa) dos principais ácidos graxos para diferentes oleaginosas

Óleo vegetal	Ác. Palmítico	Ác. Esteárico	Ác. Oléico	Ác. Linoléico	Ác. Linolênico
Milho	11,67	1,85	25,16	60,60	0,48
Algodão	28,33	0,89	13,27	57,51	0,00
Canola	3,49	0,85	64,40	22,30	8,23
Soja	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31
Girassol	6,08	3,26	16,93	73,73	0,00
Palma	42,80	4,50	40,50	10,10	0,20

Fonte: Vendramin *et al.* (2009)

A Tabela 2.3 mostra o número de carbono presentes na estrutura dos principais ácidos graxos que compõem a maioria dos óleos vegetais utilizados na síntese de biodiesel e seus triglicerídeos associados. O número de carbonos e o grau de insaturação presentes nestes compostos são características importantes, pois interferem diretamente nos rendimentos em ésteres obtidos nas reações de transesterificação. As Figuras 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5 mostram a estrutura de cada ácido graxo apresentado na Tabela 2.3, bem como a de seus triglicerídeos associados.

Tabela 2.3- Principais ácidos graxos presentes nas oleaginosas e triglicerídeos associados

Ácidos graxos	Número de carbonos	Triglicerídeo associado
Palmítico	C16:0	Tripalmitina C ₅₁ H ₉₈ O ₆
Esteárico	C18:0	Triestearina C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆
Oléico	C18:1	Trioleína C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆
Linoléico	C18:2(9,12)	Trilinoleína C ₅₇ H ₉₈ O ₆
Linolênico	C18:3(9,12,15)	Trilinolenina C ₅₇ H ₉₂ O ₆

Fonte: Banco de dados *Chemical Book* (2014)

Geralmente, utiliza-se o triglicerídeo do ácido graxo de maior quantidade para representar o óleo. Conforme a Tabela 2.2, o ácido oléico é o principal ácido graxo presente no óleo de canola. Desta forma, a trioleína, que é o triglicerídeo composto por três cadeias de ácido oléico, é escolhida para representar este óleo. A composição mássica do óleo de canola em termos de triglicerídeos, portanto, é de 3,49% tripalmitina, 0,85% triestearina, 64,40% trioleína, 22,30% trilinoleína e 8,23% trilinolenina.

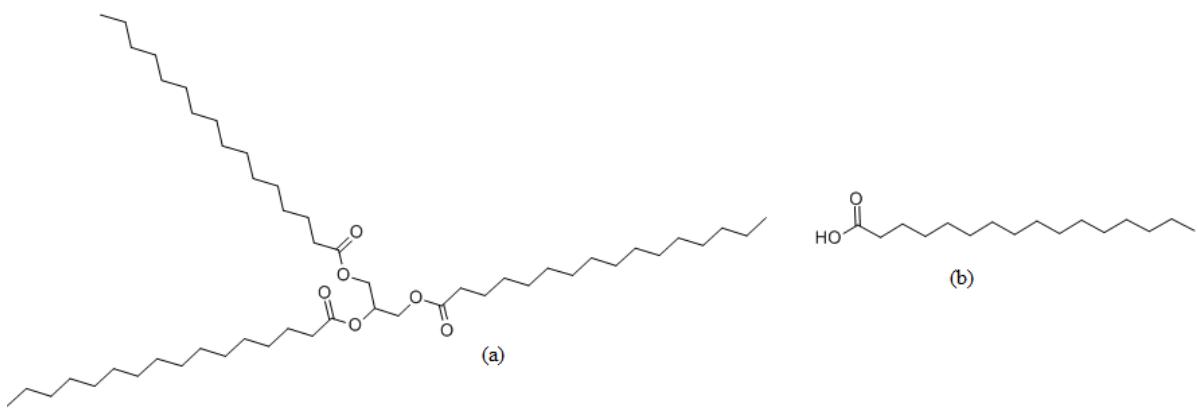


Figura 2.1- Estrutura Molecular da Tripalmitina (a) e do ácido palmítico (b)
Fonte: Banco de dados *Chemical Book* (2014)

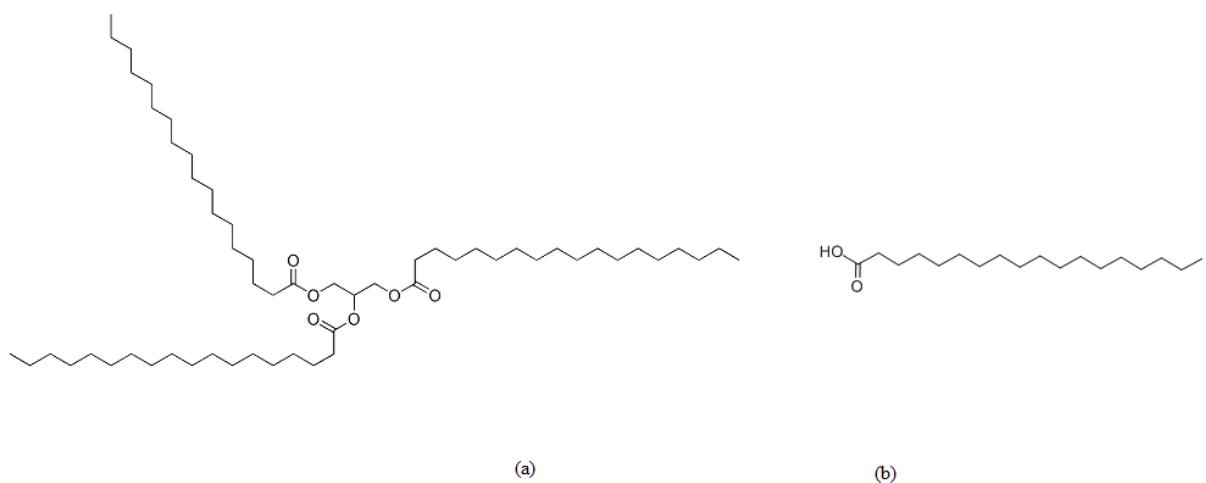


Figura 2.2- Estrutura Molecular da Triestearina (a) e do ácido esteárico (b)
Fonte: Banco de dados *Chemical Book* (2014)

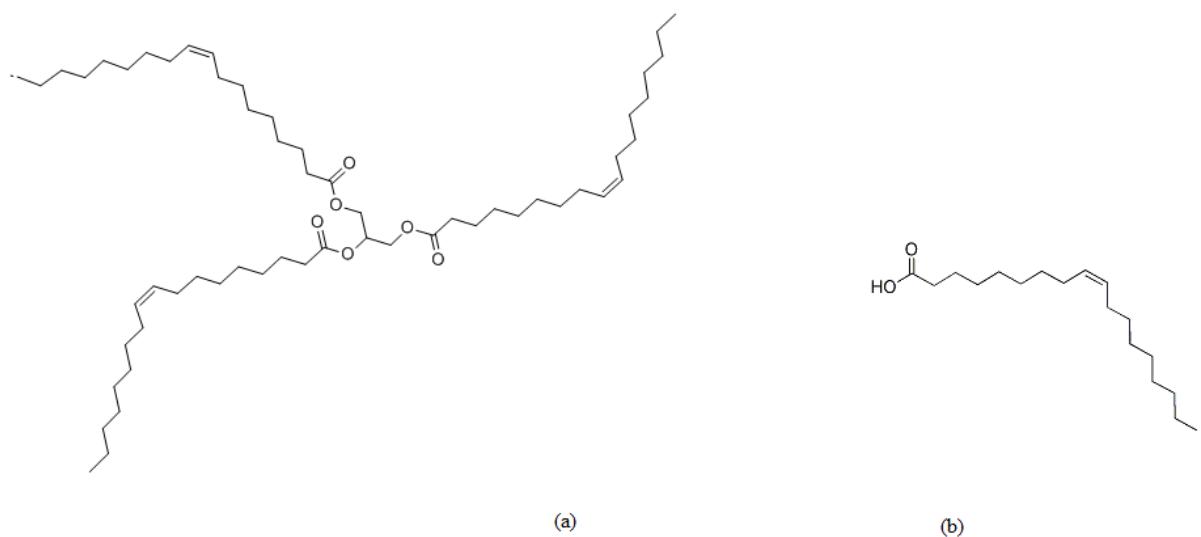


Figura 2.3- Estrutura Molecular da Trioleína (a) e do ácido oléico (b)
Fonte: Banco de dados *Chemical Book* (2014)

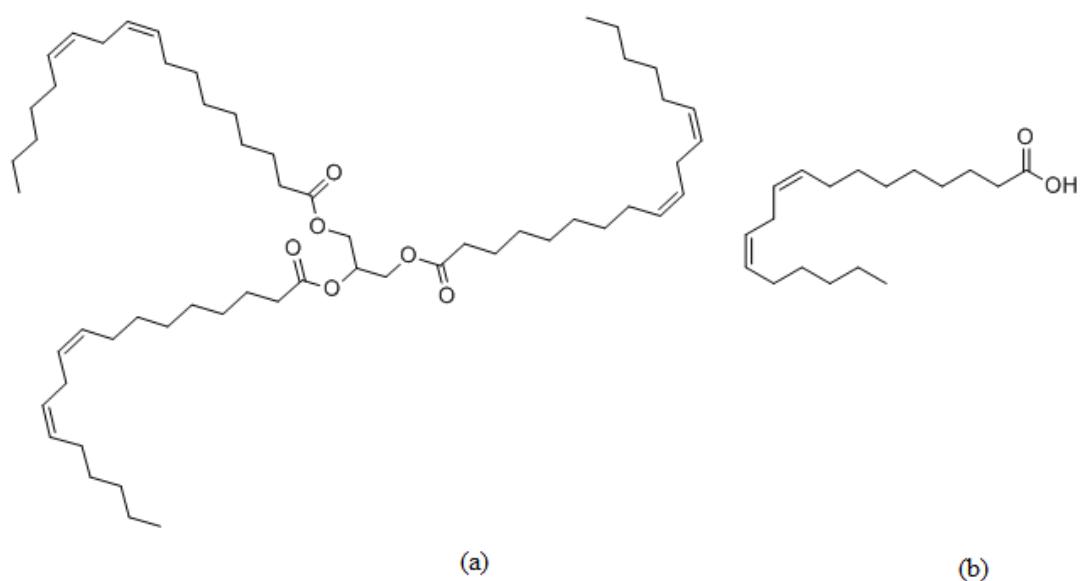


Figura 2.4- Estrutura Molecular da Trilinoleína (a) e do ácido linoléico (b)
Fonte: Banco de dados *Chemical Book* (2014)

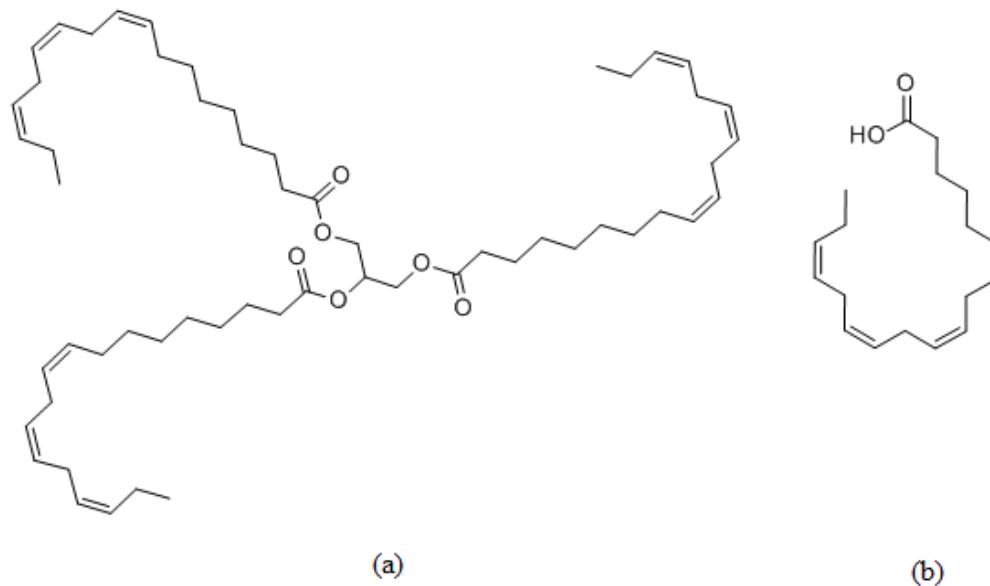


Figura 2.5- Estrutura Molecular da Trilinolenina (a) e do ácido linolênico (b)

Fonte: Banco de dados *Chemical Book* (2014)

A Tabela 2.4 apresenta as especificações de alguns tipos de óleos vegetais, bem como do óleo diesel convencional, determinadas pelo Programa Nacional de Óleos Vegetais (OVEG I). Já a Tabela 2.5 apresenta as características físico-químicas do biodiesel produzido a partir de algumas espécies vegetais.

Tabela 2.4- Especificação de alguns tipos de óleos vegetais e do óleo diesel convencional

Características	Óleo de babaçu	Óleo de dendê	Óleo de soja	Óleo de pequi	Óleo diesel
Poder calorífico (kcal/g)	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	26	31	13	26	0
Índice de cetano	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	0,9153	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	30,3	36,8	36,8	47,0	2,0-4,3
Teor de cinzas (%)	0,03	0,01	nd	0,01	0,014

*nd = não determinado. Fonte: Adaptado de Costa Neto *et al.* (2000).

A avaliação da qualidade carburante de óleos vegetais requer a determinação analítica de seu poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa. A potência máxima a ser atingida pelo motor em operação depende do poder calorífico do (bio) combustível. Já o índice de cetano define o poder de auto inflamação e combustão do óleo, condicionando o desempenho global do motor. A viscosidade, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, influencia no funcionamento do sistema de injeção, além de influenciar no processo de combustão. Por fim, o ponto de névoa, que corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo, influencia negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado em condições de baixas temperaturas. Esta é, portanto, uma propriedade que desfavorece o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Tabela 2.5- Características físico-químicas do biodiesel de várias espécies vegetais e do óleo diesel tipo C

Características	Óleo de babaçu	Óleo de dendê	Óleo de soja	Óleo de pequi	Óleo diesel tipo C
Poder calorífico (kcal/g)	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	6	nd	8	1
Índice de cetano	65	nd	57,5	60	45,8
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,8865	0,8597	0,8750	0,8650	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	3,9	6,4	6,0	5,3	3,04
Inflamabilidade (°C)	nd	nd	184	186	55
Teor de cinzas (%)	0,03	0,01	0,01	0,01	0,014
Teor de enxofre (%)	nd	nd	0	0	0,24

*nd = não determinado. Fonte: Adaptado de Costa Neto *et al.* (2000).

Ao comparar os dados da Tabela 2.4 e 2.5, observa-se que a viscosidade do biodiesel obtido a partir de diferentes óleos vegetais é muito menor se comparada a viscosidade dos óleos vegetais puros. O biodiesel, portanto, apresenta densidades muito próximas do diesel convencional, o que comprova sua viabilidade.

Como já citado, a utilização de biodiesel apresenta várias vantagens se comparada ao diesel convencional. Contudo, uma de suas principais vantagens está nas menores emissões de gases prejudiciais ao ambiente. Quando comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (LIMA, 2002). A comparação das emissões médias do biodiesel em relação ao diesel de petróleo pode ser observada na Tabela 2.6. Esta Tabela compara o percentual de redução das emissões de poluentes ao se utilizar biodiesel puro (B100) e uma mistura de 20% biodiesel e 80% diesel convencional (B20).

Tabela 2.6- Emissões do biodiesel comparadas ao diesel de petróleo

Tipo de emissão	Mistura contendo 80% de diesel mineral e 20% de biodiesel (B20)	Biodiesel puro (B100)
Total de hidrocarbonetos	-20%	-67%
Monóxido de carbono (CO)	-12%	-48%
Dióxido de carbono (CO ₂)	-16%	-79%
Material particulado	-12%	-47%
Óxidos de nitrogênio (NO _x)	+2%	+10%
Óxidos de enxofre (SO _x)	-20%	-100%
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	-13%	-80%
HPA nitrados (NhpA)	-50%	-90%

Fonte: KISS *et al.* (2006)

No caso de uma mistura formada por 20% de biodiesel e 80% de diesel fóssil, as reduções de emissões de CO₂ total, material particulado e óxidos de enxofre são 16%, 12% e 20%, respectivamente, comparando-se com as emissões geradas pelo uso do diesel de petróleo.

Devido à presença de oxigênio nas moléculas de seus constituintes (cerca de 10%), a combustão do biodiesel gera menos hidrocarbonetos residuais e monóxido de carbono. Pelo fato de não conter enxofre na sua composição, não há emissão de compostos sulfurados na combustão de biodiesel puro, B100. Entretanto, com o uso do B20 há um aumento de 2% na emissão de NO_x (FALCÃO, 2011). Segundo Zhang e Boehman (2007), isto ocorre porque o aumento nas emissões de NO_x não é consequência apenas do efeito da injeção, mas também por causa da natureza química dos ésteres alquílicos que constituem o biodiesel. Decrescendo o tamanho da cadeia e/ou aumentando o número de ligações duplas, ocorre um aumento das

emissões de NOx do biodiesel etílico. Como a composição química do biodiesel varia de acordo com a matéria-prima utilizada, diferentes comportamentos nas emissões de NOx são obtidos nas queimas de biodiesel de origens diversas (SZYBIST *et al.*, 2005 e KNOTHE, 2005).

Além das emissões do biodiesel serem menos agressivas ao ambiente se comparadas ao diesel derivado de petróleo, o biodiesel apresenta-se ainda como solução de um problema de lubrificação do combustível convencional. Segundo Geller e Goodrum (2004), regulamentações na quantidade de enxofre do diesel de petróleo comercial resultam num decréscimo do poder de lubrificação deste combustível e esta redução pode causar danos ao motor e ao sistema de injeção do combustível. O diesel obtido a partir de óleo vegetal, se usado como aditivo, pode solucionar o problema.

Em suma, o biodiesel apresenta as seguintes características:

- Obtenção a partir de biomassa;
- Não tóxico;
- Biodegradável;
- Redução sensível de emissões de partículas de carbono, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
- Alto número de cetano;
- Maior viscosidade que o diesel convencional;
- Redução do aquecimento global;
- Preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial.

Faz-se necessário, portanto, aperfeiçoar os processos de síntese do biodiesel e de recuperação e aproveitamento da glicerina para que o custo do biodiesel seja competitivo e comercialmente viável, quando comparado ao óleo diesel, devido as suas características que contribuem para a preservação do meio ambiente.

2.2. PRODUÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E O CONTEXTO BRASILEIRO DO BIODIESEL

A utilização do biodiesel como combustível tem sido um mercado crescente em todo mundo. Isto porque além da sua enorme contribuição ao meio ambiente devido à redução dos níveis de poluição emitidos pelos motores, a produção do biodiesel tem uma responsabilidade social de gerar empregos e possibilitar o desenvolvimento regional nos países onde é produzido.

Países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades (FERRARI *et al.*, 2005).

A ascensão do biodiesel nos países da União Europeia, como França e Itália, fez com que o bloco passasse de exportador a importador de grãos, como canola e soja. Os países da região decidiram que, até 2010, adicionariam 5,75% de biodiesel ao diesel comum. Porém, para outros países da União Europeia, a demanda dos biocombustíveis será alcançada somente com a importação do material (KONDILI e KALDELLIS, 2007).

Já os países da Ásia não são auto suficientes em óleos comestíveis e precisam explorar os óleos não-comestíveis como matéria-prima para produção de biodiesel. A Índia tem potencial para ser uma das maiores produtoras de biodiesel do mundo, desde que sua produção se baseie em óleos não comestíveis como óleos extraídos de *Jatropha Curcas*, *Pongamia Pinata* e *Madhuca Indica* (SARIN *et al.*, 2007). Atualmente na Índia e no sudeste asiático, o pinhão roxo é a principal matéria-prima. Na Malásia e na Indonésia o óleo de dendê é largamente utilizado como fonte de biodiesel. Nos Estados Unidos, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial, ao passo que nos países tropicais, o óleo de palma é o mais utilizado (FERRARI *et al.*, 2005). Os fatores como a geografia, o clima e a economia são determinantes na escolha do óleo vegetal para uso potencial nos biocombustíveis.

No Brasil, o biodiesel representa uma tecnologia bastante adequada ao país, devido à disponibilidade do óleo de soja e do álcool etílico, derivado da cana-de-açúcar. A soja dispõe

de uma quantidade significativa do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm desta leguminosa. Com relação ao álcool, o uso de etanol mostra ser mais vantajoso, uma vez que o mesmo é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através de biomassa e, dessa maneira, o processo torna-se totalmente independente do petróleo e promove a produção de um combustível completamente agrícola (FERRARI *et al.*, 2005).

Testes iniciais com o biodiesel foram realizados no Brasil na década de 80 através do programa de Óleos Vegetais (OVEG I), lançado pelo Ministério da Indústria e Comércio. Naquela ocasião, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo realizou testes em escala de laboratório primeiramente em motores monocilíndricos de pequeno porte. Em seguida, o biodiesel foi testado em frotas pertencentes a veículos produzidos por vários fabricantes de caminhões e motores (FALCÃO, 2011).

O Ministério da Ciência e Tecnologia lançou, em 2002, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL. Esse programa teve por objetivo desenvolver as tecnologias de produção e o mercado de consumo de biodiesel e estabelecer uma Rede Brasileira de Biodiesel, visando à redução das emissões de gases estufa. Em 2003, o Ministério de Minas e Energia (MME) lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, estabelecendo uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel destinado ao mercado interno e à exportação. O objetivo desse programa foi diminuir a importação de diesel de petróleo e gerar emprego e renda no campo (DELATORRE *et al.*, 2011).

Com o objetivo de garantir a produção de biodiesel economicamente viável, a inclusão social e o desenvolvimento regional no Brasil, em 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB (POUSA *et al.*, 2007). O programa previa a adição gradativa do biocombustível ao diesel mineral: B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel) de forma autorizada até 2008; B2 de forma obrigatória a partir de 2008; e B5 (5% de biodiesel) de forma obrigatória a partir de 2013 (FRANÇA, 2008). Esta substituição parcial do diesel por biodiesel contribuiria para o desenvolvimento social e da agricultura no país, bem como diminuiria a dependência externa do Brasil por combustíveis fósseis.

Por ser um país de grande extensão territorial, o Brasil apresenta clima diversificado, ampla biodiversidade e, consequentemente, diferentes possibilidades de fontes de óleos vegetais, como óleo de soja, mamona, algodão, milho, girassol, entre vários outros. No país, além de fontes animais de triglicerídeos, são cultivadas diversas espécies de oleaginosas, que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel, conforme observado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7- Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em maio de 2013

Matéria-prima	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	79,11%	63,49%	87,72%	50,36%	79,03%
Gordura bovina	20,89%	35,97%	9,49%	40,62%	19,53%
Óleo de algodão		0,55%	0,94%	0,22%	
Outros materiais graxos			0,69%	2,56%	
Óleo de fritura usado			1,15%	6,22%	0,24%
Gordura de porco					1,19%
Gordura de frango					0,01%
Óleo de palma/dendê					
Ácido graxo de óleo de soja					
Óleo de macaúba				0,02%	

Fonte: ANP, Boletim Mensal do Biodiesel (2013)

Há 69 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil, sendo que a região Centro-Oeste é a maior produtora de biodiesel, seguida do Sul, Nordeste, Sudeste e Norte (ANP, 2013). No contexto mundial, em 2008, o mercado de óleo vegetal era composto principalmente por produtos obtidos a partir de quatro oleaginosas: dendê, soja, colza (canola) e girassol. Os óleos de dendê e de soja perfaziam um total de 60% do mercado mundial de óleo vegetal. Os óleos de canola e de girassol representavam 15% e 9%, respectivamente (USDA, 2007 *apud* FALCÃO, 2011).

Faz-se necessário, portanto, investigar as matérias-primas mais baratas para cada região do Brasil, para que a produção do biodiesel possua viabilidade econômica. No entanto, a composição destas matérias primas pode exigir mudanças no processo e modificações das tecnologias já existentes para a produção de um biodiesel de melhor qualidade (DELATORRE *et al.*, 2011).

2.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As alternativas para a substituição do diesel convencional devem ser viáveis, economicamente competitivas, disponíveis, além de não oferecer danos ao meio ambiente. Uma das opções potenciais para substituição do diesel é o uso de triglicerídeos, representados pelos óleos vegetais e gorduras animais.

O grande problema de se utilizar diretamente os óleos vegetais como combustível em motores a diesel consiste no fato de que estes óleos são altamente viscosos e possuem grande quantidade de ácidos graxos livres, danificando, assim, os motores. A reação de transesterificação é um dos métodos mais utilizados industrialmente para solucionar este impasse, mostrando maiores vantagens frente a métodos como diluição, micro emulsificação, pirólise e craqueamento catalítico. Segundo Falcão (2011), esta reação consiste basicamente na conversão do óleo em seu correspondente éster de ácido graxo, através de sua reação com um álcool de cadeia curta, que é usado para remover a glicerina da estrutura molecular dos triglicerídeos que formam o óleo. Nas reações de transesterificação, ocorre a troca do grupo alcoxi de um éster (-OR) pela hidroxila (-OH) de um álcool, conforme mostrado na Figura 2.6.

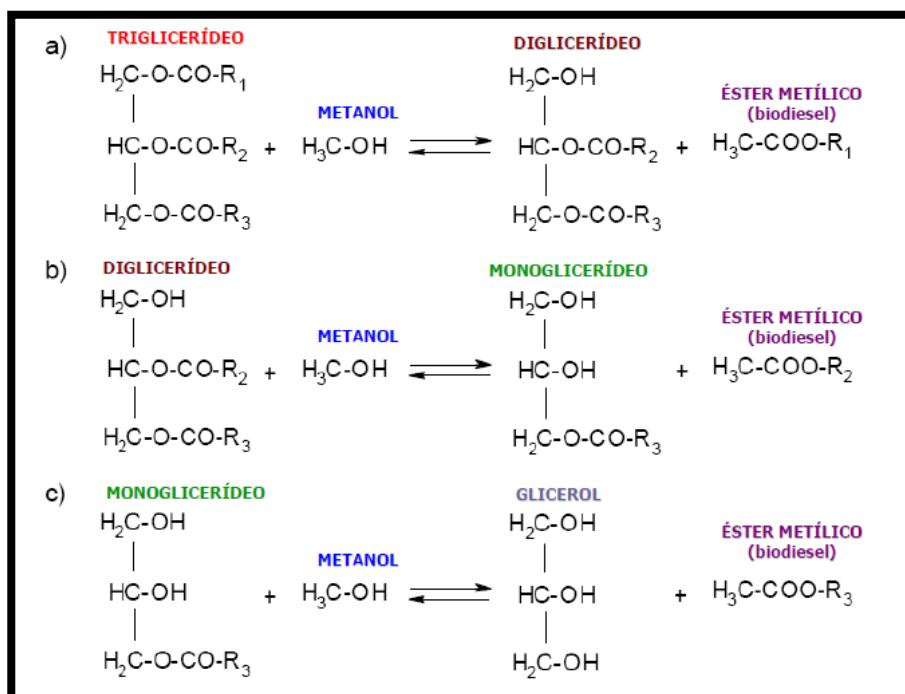
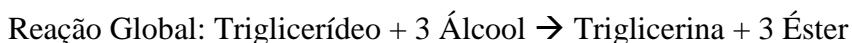
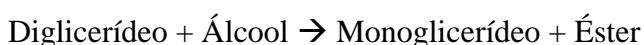
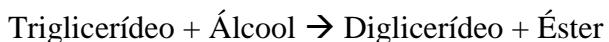


Figura 2.6- Exemplo de mecanismo da reação de transesterificação.

O processo de transesterificação gera o biodiesel como produto, com viscosidade menor que a do reagente principal, e a glicerina como subproduto. Desta forma, o biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos a partir de fontes biológicas renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais.

Reação de Transesterificação:



Observa-se que a reação de transesterificação é formada por um conjunto de reações consecutivas e reversíveis e consiste em três etapas distintas: triglicerídeo formando diglicerídeo, diglicerídeo formando monoglicerídeo e, finalmente, monoglicerídeo formando glicerina. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool e produz uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool. Mas um excesso de álcool normalmente é utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

Para a escolha dos reagentes da reação de transesterificação, existem várias opções de oleaginosas identificadas como alternativas potenciais, dentre elas destacam-se: soja, girassol, milho, canola, algodão, entre outras. Já os alcoóis mais utilizados na reação de transesterificação para síntese de biodiesel são alcoóis de cadeia curta como o metanol e o etanol.

As vantagens apresentadas pelo etanol são muitas: ele é um álcool renovável, obtido a partir de produtos agrícolas, é menos prejudicial ao ambiente, é produzido em grande escala no Brasil e utilizado como combustível no país desde 1925 (FALCÃO, 2011). Entretanto, mesmo apresentando todas estas vantagens, o uso do metanol apresenta menor custo, pois consome menos da metade do consumo de energia elétrica requerida pela rota etílica,

consome menos vapor e requer equipamentos com volumes menores. Apesar disso, o etanol apresenta vantagens ambientais que condizem com o propósito da utilização do biodiesel.

O óleo de soja degomado, que consiste em um óleo parcialmente processado, também mostra ser uma opção de grande potencial para síntese de biodiesel, já que é uma matéria-prima de baixo custo, o que reduz o custo da produção do biodiesel, garantindo maior competitividade com o óleo diesel convencional. Além disso, diferentemente da maioria dos óleos utilizados atualmente em escala industrial, este óleo não é comedível. Sua classificação como degomado se deve ao grau de elaboração e qualidade: o óleo degomado, depois de extraído do grão, teve somente os fosfolipídeos retirados, mas não foi neutralizado, clarificado e desodorizado. Ele é constituído pelos mesmos componentes principais do óleo se soja refinado, a diferença envolve somente a presença de alguns componentes menores como antioxidantes, pigmentos, etc.

O produto da reação de transesterificação consiste em uma massa reacional, que é constituída por duas fases: uma mais densa, composta por glicerina e uma fase mais leve, constituída pela mistura de ésteres (biodiesel). Entretanto, a massa reacional final contém também água e álcool, devendo ser submetida a um processo de evaporação. Após o processo de evaporação, a massa reacional final deve ser decantada ou centrifugada, para que as fases glicerina e a mistura de ésteres possam ser separadas, garantindo uma maior pureza do biodiesel obtido. Se o biodiesel produzido estiver contaminado por glicerol, ácidos graxos livres, água ou álcool, os motores poderão ser prejudicados, assim como o meio ambiente. Por isso, após serem lavados por centrifugação, os ésteres devem ser desumidificados, resultando finalmente no biodiesel. A separação é uma etapa importante da produção do biodiesel, pois o processo de refino dos produtos decorrentes da sua produção pode ser tecnicamente difícil e pode elevar os custos de produção (DELATORRE *et al.*, 2011).

Por ser o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, a glicerina deve ser purificada para aumentar seu valor agregado. Faz-se necessário também buscar maiores aplicabilidades para este composto gerado, evitando assim problemas derivados do acúmulo de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva (OOI *et al.*, 2004).

Nos últimos anos têm sido realizados vários estudos para o desenvolvimento de métodos para análise do biodiesel, suas impurezas e subprodutos. Esses estudos incluem a cromatografia gasosa, a separação da fase sólida, a cromatografia de filme líquido, a cromatografia líquida de alta precisão, a refractometria, entre outras. A cromatografia gasosa tem sido o método mais aceito para análise do biodiesel, devido a sua simplicidade e pelo alto nível de precisão (DELATORRE *et al.*, 2011).

Atualmente, a transesterificação catalítica alcalina consiste no método convencional para síntese de biodiesel. Contudo, esta rota apresenta várias desvantagens e dificuldades, como: alto custo de produção e elevada demanda de energia, uma vez que envolve as etapas de reação, recuperação dos reagentes não convertidos, separação do catalisador dos reagentes, purificação dos ésteres, separação da glicerina e o tratamento do efluente líquido alcalino. Segundo Falcão (2011), as maiores dificuldades estão relacionadas com a mistura reacional contendo duas fases líquidas (óleo e álcool) e com a separação do catalisador que não pode ser reciclado. Além disso, a recuperação da glicerina é difícil, o processo requer tratamento da água residual resultante das lavagens e é limitado pelo efeito nocivo da presença de água e ácidos graxos livres na reação.

A rota utilizando um álcool supercrítico, portanto, soluciona muitas das desvantagens apresentadas pela rota convencional de produção de biodiesel e por isso vem sendo extensivamente investigada.

2.4. TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÁLCOOL EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS SEM CATALISADOR

Grandes expectativas existem atualmente para o aumento da capacidade produtiva de biodiesel nas plantas industriais. Esta preocupação se deve ao aumento contínuo dos preços do petróleo e devido à legislação ambiental, que exige a adição de biocombustíveis nas formulações da gasolina e do óleo diesel.

O aumento na produção de biodiesel poderia ser possível através do aumento do rendimento das áreas de cultivo dos óleos vegetais usados como matérias-primas ou através do aumento das áreas plantadas. Contudo, isto levaria ao esgotamento das terras agrícolas, que deveriam ser utilizadas para fins alimentares. A melhor solução é o uso de matérias-

primas baratas e rejeitadas nas indústrias como, por exemplo, o sebo bovino, óleos residuais ou crus que poderiam ser vantajosamente utilizadas no fabrico de um biocombustível mais barato. No entanto, estas matérias-primas contêm quantidades elevadas de ácidos graxos livres (FFA- de 5 a 30%), que reagem com os catalisadores utilizados no processo convencional de produção do biodiesel, não podendo ser diretamente utilizadas (AIMARETTI *et al.*, 2009)

Inicialmente desenvolvido pelos pesquisadores Kusdiana e Saka (2001), o processo não catalítico utilizando álcool supercrítico se tornou um processo intensivamente pesquisado para síntese do biodiesel, devido principalmente à sua tolerância aos ácidos graxos livres (FFA) e à presença de água, prejudiciais para o processo convencional. O processo supercrítico para produção de biodiesel é basicamente definido como uma reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta em condição supercrítica, na ausência de qualquer catalisador.

As elevadas conversões em ésteres obtidas podem ser explicadas da seguinte forma: os alcoóis (principalmente o metanol e etanol) são altamente polares e possuem pontes de hidrogênio, que ligam o oxigênio de uma hidroxila ao hidrogênio de outra hidroxila, formando aglomerados de moléculas. No estado supercrítico, dependendo da pressão e temperatura, o número de pontes de hidrogênio decresce significativamente, o que permite que as moléculas dos alcoóis ajam livremente com redução da constante dielétrica do meio. Consequentemente, os triglicerídeos presentes nos óleos, que são fracamente polares, podem ser facilmente solvatados com os alcoóis, formando uma mistura homogênea, o que facilita a reação. O fluido supercrítico, portanto, exerce a função fundamental de manter a homogeneidade da mistura reacional, o que facilita a transesterificação do óleo (FALCÃO, 2011).

A ideia básica do tratamento com fluido supercrítico, portanto, é o efeito que a pressão e temperatura têm sobre as propriedades termofísicas do solvente (álcool) como a constante dielétrica, viscosidade e polaridade (KUSDIANA E SAKA, 2001). Na reação do óleo vegetal com o álcool supercrítico, o álcool além de agir como reagente, age também como um catalisador ácido.

Segundo He *et al.* (2007), comparado com o processo convencional catalítico, o método supercrítico apresenta várias vantagens como: (1) é ambientalmente vantajoso. Por não utilizar nenhum catalisador, as etapas de purificação dos produtos, como a separação do catalisador, não são necessárias; (2) O tempo de reação é menor e a taxa de conversão é alta, alcançando 50 a 95% de conversão, nos primeiros 8 minutos de reação, segundo Demirbas (2008); (3) Este processo permite o uso de matérias-primas de menor qualidade, como óleos residuais de fritura, ricos em ácidos graxos livres, já que não utiliza catalisadores. Neste processo as reações de transesterificação dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres (AGLs) ocorrem simultaneamente e, desta forma, os AGLs não afetam negativamente a cinética da reação com álcool supercrítico, como pode ser observado nos trabalhos de Kusdiana e Saka (2004) e Tan *et al.* (2010a).

Kusdiana e Saka (2004) avaliaram o efeito da presença de água e de ácidos graxos livres na síntese de ésteres metílicos no processo supercrítico, a partir de óleo de canola. Os autores afirmaram que a presença de ácidos graxos livres e de água afetou negativamente a reação de transesterificação convencional, uma vez que sua presença causou a formação de sabão, consumiu o catalisador, além de reduzir a efetividade catalítica. Os dados de rendimento obtidos foram comparados com os resultados já conhecidos do óleo residual de fritura e do óleo de dendê com resíduos utilizando o método convencional, contendo ácidos graxos livres e água em metanol supercrítico. Os experimentos foram realizados em um reator batelada, usando razão molar álcool:óleo de 42:1, temperatura de 350 °C e pressão de 43 MPa. Foi possível concluir que a presença de água não afetou o rendimento do processo supercrítico, como ocorre no método convencional. A água pode até aumentar o rendimento da reação, uma vez que, na presença desta, ocorrem três reações simultaneamente: a transesterificação e hidrólise dos triglicerídeos seguida da esterificação dos ácidos graxos correspondentes. A água, além disso, tem também um papel facilitador na separação dos produtos da reação, já que o subproduto glicerol é mais solúvel em água do que em metanol. Os resultados mostraram que uma adição de 50% de água não afetou negativamente a conversão. O processo supercrítico mostrou também ser pouco afetado pela presença de ácidos graxos livres no óleo. Por fim, os resultados mostraram que o método supercrítico é indicado para óleos vegetais crus assim como para óleos com resíduos, que possuem maior quantidade de ácidos graxos livres.

Tan *et al.* (2010a) também estudaram os efeitos dos ácidos graxos livres e do teor de água na produção de biodiesel não catalítica, a partir de óleo de dendê com metanol supercrítico em um reator batelada. Os experimentos foram realizados a 360 °C, 22 MPa, razão molar álcool:óleo de 30:1 e 20 minutos de reação. As conversões foram comparadas com as conversões obtidas na reação catalítica heterogênea (4% em peso do catalisador Montmorillonite KSF, a 190 °C, 3 horas de reação e razão molar álcool:óleo de 8:1). Os resultados mostraram que o processo catalítico heterogêneo é afetado pela presença de água (rendimento de 80% diminuiu para 13%, quando o conteúdo de água aumentou de 0 para 15%), uma vez que a água provoca a desativação do catalisador. Contudo, o rendimento da reação com metanol supercrítico aumentou em aproximadamente 10% com o incremento do teor de água na mistura reacional, uma vez que em condições supercríticas, a reação de transesterificação ocorre simultaneamente com as reações de hidrólise e esterificação, aumentando o rendimento. Os resultados mostraram também que o processo supercrítico e o catalítico não foram afetados pela presença de ácidos graxos livres, apresentando um aumento no rendimento em ésteres. Assim, conclui-se que este processo supercrítico possui alta tolerância para o teor de água em óleo bem como para ácidos graxos livres, o que é um fato importante, a fim de utilizar outras fontes de triglicerídeos de menor qualidade, tais como óleos residuais e álcool hidratado.

Considerando que na rota não catalítica supercrítica deva-se utilizar um álcool de cadeia curta, Warabi *et al.* (2004) tiveram dois principais objetivos em seu trabalho. O primeiro foi avaliar a reatividade dos triglicerídeos e dos ácidos graxos do óleo de canola para diferentes alcoóis (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol), a 300 °C, em um reator batelada. O segundo foi verificar qual reação ocorre mais rapidamente, se a transesterificação dos triglicerídeos ou a esterificação dos ácidos graxos livres, uma vez que esta informação é importante para delimitar as condições ótimas da reação de transesterificação utilizando alcoóis supercríticos. Os resultados mostraram que a reação de esterificação de ácidos graxos livres tem taxas de reação mais altas, para qualquer um dos alcoóis utilizados (em geral, são necessários 14 minutos para convertê-los em ésteres). Isto ocorre porque os ácidos graxos livres são mais solúveis nos alcoóis do que os triglicerídeos. Desta forma, no processo supercrítico, os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais são totalmente convertidos em ésteres, antes mesmo da reação de transesterificação ocorrer, o que explica porque esta rota supercrítica não é afetada pela presença dos AGLs nos óleos vegetais.

Além disso, foi observado que alcoóis de cadeias menores apresentaram melhores conversões e que os ácidos graxos saturados, como palmítico e esteárico, tem reatividade menor do que os ácidos graxos insaturados como o oléico, linoléico e linolênico.

2.4.1. ESTUDOS DA SÍNTSE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS VARIADOS, UTILIZANDO ALCOÓIS SUPERCRÍTICOS

São muitos os trabalhos reportados na literatura sobre a produção de biodiesel utilizando álcool supercrítico a partir das mais variadas oleaginosas.

Kusdiana e Saka (2001) estudaram a cinética da transesterificação do óleo de canola com metanol sub- e supercrítico, em diferentes condições de temperatura e pressão. Os experimentos foram realizados em um reator batelada na temperatura subcrítica de 200 °C até a temperatura supercrítica de 500 °C, com diferentes razões molares de metanol:óleo (3,5:1 a 42:1) e pressão de 350 a 400 bar. O objetivo do trabalho foi determinar as constantes de velocidade da reação. Os autores concluíram que a taxa de conversão do óleo de canola para ésteres metílicos aumentou na condição supercrítica. Além disso, a melhor condição operacional encontrada nos experimentos foi a uma temperatura de 350 °C, com razão molar metanol:óleo de canola igual a 42:1 (com 95% de conversão em 4 minutos). Acima de 400 °C observou-se a degradação térmica do óleo de canola. A cinética da reação global foi assumida como sendo pseudohomogênea, irreversível, de primeira ordem em relação à concentração de óleo. As constantes cinéticas calculadas no intervalo de temperatura analisado (200-487 °C) demonstraram que há uma diferença considerável entre aquelas obtidas com metanol subcrítico (muito baixas) e supercrítico: a 270 °C, por exemplo, obteve-se uma constante cinética de 0,0007 s⁻¹ e a 350 °C obteve-se uma constante cinética de 0,0178 s⁻¹.

Madras *et al.* (2004) investigaram em seu trabalho a transesterificação do óleo de girassol em metanol e etanol supercrítico, a temperaturas de 200 até 400 °C e 200 bar, em um reator batelada. A cinética de transesterificação do óleo de girassol foi estudada, sem o uso de catalisador. A conversão da reação obtida foi comparada com a conversão do processo enzimaticamente sintetizado em dióxido de carbono supercrítico. As constantes de velocidade da reação e as energias de ativação da reação também foram determinados. Os resultados

mostraram que a conversão no etanol supercrítico foi maior do que no metanol supercrítico. Isto pode ser explicado pelo fato de que o parâmetro de solubilidade (definido como a raiz quadrada da densidade de coesão) do etanol é menor do que o do metanol, sendo mais próximo do parâmetro de solubilidade do óleo. A ordem da reação é de aproximadamente 1 para ambos os sistemas. As energias de ativação foram determinadas a partir da dependência da temperatura das constantes de velocidade de reação e foram de 3 e 2 kJ/mol para a síntese de biodiesel em metanol e etanol, respectivamente. Altas conversões (80-100%) foram obtidas quando a reação foi conduzida em metanol e etanol supercríticos. No entanto, baixas conversões (27-30%) foram obtidas quando a reação foi catalisada por uma enzima, em dióxido de carbono supercrítico.

Varma e Madras (2007) estudaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de mamona e óleo de linhaça, utilizando metanol e etanol, em condições subcríticas e supercríticas (200 e 350 °C a 200 bar) em um reator batelada. Os efeitos da razão molar de álcool:óleo, da temperatura e do tempo de reação foram investigados e todos os parâmetros influenciaram positivamente a conversão. Os resultados mostraram que um aumento na conversão foi obtido com um aumento da razão molar álcool:óleo de até 40:1. As conversões obtidas a 200 °C, que representa uma condição subcrítica, após 60 minutos são de 55% e 27%, para transesterificação de óleo de mamona com metanol e etanol, respectivamente, e de 29% e 11% para a transesterificação de óleo de linhaça com metanol e etanol, respectivamente. Já a 350 °C, a reação ocorre rapidamente com mais de 65% de conversão obtida em 10 minutos. A conversão quase completa é obtida em menos de 40 minutos para ambos os óleos. Em temperaturas superiores a 350 °C ocorreu a decomposição dos produtos.

Rathore e Madras (2007) estudaram a síntese de biodiesel a partir de óleos comestíveis (dendê e amendoim) e não comestíveis (*Pongamia pinnata* e pinhão manso), utilizando metanol e etanol supercríticos, sem catalisador, em temperaturas variando de 200 a 400 °C a 200 bar. Os efeitos da razão molar álcool:óleo e temperatura foram avaliados. A ordem da reação global, a constante cinética e a energia de ativação também foram calculadas. Os resultados mostraram que conversões acima de 80% foram alcançadas com razão molar álcool:óleo variando de 40:1 a 50:1 em 10 minutos de reação. Com o tempo de reação de 40 minutos foram obtidas conversões praticamente completas. A reação global foi de primeira ordem em relação à concentração de óleo e de ordem zero em relação ao álcool. Neste

trabalho, também foi investigada a influência da composição do óleo na constante cinética da taxa da reação global de transesterificação em metanol supercrítico. Os autores correlacionaram a composição dos óleos com as constantes cinéticas das taxas das reações de transesterificação. Os resultados revelaram que a transesterificação de óleos ricos em triglicerídeos saturados ocorre mais rapidamente do que os ricos em triglicerídeos insaturados.

Imahara *et al.* (2008) estudaram a estabilidade térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos livres insaturados sintetizado por vários tipos de óleos (linhaça, cártamo, colza e palma), utilizando metanol supercrítico, na faixa de 270 °C /17 MPa até 380 °C /56 MPa. Os resultados mostraram que todos os ésteres metílicos de ácidos graxos livres obtidos ficaram estáveis a 270 °C /17 MPa, mas a 350 °C/43 MPa os mesmos sofreram isomerização da forma -cis para -trans, diminuindo a conversão. Os ésteres metílicos de ácidos graxos livres poli-insaturados sofrem mais facilmente o processo de decomposição a altas temperaturas, se comparados com os ésteres metílicos mono-insaturados ou saturados. Em altas temperaturas, os ésteres metílicos dos ácidos graxos oléico (C18:2) e linoléico (C18:3) tendem à decomposição (via isomerização das duplas ligações mudando do tipo cis para o tipo trans). Concluiu-se, portanto, que as condições operacionais apropriadas para transesterificação de óleos vegetais são temperaturas menores que 300 °C, preferencialmente 270 °C, com pressões maiores que 8,09 MPa. Nestas condições todos os ésteres metílicos de ácidos graxos (poli-insaturados, mono-saturados e saturados) mostraram-se estáveis.

Kasim *et al.* (2009) estudaram a produção de biodiesel através do óleo de farelo de arroz e do óleo degomado de farelo de arroz com metanol supercrítico. Neste trabalho, os subprodutos da reação gerados pelas impurezas dos óleos foram investigados. Os autores defendem o uso de uma matéria-prima de baixo custo, como óleos brutos, óleos residuais e óleo de farelo de arroz, para que a produção do biodiesel seja viável em escala industrial. Os resultados mostraram que a utilização do óleo degomado possibilitou um produto de maior pureza (89,25%) e com maior rendimento (94,84%). Hidrocarbonetos foram detectados como impureza, produzidos possivelmente como produto de reação de componentes como diacilglicerídeos, monoglicerídeos, triacilglicerídeos, esteróis, e ácidos graxos livres. Para o óleo de farelo de arroz não degomado, o rendimento foi de apenas 51,28% com pureza de 52,52%. Os autores sugeriram que o farelo de arroz utilizado neste estudo continha apenas 12,3% AGLs em seu óleo e que o aumento do teor de ácidos graxos livres no final da reação

para 16,33% pode ter sido resultado da degradação térmica seguida da desidratação e desidrogenação de acilgliceróis na alta temperatura (300 °C) da reação. Compostos polares foram detectados como impurezas no produto e foram gerados da degradação de compostos tais como proteínas e carboidratos. Em suma, a produção do biodiesel por transesterificação através do óleo de farelo de arroz não degomado não se mostrou promissor, enquanto que o óleo degomado mostrou ser uma matéria-prima adequada para a produção do biodiesel com metanol supercrítico. Os ésteres metílicos de ácidos graxos trans-, que constituem cerca de 16,05% do biodiesel, foram descobertos como produtos da isomerização dos ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados. Já os hidrocarbonetos alifáticos foram detectados como produto da decomposição dos triacilglicerídeos.

Varma *et al.* (2010) estudaram a produção de biodiesel utilizando duas rotas diferentes: a rota não catalítica utilizando álcool supercrítico e a rota catalisada por enzima utilizando dióxido de carbono supercrítico (ScCO₂). O estudo utilizou óleos de gergelim e de mostarda, e os alcoóis etanol e metanol. Foram calculadas as energias de ativação de cada sistema possível, bem como se avaliou o efeito de vários parâmetros sobre as velocidades e conversões das reações. Os resultados mostraram que conversões completas quase foram alcançadas para a rota não catalítica, contudo, as taxas de reação utilizando etanol foram maiores quando comparadas as taxas obtidas utilizando metanol. Conversões praticamente completas foram obtidas em 60 minutos nas condições operacionais de: razão molar álcool óleo 40:1, 350 °C e pressão 200 bar. Os resultados também mostraram que a energia de ativação obtida para os óleos de gergelim e mostarda, com ambos os alcoóis, foi maior do que as obtidas para outros óleos. Além disso, as constantes das taxas diminuíram na mesma ordem que o decréscimo de ácidos graxos saturados presentes nos triglicerídeos. Para óleos que possuem quantidade de ácidos graxos saturados menores que 15%, as constantes das taxas a 300 °C foram menores que 0,001 s⁻¹. Já os resultados para a rota ScCO₂ mostraram que a mesma exige condições operacionais bem mais suaves quando comparados ao processo que utiliza alcoóis supercríticos (por volta de 50 °C), contudo, as conversões obtidas foram de aproximadamente 70%. Por fim, as reações enzimáticas utilizando metanol mostraram ser mais rápidas do que as reações utilizando etanol, uma vez que o metanol inibe a enzima de forma menos intensa.

A transesterificação do óleo de mamona em etanol supercrítico em processo contínuo sem catalisador foi investigada por Vieitez *et al.* (2011). Segundo os autores, a mamona se adapta bem a diferentes solos, possui elevado teor de óleo em suas sementes, além de seu óleo não ser comestível. Desta forma, o óleo de mamona foi identificado como uma matéria-prima de grande potencial para a produção de biodiesel. Contudo, um teor máximo de éster de 74,2% foi alcançado a 300 °C, 20MPa, taxa de substrato de 0,8ml/min e concentração de 5% em peso de água no etanol. Os resultados mostraram que o teor de éster etílico aumentou com a temperatura de operação, mas após determinada temperatura, o efeito oposto foi observado. Este efeito adverso foi atribuído à degradação do óleo, que aumentou para 88,7% a 375 °C (a uma taxa de fluxo de 0,8 ml/min). Os resultados obtidos no trabalho mostraram que a temperatura da reação é um parâmetro importante, uma vez que pode favorecer a ocorrência de reações secundárias que envolvem o consumo de alta quantidade de ácidos graxos.

Santana *et al.* (2011) estudaram a produção do biodiesel a partir de óleo de girassol, utilizando etanol e dióxido de carbono supercríticos e através da rota convencional, utilizando um catalisador ácido sólido (catalisador comercial *Nafion* SAC-13). Os experimentos foram realizados em unidade contínua, na faixa de 150-200 °C, pressão de 150-200bar, tempo de reação de 2 a 10 minutos e razão molar álcool:óleo de 20:1 a 45:1. A massa de catalisador foi mantida constante em 9g e a razão metanol:dióxido de carbono em 25:75. Os autores indicaram que o uso do etanol é mais interessante frente ao metanol, uma vez que ele é um recurso natural, menos tóxico, além de possuir melhores propriedades como solvente para solubilizar o óleo. Entretanto, ao comparar as conversões obtidas para o metanol e etanol, observou-se que as reações com etanol supercrítico obtiveram menores conversões. Contudo, isto pode ser solucionado aumentando o tempo de reação para se alcançar o rendimento ótimo. As condições ótimas de reação ocorreram a uma temperatura de 200 °C, pressão de 200 bar, razão molar etanol:óleo de 25:1 e tempo de reação de 4 minutos. O método convencional catalítico para produção de biodiesel requereu no mínimo 1 hora de reação para obter a mesma conversão do método supercrítico. O método supercrítico utilizando cossolvente, portanto, mostrou-se ser superior, em termos de tempo e energia consumida.

2.4.2. ESTUDOS DA SÍNTSE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA REFINADO E/OU DEGOMADO, UTILIZANDO ALCOÓIS SUPERCRÍTICOS

He *et al.* (2007) estudaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja em metanol supercrítico em um reator tubular contínuo. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da razão molar metanol:óleo, temperatura, pressão e tempo de residência sobre a conversão da reação. Os autores constataram que para razões molares etanol:óleo maiores que 40:1, o rendimento praticamente não se altera. Além disso, observaram que, a temperaturas acima de 300 °C, reações secundárias dos ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados podem ocorrer (decomposição térmica e desidrogenação), diminuindo o rendimento da reação. Estas reações ocorreram de forma ainda mais efetiva com o aumento do tempo de residência. Para aumentar o rendimento de apenas 77% obtidos para temperatura de 310 °C, 35 MPa, tempo de residência de 25 minutos e razão molar etanol:óleo de 40:1, os autores propuseram um aquecimento gradual do sistema, para que as perdas com estas reações secundárias fossem diminuídas. Utilizando esta técnica, um rendimento de 96% foi obtido. Os autores concluíram que se um maior número de ligações insaturadas estiverem presentes nos ésteres metílicos de ácidos graxos formados, maior a possibilidade de serem consumidos por reações secundárias. O processo de aquecimento gradual da reação, iniciado a temperaturas entre 100 e 170 °C e alcançando 320 °C somente no final da reação, possibilitou uma diminuição na perda de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados.

Silva *et al.* (2007) investigaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja em etanol sub e supercrítico. Os experimentos foram realizados em um reator contínuo tubular, variando a temperatura de 200 °C a 375 °C, numa faixa de pressão de 7 a 20 MPa e na razão molar óleo:etanol de 1:10 a 1:100, afim de avaliar a influência destes parâmetros na reação. Os resultados mostraram que um aumento da temperatura e da razão molar conduziu a um aumento acentuado nas conversões da reação e a taxas iniciais de reação mais rápidas. Além disso, mesmo tendo sido verificado que a pressão teve pequena influência sobre o rendimento da reação, os melhores resultados foram obtidos para reações a 20 MPa. Na temperatura de 350 °C e pressão de 20 MPa, utilizando razão óleo:etanol de 1:40, foi observada a conversão mais elevada (em torno de 80%), com um tempo de reação de cerca de 15 minutos. O uso do etanol puro subcrítico a 200°C e 200 bar e razão molar igual a 20:1 mostrou que sob tais condições conversões abaixo de 2% foram alcançadas. Por fim, um

modelo cinético de primeira ordem foi proposto para representar os dados experimentais e uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados foi observada.

Hegel *et al.* (2008) avaliaram experimentalmente as transições de fases durante a reação de transesterificação do óleo de soja utilizando metanol supercrítico, com o cossolvente propano, em um reator batelada, equipado com dois visores de vidro. O objetivo de estudo foi determinar a influência das fases na cinética e na conversão do processo de transesterificação com metanol supercrítico. Com este intuito, uma determinação experimental das fronteiras das regiões monofásicas e de múltiplas fases da mistura metanol/óleo sob diferentes condições de pressão e temperatura com adição de propano foi feita. Os resultados mostraram que a densidade global do sistema reacional (razão entre a massa de reagentes e o volume do reator) exerceu influência no comportamento das fases, juntamente com a temperatura, pressão e a composição que varia no decorrer da reação. Os resultados da observação visual demonstraram que as seguintes fases podem ser identificadas: heterogênea líquido-líquido-vapor, heterogênea líquido-vapor e fase homogênea de fluido supercrítico. Altas conversões de 88 a 99% foram obtidas em temperaturas superiores a 270 °C, após 10 minutos. A presença de propano promoveu a redução na temperatura crítica da mistura, o que levou à formação da fase homogênea supercrítica numa temperatura mais baixa. Conversões elevadas foram alcançadas na maioria dos casos estudados, mesmo quando existiam regiões bifásicas. Os autores afirmaram que a transesterificação provavelmente ocorre na fase leve supercrítica onde o óleo, os monoglicerídeos e os diglicerídeos estão parcialmente dissolvidos e a concentração de metanol é alta.

Vieitez *et al.* (2008) estudaram o efeito do teor de água na eficiência da transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico e o efeito das condições de reação sobre a decomposição do produto. Os experimentos foram feitos em um reator tubular contínuo. Segundo os autores, o método supercrítico, mesmo sendo promissor para síntese de biodiesel, apresenta algumas desvantagens como: a isomerização cis- para o tipo trans-, a decomposição e polimerização dos ésteres de ácidos graxos insaturados a temperaturas acima de 300 °C. Os experimentos foram feitos a 350 °C e 20 MPa, com razão óleo:etanol de 1:40. Os resultados mostraram que uma redução na vazão de água, ou seja, um aumento no tempo de residência conduz a um aumento na quantidade de ésteres etílicos (biodiesel) até um determinado valor. A concentração máxima de ésteres etílicos de 77,5% foi encontrada para

uma vazão de mistura óleo e etanol de 1,5 mL/min, na ausência de água. A presença de água afetou negativamente esta conversão: um aumento do teor de água de 0 a 10%, com vazão de 1 mL/min, levou a uma diminuição na concentração de ésteres etílicos de 77,5% para 68,1%. Os resultados também mostraram que a decomposição dos ésteres ocorreu de forma significativa, principalmente, nas menores vazões de água no meio reacional. A decomposição de ésteres de ácidos graxos (reações secundárias) demonstrou ser o principal fator limitante da conversão da reação. Devido ao fato da decomposição ser consequência de altas condições de temperatura e pressão utilizadas no estudo, faz-se necessário estudá-la em condições mais brandas.

Vieitez *et al.* (2010a) tiveram como objetivo investigar e comparar o efeito da concentração de água e da temperatura de reação no rendimento da transesterificação de óleo de soja em metanol e etanol supercríticos, em um reator contínuo. Os autores acreditaram que a avaliação do efeito da água na conversão da reação é de grande importância para determinar a viabilidade técnica da utilização de álcool hidratado (misturas etanol-água), uma vez que tal substrato é mais barato do que o etanol anidro. As reações foram realizadas num reator tubular, a 20 MPa, com a razão de álcool:óleo de 1:40, variando-se a temperatura de 250 °C a 350 °C, a dois níveis de concentração de água, 0 e 10% em peso. A velocidade de reação para ambos os alcoóis foi relativamente elevada. A conversão obtida pela metanolise foi maior do que a obtida pela etanolise, contudo, na etanolise observou-se uma menor degradação dos ácidos graxos livres. Considerando que o álcool, além de reagente, aja também como um catalisador ácido, os resultados estão em acordo com o fato de que a acidez do grupo hidroxila do metanol é mais elevada do que do etanol, resultando num maior efeito catalítico do metanol e aumentando, portanto, a velocidade da reação. Os resultados mostraram também que a água afetou positivamente ambos os processos: aumentou o teor de éster nos produtos e diminuiu a degradação de ácidos graxos. Como já verificado em outros trabalhos, o aumento da temperatura favoreceu a conversão de óleo de soja, embora temperaturas acima de 300 °C provocaram o aumento do grau de degradação de ácidos graxos. Este fenômeno explica os maiores teores de éster obtidos a temperaturas mais baixas.

Os autores (VIEITEZ *et al.*, 2010a) também investigaram neste trabalho a síntese do biodiesel a partir de óleo de soja degomado (que é um óleo parcialmente processado), defendendo a redução do custo das matérias-primas utilizadas. Apesar de ambos os óleos,

refinado e degomado, serem constituídos pelos mesmos componentes principais, a diferença envolve a presença de alguns componentes menores como antioxidantes, fosfolípidos, pigmentos, etc. Segundo os autores, estes componentes podem ter algum efeito sobre a eficiência de transesterificação ou a estabilidade oxidativa dos ácidos graxos. Os resultados mostraram que, embora a mesma tendência geral ocorreu para o óleo degomado e refinado, observou-se que o conteúdo em ésteres para o óleo degomado foi menor. Na temperatura de 300 °C, rendimentos na ordem de 80% em ésteres de ácidos graxos foram obtidos nas reações com óleo refinado, metanol anidro e água (10%). Em condições similares, observou-se 70% de rendimento para reações com óleo degomado.

Vieitez et al. (2010b) estudaram a decomposição que ocorre durante a reação de transesterificação supercrítica. Segundo os autores, a decomposição dos ácidos graxos tem um impacto negativo no produto final da reação de transesterificação, não só por diminuir a conversão em ésteres, mas também por alterar as propriedades do produto final, como a viscosidade. Portanto, para este estudo, ésteres etílicos puros a partir de óleo de soja foram misturados com etanol (em uma razão etanol:ésteres etílicos de 40:3) e esta mistura foi alimentada no reator contínuo, a 20 MPa e na faixa de temperatura de 250 a 375 °C. Os resultados mostraram que os conteúdos de ésteres etílicos processados foram menores dos que os conteúdos de ésteres nas amostras alimentadas, confirmado que ocorre, de fato, a decomposição dos mesmos. Este fenômeno de decomposição aumenta com o aumento da temperatura do sistema e com a diminuição da vazão de substrato alimentada. A temperatura máxima recomendada pelos autores na reação de transesterificação supercrítica para evitar a decomposição dos produtos é de 300 °C. Observou-se também que o conteúdo de ésteres poli-insaturados processados foi menor do que os da mistura inicial, mostrando que a decomposição depende também da natureza e do grau de instauração do composto. A decomposição, portanto, é um processo seletivo, que ocorre preferencialmente em ésteres poli-insaturados e que deve, necessariamente, ser avaliado, já que este fenômeno sofre interferência do óleo utilizado na reação.

Silva et al. (2012) estudaram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico em um processo contínuo e não-catalítico utilizando diferentes configurações de reatores. Os experimentos foram realizados em reator tubular, com uma etapa reacional e com a simulação experimental de dois reatores:

um operando em série e outro operando com reciclo do fluxo de saída. Segundo os autores, a reação realizada em duas etapas com reatores em série e reciclo, com a remoção intermediária do glicerol, pode aumentar o rendimento da reação, já que a reação do glicerol com outros componentes do meio reacional pode conduzir a uma diminuição do rendimento em ésteres, além de consumir o álcool de forma indesejável. Os resultados obtidos mostram que as configurações estudadas com remoção intermediária de glicerol apresentaram elevadas conversões do óleo vegetal em seus respectivos ésteres etílicos e baixa decomposição de ácidos graxos (< 5,0%), quando comparados ao processo utilizando somente uma etapa reacional. Nas condições experimentais investigadas, atingiu-se 74% de ésteres etílicos de ácidos graxos para o processo operado com dois reatores em série e aproximadamente 75% para a configuração com reciclo (ambas as configurações a 20 MPa, 325 °C, óleo:etanol de 1:1 e tempo de residência de 30 minutos).

2.4.2.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE COSSOLVENTE NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA, UTILIZANDO ÁLCOOL SUPERCRÍTICO

Mesmo apresentando as interessantes vantagens frente ao processo convencional catalítico, o processo utilizando álcool supercrítico possui desvantagens que estão relacionadas com as condições drásticas de temperatura e pressão necessárias para manter o estado supercrítico. Para amenizar as condições de pressão (cerca de 200-700 bar) e temperatura (340-400°C) geralmente requeridas para a transesterificação com álcool supercrítico, podem ser usados cossolventes. Os cossolventes, além de promoverem a solubilidade do álcool no óleo, reduzem a temperatura crítica da mistura solvente-álcool, possibilitando que reação ocorra em condições mais brandas (FALCÃO, 2011). Nesta seção, são apresentados alguns trabalhos que avaliam a utilização de diferentes cossolvente para síntese de biodiesel a partir de óleo de soja e álcool supercrítico.

Cao *et al.* (2005) sintetizaram biodiesel a partir do óleo de soja com metanol supercrítico, usando propano como cossolvente em um reator batelada. O estudo envolveu temperaturas variando no intervalo 240-330 °C e pressões de 80 a 260 bar. Os autores afirmaram que o propano é um ótimo cossolvente para os óleos vegetais e que ele tem como

objetivo aumentar a solubilidade entre o metanol e o óleo vegetal em condições supercríticas. Desta forma, com o uso do propano, a mistura reacional forma uma única fase, permitindo temperatura e pressão mais baixas e menor razão molar metanol:óleo no processo. Nas condições: razão molar de propano:metanol de 0,05:1, metanol:óleo de 24:1, temperatura de 280 °C e pressão de 12,8 MPa, uma conversão de 98% foi obtida em 10 minutos de reação. Os autores defendem que o processo utilizando cossolvente gasta menos energia, além de ser mais seguro, sendo um processo com menores custos e viável em escala industrial.

Han *et al.* (2005) estudaram a síntese de biodiesel a partir do óleo de soja usando metanol supercrítico, com dióxido de carbono como cossolvente em um reator batelada. Segundo os autores, o CO₂ é um bom cossolvente para pequenas e médias moléculas orgânicas, além de ser um solvente barato e facilmente encontrado. Os autores afirmaram que ao adicionar um cossolvente apropriado no sistema reacional, reduz-se o ponto crítico do metanol e aumenta-se a solubilidade entre o metanol e o óleo vegetal, permitindo que a reação supercrítica ocorra em condições mais suaves. A reação de transesterificação do óleo pode ser realizada em condições mais amenas de temperatura e pressão e com menor razão molar metanol:óleo. A uma temperatura de 280 °C, razão molar metanol:óleo de 24:1, razão molar CO₂:metanol de 0,1:1 e pressão de 14,3 MPa, obteve-se uma conversão de 98% em um tempo de reação de 10 minutos. Os autores ainda afirmaram que o processo supercrítico utilizando cossolvente é superior ao processo supercrítico convencional, uma vez que permite condições operacionais mais brandas, gastando menos energia e sendo mais seguro. Além disso, o CO₂ pode ser facilmente separado da mistura reacional final. Da mesma forma que CAO *et al.* (2005), os autores concluíram que o processo tem menor custo, sendo viável em escala industrial.

Yin *et al.* (2008) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja com metanol supercrítico, utilizando cossolvente (hexano e dióxido de carbono) em um reator batelada e a produção de biodiesel em condições subcríticas utilizando hidróxido de potássio (KOH). Os resultados mostraram que uma pequena adição do solvente hexano (2,5% em peso) aumentou o rendimento em ésteres de 67,7 para 85,5%, já que o solvente aumenta a solubilidade entre o metanol e o óleo. Já a adição do CO₂ a uma razão de CO₂:metanol de 0,2:1 e metanol:óleo de 42:1 permitiu uma conversão de 90,6% em 30 minutos. Os resultados mostraram, por fim, que o método supercrítico é superior ao método convencional de

produção do biodiesel e que o uso de um cossolvente no método supercrítico pode aumentar os valores de rendimento da reação de transesterificação.

Bertoldi *et al.* (2009) investigaram o efeito do dióxido de carbono como cossolvente na reação de transesterificação contínua do óleo de soja em etanol supercrítico, sem catalisador. Os experimentos foram realizados num reator tubular no intervalo de temperatura de 300-350 °C, pressão de 7,5 a 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:6 a 1:40 e cossolvente:substrato de 0:1 a 0,5:1, variando o tempo de residência. Os resultados mostraram que a conversão em ésteres etílicos diminuiu com o aumento da adição de dióxido de carbono ao sistema reacional. Os autores afirmam que o etanol e CO₂ possuem alta solubilidade, mas que o óleo de soja e CO₂ possuem baixa solubilidade. Assim, devido à alta solubilidade entre o etanol e CO₂, provavelmente diminui-se o conteúdo de etanol em contato com o óleo vegetal, com uma consequente redução da conversão da reação. A conversão da reação diminuiu para baixas vazões de mistura reacional a temperaturas muito altas, devido ao aumento do tempo de residência, que aumenta a taxa de decomposição de produtos. Consideráveis rendimentos da reação foram obtidos a 350 °C, 10 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:40 e utilizando uma relação de CO₂:substrato de 0,05:1. Por fim, mostrou-se também que a utilização de um reator tubular de menor diâmetro interior pode proporcionar conversões elevadas de reação com tempos de residência menores, sendo uma configuração promissora para a produção de biodiesel.

2.4.3. ESTUDOS DA SÍNTSEDE BIODIESEL ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

São poucos os trabalhos que estudaram a síntese de biodiesel utilizando Planejamento de Experimentos. Mesmo utilizando óleos tão distintos, estudos realizados por Gui *et al.* (2009), Valle *et al.* (2010) e Tan *et al.* (2010b) são de grande relevância para o presente trabalho, pois permitem análises comparativas com os resultados obtidos.

Gui *et al.* (2009) estudaram a reação de transesterificação não catalítica em etanol supercrítico a partir do óleo de palma refinado em um reator batelada. As variáveis do processo foram definidas como: temperatura da reação (300-400 °C), tempo de reação (2-30min) e razão etanol:óleo (5:1-50:1) e, para definir as condições ótimas da reação, a

metodologia da superfície de resposta, aliada a um planejamento composto central (PCC), foi utilizada. Os resultados mostraram que, além das variáveis individuais, as interações entre variáveis do processo também afetaram significativamente o rendimento em ésteres, como por exemplo, a interação entre a razão molar álcool:óleo e temperatura. Os autores afirmaram que para razões molares álcool:óleo maiores que 40:1, a temperatura crítica da mistura etanol e óleo fica mais dependente da concentração do álcool, diminuindo, assim, a temperatura crítica da mistura. Desta forma, ao aumentar a temperatura do sistema, a mistura fica mais suscetível à decomposição, diminuindo o rendimento em ésteres. Um rendimento em ésteres de 79,2% foi obtido nas condições ótimas (349 °C, 30 min e razão etanol:óleo 33:1). Os autores acreditam que esta conversão, relativamente menor se comparada a conversões obtidas em outros trabalhos, se deve ao fato de que o óleo de palma é composto por uma maior quantidade de ácidos graxos saturados.

Valle *et al.* (2010) estudaram a transesterificação supercrítica a partir do óleo *R. sativus* e etanol. Assim como Gui *et al.* (2009), os autores utilizaram o Planejamento de Experimentos para definir as condições ótimas da reação. As variáveis foram definidas como temperatura (295-325 °C), tempo de reação (15 a 29 min), pressão (10-15 MPa) e razão molar álcool:óleo (32:1-52:1). A razão molar álcool:óleo mostrou um efeito negativo sobre o rendimento em ésteres, pois a decomposição se mostra mais acentuada quanto maior for a quantidade de álcool. Um rendimento em ésteres de 97,5% foi obtido nas condições ótimas (319 °C, 22 min e razão etanol:óleo 39:1).

Tan *et al.* (2010b) estudaram a otimização da reação de transesterificação do óleo de palma com metanol e etanol supercríticos em um reator batelada, através da metodologia de análise da superfície de resposta. Os resultados foram comparados com os obtidos pela reação utilizando etanol. As variáveis consideradas foram tempo de reação, temperatura e razão molar álcool:óleo. Estas variáveis foram otimizadas para definição das melhores condições operacionais da reação e as interações entre variáveis foram consideradas. O planejamento utilizado foi um planejamento composto central rotacional, que consistiu em 20 experimentos. As condições ótimas para o metanol e etanol foram, respectivamente: Temperatura de 372 e 349 °C, tempo de reação de 16 e 29 minutos e razão molar álcool:óleo de 40:1 e 33:1. Os resultados mostraram que rendimentos maiores podem ser obtidos utilizando metanol (81,5%) com menores tempos de reação em comparação a reações utilizando etanol (79,2%). Além

disso, para reações utilizando metanol, a variável temperatura é a mais importante, ao passo que para reações com etanol, a variável mais significativa é o tempo de reação.

2.4.4. Considerações Parciais

Embora as condições severas de pressão e temperatura requeridas para a síntese de biodiesel em álcool supercrítico sejam consideradas como obstáculos determinantes para a comercialização deste processo, esta rota aparece como uma alternativa interessante para substituir o processo de transesterificação catalítica e tem sido objeto de pesquisas realizadas mundialmente (AIMARETTI *et al.*, 2009). É importante salientar que o preço do biodiesel é muito dependente do valor da matéria-prima e, para que o mesmo alcance um custo de produção competitivo, faz-se necessário encontrar fontes de óleos vegetais mais baratas.

Como observado no presente capítulo, a rota que utiliza alcoóis supercríticos não é afetada pelos ácidos graxos livres, que estão presentes em grandes quantidades nos óleos de baixa qualidade, como óleos crus e degomados. Entretanto, poucos trabalhos estudaram a síntese de biodiesel a partir do óleo de soja degomado, por exemplo, que consiste em um óleo parcialmente processado, constituído pelos mesmos componentes principais do óleo de soja refinado, porém, contendo alguns componentes menores como antioxidantes, fosfolípidos, pigmentos etc. Por ser uma matéria-prima de baixo custo e não comestível, esse óleo mostra ser uma opção de grande potencial para produção de biodiesel por meio da rota supercrítica.

Assim, no presente trabalho, foi investigada a síntese de ésteres de ácidos graxos a partir do óleo de soja degomado, utilizando etanol supercrítico. Nos trabalhos encontrados na literatura, observa-se que as variáveis que afetam de maneira mais significativa a reação de transesterificação com álcool supercrítico são: temperatura, tempo de residência e razão molar álcool:óleo. Desta forma, definiu-se o rendimento em ésteres como a variável de interesse e, como variáveis independentes, determinou-se: temperatura (250-340 °C), tempo de residência (11 a 50 minutos) e razão molar álcool:óleo (9:1 a 51:1), a uma pressão fixa de 200 bar (pressão que apresenta melhores rendimentos, segundo trabalhos da literatura). O planejamento de experimentos foi utilizado, pois, além de levar em conta as variáveis individualmente, o planejamento de experimentos permite avaliar também as interações entre

as variáveis, as quais se mostraram muito significativas nos trabalhos de Gui *et al.* (2009) e Valle *et al.* (2010).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. ESPECIFICAÇÃO DE REAGENTES E OUTRAS SUBSTÂNCIAS

- Os reagentes utilizados para síntese do biodiesel, por meio da reação de transesterificação supercrítica, foram óleo de soja degomado, proveniente da empresa Cargill e etanol P.A. (marca JT Baker), com 99,9% de pureza, fornecido pela Induslab- Comércio de Produtos para Laboratórios Ltda. (Etanol: Temperatura crítica de 243,2 °C e pressão crítica de 63,8 Bar).
- Heptano - Mistura de Isômeros P.A. 99,998% (marca Química Moderna), utilizado como solvente no preparo de amostras na metodologia analítica, para avaliação do teor em ésteres.
- Metanol P.A. (marca Vetec), com 99,8% de pureza, utilizado no método analítico para avaliação da decomposição dos ésteres etílicos.
- Hidróxido de potássio P.A. (Vetec), utilizado na derivatização dos produtos para análise da decomposição dos ésteres etílicos.
- Heptadecanoato de metila (marca Sigma-Aldrich), utilizado como padrão interno na metodologia analítica para avaliação do rendimento em ésteres.
- Gases de arraste (gás hélio, hidrogênio e ar sintético), utilizados no método analítico.

3.1.2. EQUIPAMENTOS E PROGRAMAS UTILIZADOS

- Cromatógrafo a gás (marca Shimadzu, GC-2010, coluna Restek RTX-Wax)
- Programas *Statistica 7.0* e *Maple 14*.

3.2. APARATO EXPERIMENTAL

O aparato experimental utilizado no presente trabalho foi baseado na pesquisa de produção de biodiesel em modo contínuo desenvolvido por Silva *et al.* (2007). O mesmo foi construído na Universidade Estadual de Maringá (UEM), sob a supervisão do Prof. Lúcio Cardozo Filho.

As Figuras 3.1 e 3.2, a seguir, mostram, respectivamente, uma representação esquemática da unidade experimental utilizada para a reação de transesterificação supercrítica e uma foto da unidade experimental.

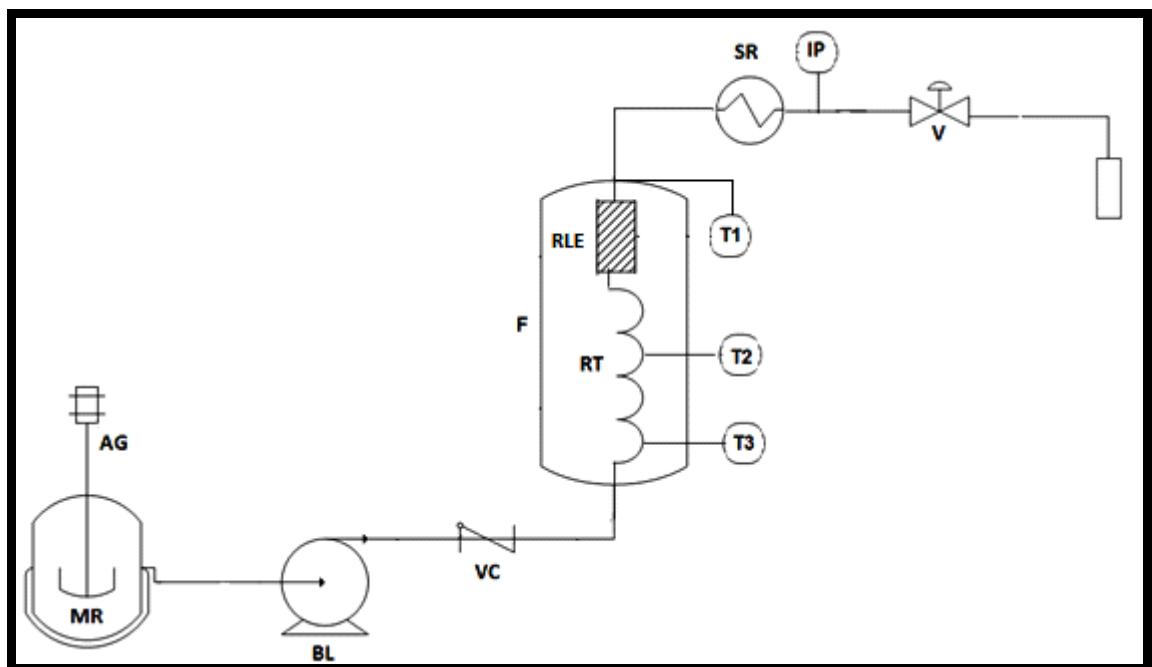


Figura 3.1- Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica. Fonte: Doná *et al.* (2013)

As especificações dos equipamentos representados nas Figuras 3.1 e 3.2 são as seguintes:

AG – Agitador mecânico (marca Ika, RW 20 DIGITAL, velocidade ajustável de 100-3000 rpm), utilizado para a homogeneização da mistura reacional.

MR - Mistura reacional, constituída de óleo vegetal e álcool etílico, em proporções molares determinadas previamente.

BL - Bomba de alta pressão de líquidos (marca LabAlliance- Series III HPLC PUMP), utilizada para alimentar a mistura ao reator e auxiliar a manter a pressão do sistema.

VC - Válvula de Via Única (marca Autoclave Engineers), que permite o fluxo da mistura reacional em apenas um sentido.

T1, T2, T3 - Termopares (tipo "j" isolação mineral) previamente calibrados, sendo acoplados, respectivamente, no início, no centro e na saída da zona reacional, visando ao monitoramento da temperatura.

RT - Reator tubular de aço inoxidável 316, com diâmetro externo e interno de 6,3 mm e 3,2 mm, respectivamente. Volume de 81,74 mL.

RLE – Reator com leito empacotado feito com aço inox 304, com 30,5 mm de diâmetro externo, 13 mm de diâmetro interno. Utilizou-se pérolas de vidro com 4,5 mm de diâmetro para o recheio do reator e, com elas, o volume do mesmo passou para 14 mL.

F – Forno, com potência elétrica de 6000 Watts, responsável pelo aquecimento do sistema.

SR - Sistema de resfriamento (marca Thermo Scientific), responsável pelo arrefecimento do produto da reação para posterior amostragem.

IP - Sensor de pressão (marca Wika) que atua na faixa de 0 a 400 bar, utilizado para o monitoramento da pressão do sistema.

V – Válvula *back pressure* (marca Swagelok), válvula de contra pressão, utilizada para ajuste da pressão.

O sistema de controle da temperatura dos reatores contempla um controlador de temperatura do tipo Proporcional-Integral- Derivativo (PID) cascata programável. É provido de três painéis de controle: um superior, que indica a temperatura na saída do reator, um intermediário, que indicada a temperatura do reator com leito empacotado e outro inferior, que indica a temperatura do reator tubular. As temperaturas indicadas têm precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

O sistema de resfriamento do reator é constituído de um banho termostático, que é responsável pela circulação de água (fluído de resfriamento), para troca térmica. A temperatura do fluido refrigerante é 12°C .

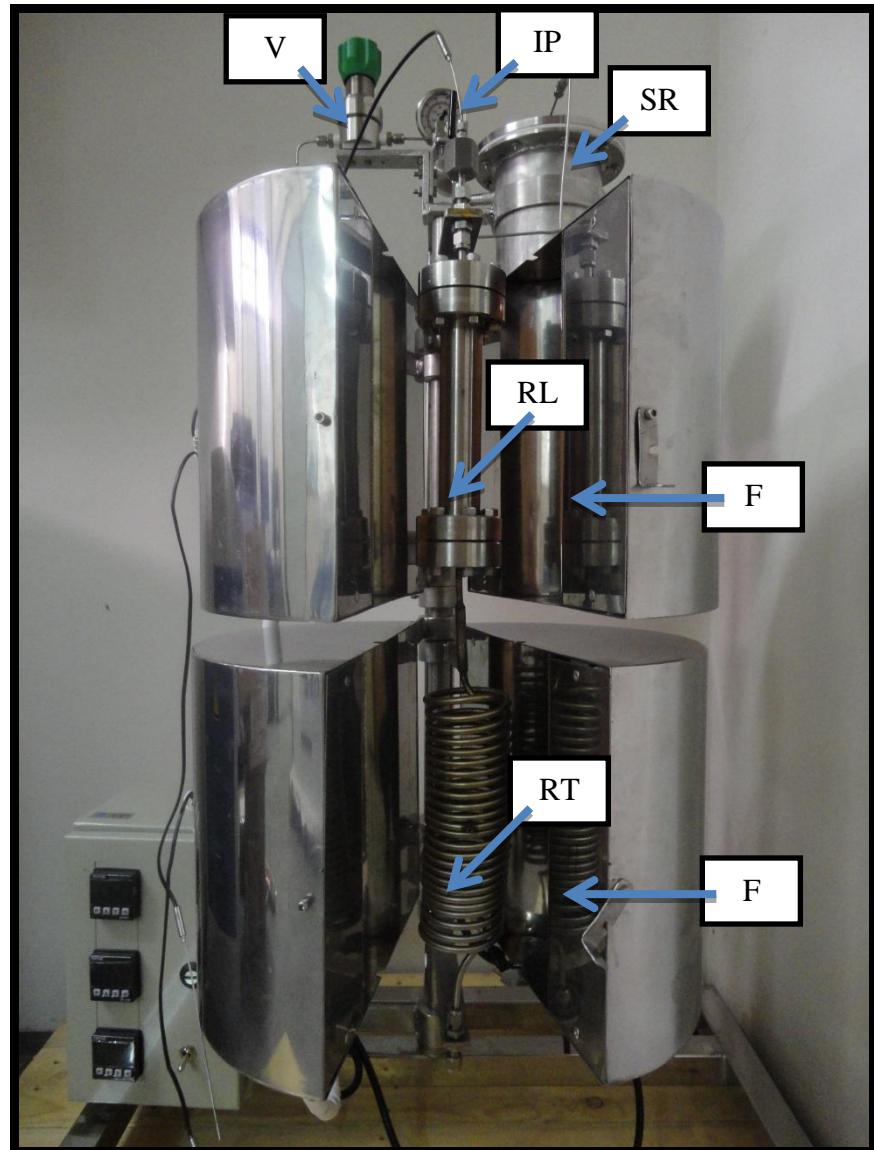


Figura 3.2- Unidade Experimental para Reação de Transesterificação Supercrítica

3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental baseia-se em:

- Bombar de forma contínua o substrato (óleo vegetal e álcool) em proporções pré-determinadas (razão molar álcool:óleo) e homogeneizada por agitação mecânica (600 rpm). A alimentação dos substratos no sistema é controlada pela vazão volumétrica ajustada na bomba, que também foi determinada anteriormente.
- Preencher o reator com a mistura reacional ao bombear, no mínimo, três vezes o volume do reator, com as válvulas totalmente abertas. A partir do ajuste da vazão volumétrica, tem-se o tempo necessário para que todo o sistema seja preenchido com a mistura.
- Iniciar o processo de aquecimento dos fornos, ainda durante o preenchimento do reator. O controle da temperatura é realizado através dos três termopares acoplados na unidade experimental.
- Iniciar a pressurização do sistema, ainda durante o processo de aquecimento, quando o tempo necessário para o preenchimento do reator com a mistura reacional já estiver concluído. A partir do ajuste da válvula *back pressure*, o sistema pode ser pressurizado até que a pressão da reação seja alcançada, sendo que esta é monitorada por meio da bomba de alimentação e pelo indicador de pressão.
- Esperar dois tempos de residência da mistura na zona reacional, quando as variáveis pressão e temperatura encontrarem-se estabilizadas. O tempo de residência é calculado dividindo-se o volume do reator (mL) pela vazão de substratos (mL/min).
- Coletar as amostras, em triplicata, e enviar os frascos de amostragem à estufa com circulação de ar (80°C) para a evaporação do álcool não reagido, até que a massa das amostras não apresente variação.

- Adicionar 2 mL de água e 2 mL de heptano nas amostras.
- Transferir as misturas para tubos de centrífuga, para centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos.
- Transferir as fases superiores para frascos previamente pesados e enviar as amostras para estufa com circulação de ar (80°C), para que a evaporação do solvente residual seja efetuada.

3.4. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

3.4.1. ANÁLISE DO RENDIMENTO EM ÉSTERES DOS PRODUTOS

Neste item será descrito o método analítico utilizado para determinar o teor em ésteres etílicos obtidos em cada amostra (Silva *et al.*, 2010). O procedimento analítico baseia-se em:

- Pesar aproximadamente 300 mg de amostra em um balão volumétrico de 10 mL e completar o volume com adição de n-heptano.
- Transferir 100 µL da amostra preparada anteriormente para um balão de 1 mL.
- Adicionar 100 µL de solução de heptadecanoato de metila (padrão interno) na concentração de aproximadamente 13000 mg/L.
- Completar o volume do balão de 1 mL com n-heptano.
- Injetar as amostras em um cromatógrafo a gás (Shimadzu- GC 2010), para determinação do percentual de ésteres conforme a EN 14 103 (2001). Detector de ionização de chama, coluna capilar RTX-Wax (Restek, 30 m, 0,32 mm i.d, 0,25 µm d.f), injeção split (1:50), temperatura do injetor: 250 °C, volume injetado de 1 µL, temperatura da coluna: 210 °C. Gás de arraste: hélio, com vazão de 30 mL/min.
- Calcular o teor de ésteres de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Ésteres (\%)} = \left(\frac{\sum A - API}{API} \frac{C_{\text{PI}}}{C_{\text{amostra}}} \right) * 100 \quad (3.1)$$

Em que $\sum A$ = somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0), API = área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila), C_{PI} = concentração do padrão interno na amostra injetada [mg/L] e C_{amostra} = concentração da amostra injetada [mg/L].

A Figura 3.3, a seguir, ilustra parte de um dos cromatogramas obtidos nas análises.

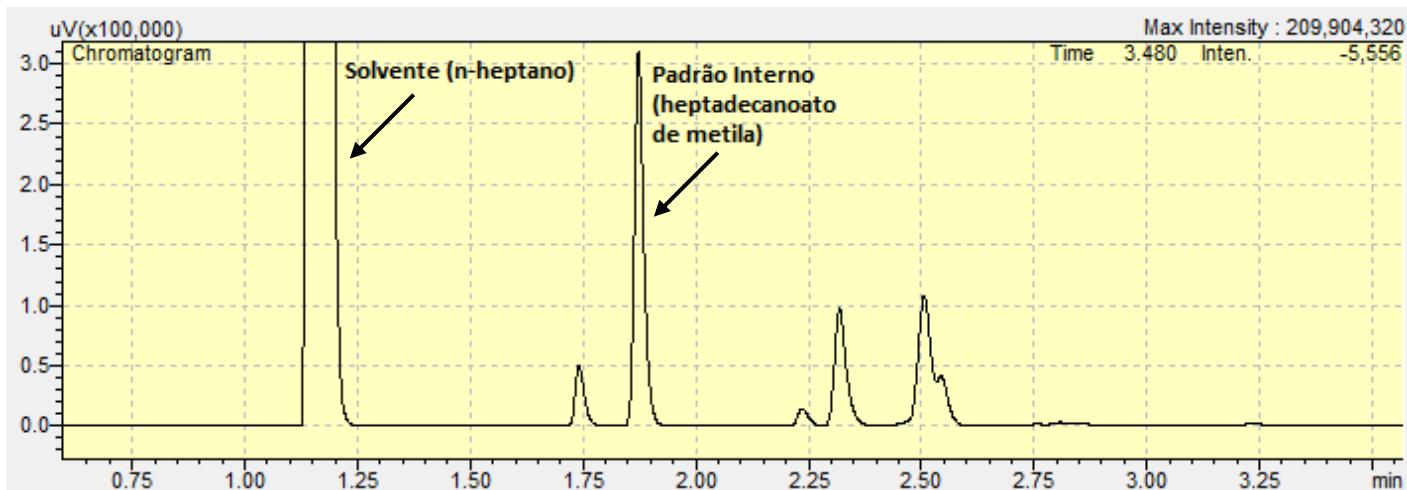


Figura 3.3 – Parte de um cromatograma obtido para a reação realizada a 320 °C, tempo de residência de 50 minutos e razão molar álcool:óleo de 15:1

3.4.2. ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS

Neste item será descrito o método analítico utilizado para determinar o percentual de decomposição das amostras. O procedimento analítico a seguir consiste na derivatização dos ácidos graxos (mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos livres) para seus correspondentes ésteres metílicos (VIEITEZ *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2010).

- Pesar 60 mg de amostra em um tubo com tampa rosqueável (tubo de ensaio).
- Adicionar 2 mL de solução de KOH/Metanol (2 mol/L).

- Fechar o tubo.
- Agitar o tubo por 5 minutos em agitador vortex.
- Adicionar 5 mL de heptano.
- Esperar separar as fases.
- Injetar a fase superior no cromatógrafo a gás, (Shimadzu- GC 2010), para determinação do percentual de decomposição dos ésteres. Detector de ionização de chama, coluna capilar RTX-Wax (Restek, 30 m, 0,32 mm i.d. 0,25 μm d.f), injeção “split” (1:50), temperatura do injetor de 250 °C, volume injetado de 1 μL , temperatura da coluna: temperatura inicial de 120 °C, aumentando para 180 °C, a uma taxa de 15 °C min^{-1} , e para 240 °C, a 5 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura durante 5 minutos. Gás de arraste: hélio, com vazão de 30 mL/min.
- Calcular a percentagem de decomposição dos ésteres, com a seguinte equação:

$$\text{decomposição}(\%) = 100 * \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{C16:0}} \right)_A \left(\frac{P_{C16:0}}{\sum P_i} \right)_O \right] \quad (3.2)$$

Em que $\sum P_i$ = soma de todas as percentagens de ésteres metílicos de ácidos graxos, $P_{C16:0}$ = percentagem de ésteres metílicos de C16:0. Os subscritos "A" e "O" indicam, respectivamente, composição da amostra e composição do óleo original.

Para a avaliação da percentagem de decomposição, o ácido palmítico (C16:0) foi considerado como não suscetível à degradação, devido à sua alta estabilidade. Assim, se a decomposição ocorrer com o desaparecimento de qualquer ácido graxo insaturado, a percentagem de ácido palmítico na mistura é aumentada. O ácido palmítico pode ser entendido como um padrão interno (VIEITEZ *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2010).

3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para estudar as condições operacionais para síntese do biodiesel por meio da transesterificação supercrítica não catalítica do óleo de soja degomado e etanol (temperatura crítica de 243,2 °C e pressão crítica de 63,8 Bar), utilizou-se o planejamento de experimentos.

O planejamento possibilita o desenvolvimento de modelos estatísticos que correlacionam a variável resposta do processo com as variáveis independentes estudadas. Além disso, ele também possibilita a definição das condições ótimas das variáveis, ao ser utilizado juntamente com a metodologia de superfície de resposta.

Mesmo já existindo trabalhos na literatura que reportam a influência das variáveis temperatura, tempo de reação e razão molar álcool:óleo na reação de transesterificação supercrítica, o planejamento experimental foi selecionado como uma ferramenta para melhor avaliação do sistema, pois ele leva em consideração não somente a influência de cada variável individualmente, mas também o efeito da interação entre elas, além dos termos quadráticos. Na maioria dos trabalhos já reportados, fixam-se dois parâmetros, variando-se um terceiro. Desta forma, não se avaliam as interações entre variáveis, que são de grande importância e muito significativas nos resultados.

Nas reações de transesterificação realizadas, a pressão do sistema foi mantida fixa em 200 bar, uma vez que, nesta pressão, maiores rendimentos são obtidos (SILVA *et al.*, 2007). Como variável dependente (resposta), definiu-se o rendimento da reação em ésteres etílicos (y).

As variáveis independentes do sistema foram, portanto, definidas conforme a Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Variáveis independentes e suas faixas experimentais

Variáveis	Faixas experimentais	Justificativas
Temperatura (X ₁)	250 a 340 °C	<ul style="list-style-type: none"> • O limite mínimo foi definido em 250 °C, por ser uma temperatura próxima ao ponto crítico do etanol (243,2 °C). • O limite máximo foi definido em 340 °C, pois testes preliminares mostraram que, em temperaturas superiores, o processo de decomposição passa a ser prejudicial sobre o rendimento em ésteres. • O limite mínimo foi definido em 11 min, baseando-se no trabalho de He <i>et al.</i> (2007), cujo limite mínimo do tempo de residência foi de 12,5 min.
Tempo de residência (X ₂)	11 a 50 min.	<ul style="list-style-type: none"> • Da mesma forma, o limite máximo foi definido em 50 min, baseando-se no trabalho de He <i>et al.</i> (2007), que utilizaram este mesmo valor como limite máximo, e em testes experimentais que mostraram maiores rendimentos com este tempo de reação. • O limite mínimo foi definido em 9:1, baseando-se no trabalho de Silva <i>et al.</i> (2007), cujo limite mínimo da razão molar foi de 10:1.
Razão molar álcool:óleo (X ₃)	9:1 a 51:1	<ul style="list-style-type: none"> • O limite máximo foi definido em 51:1, pois, segundo Varma e Madras (2007), razões molares superiores a 40:1 não contribuíram para o aumento do rendimento da reação. Portanto, optou-se por avaliar um limite superior pouco maior que esta razão de 40:1.

Para o planejamento experimental, as variáveis independentes devem ser adimensionalizadas; para isso, cada fator passa a ser representado por $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$. As adimensionalizações para cada variável se dão conforme as equações de codificação a seguir, utilizando o α de ortogonalidade igual a 1,414.

$$x_i = \left(\frac{\delta_i - \bar{\delta}_i}{d_i} \right) \quad (3.3)$$

Sendo δ_i o valor do fator na escala original, $\bar{\delta}_i$ a média entre os níveis (+1) e (-1) na escala original e d_i a diferença entre o nível (+1) e o nível (-1) na escala original, dividida por dois.

O planejamento de experimentos realizado no trabalho consistiu primeiramente em um Planejamento Composto Central (PCC) fatorial completo, com quatro réplicas no ponto central e seis pontos axiais, totalizando 18 experimentos. As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista. A Tabela 3.2, a seguir, mostra todos os 18 experimentos que constituíram o Planejamento Composto Central, apresentando as variáveis de forma codificada e não codificada.

Tabela 3.2 - Planejamento Composto Central (PCC)

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas		
	X₁	X₂	X₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo
1	-1	-1	-1	260	15	15
2	1	-1	-1	310	15	15
3	-1	1	-1	260	35	15
4	1	1	-1	310	35	15
5	-1	-1	1	260	15	45
6	1	-1	1	310	15	45
7	-1	1	1	260	35	45
8	1	1	1	310	35	45
9	-1,414	0	0	250	25	30
10	1,414	0	0	320	25	30
11	0	-1,414	0	285	11	30
12	0	1,414	0	285	39	30
13	0	0	-1,414	285	25	9
14	0	0	1,414	285	25	51
15	0	0	0	285	25	30
16	0	0	0	285	25	30
17	0	0	0	285	25	30
18	0	0	0	285	25	30

O planejamento composto central gera uma superfície de resposta, que possibilita encontrar valores de previsão de respostas futuras e encontrar quais valores das variáveis independentes são ótimos em relação à resposta. A superfície de resposta, portanto, possibilita identificar o ponto ótimo do sistema, nas faixas estudadas de cada uma das variáveis.

Através da análise dos dados experimentais de rendimento em ésteres obtidos para cada uma das 18 reações, bem como da análise das superfícies de resposta obtidas, optou-se

por explorar de forma mais aprofundada a região experimental que apresentou melhores resultados, a fim de verificar se maiores rendimentos em ésteres poderiam ser obtidos em regiões próximas a ela. Para esse estudo, um novo planejamento fatorial a dois níveis foi realizado, conforme a Tabela 3.3, a seguir.

Tabela 3.3 - Planejamento Fatorial 2³

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas		
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo
1	-1	-1	-1	320	39	15
2	1	-1	-1	340	39	15
3	-1	1	-1	320	50	15
4	1	1	-1	340	50	15
5	-1	-1	0	320	39	30
6	1	-1	0	340	39	30
7	-1	1	0	320	50	30
8	1	1	0	340	50	30

No Planejamento Fatorial da Tabela 3.3 cada parâmetro variou somente em dois níveis. As vantagens deste planejamento é que, apesar de usar um número pequeno de experimentos por fator, ele pode indicar tendências e direções da pesquisa, além de ser possível aumentar a quantidade de experimentos para formar planejamentos compostos.

Ao analisar a Tabela 3.3, percebe-se que as faixas das variáveis estudadas nesse planejamento fatorial foram mais restritas, no que tange à exploração da região de melhores resultados. Porém, para a temperatura e tempo de residência, os limites máximos das faixas foram maiores do que o planejamento composto central.

Por fim, para definir a melhor condição reacional de temperatura, tempo de residência e razão molar álcool:óleo, o Planejamento Composto Central e o Fatorial 2³ foram agrupados, conforme mostra a Tabela 3.4. Para esta análise global, foi realizada uma regressão múltipla (utilizando o *software STATISTICA*), que resultou em um modelo estatístico que correlaciona a variável resposta do processo com as variáveis independentes estudadas, suas interações e os termos quadráticos.

Tabela 3.4 - Planejamento para análise estatística global

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas		
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo
1	-1	-1	-1	260	15	15
2	1	-1	-1	310	15	15
3	-1	1	-1	260	35	15
4	1	1	-1	310	35	15
5	-1	-1	1	260	15	45
6	1	-1	1	310	15	45
7	-1	1	1	260	35	45
8	1	1	1	310	35	45
9	-1,414	0	0	250	25	30
10	1,414	0	0	320	25	30
11	0	-1,414	0	285	11	30
12	0	1,414	0	285	39	30
13	0	0	-1,414	285	25	9
14	0	0	1,414	285	25	51
15	0	0	0	285	25	30
16	0	0	0	285	25	30
17	0	0	0	285	25	30
18	0	0	0	285	25	30
21	1,414	1,414	-1	320	39	15
22	2,2	1,414	-1	340	39	15
23	1,414	2,5	-1	320	50	15
24	2,2	2,5	-1	340	50	15
25	1,414	1,414	0	320	39	30
26	2,2	1,414	0	340	39	30
27	1,414	2,5	0	320	50	30
28	2,2	2,5	0	340	50	30

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO UTILIZADO

A composição química em termos de ácidos graxos do óleo de soja degomado, gentilmente doado pela empresa Cargill, é mostrada na Tabela 4.1. A análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM), no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (*COMCAP-UEM*), através de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Tabela 4.1- Composição de ácidos graxos do óleo de soja degomado utilizado no trabalho

Ácido Graxo	Massa (%)
C16:0	Palmítico
C18:0	Esteárico
C18:1n-9	Oléico
C18:2n-6	Linoléico
C18:3n-3	Linolênico

O óleo de soja degomado utilizado tem composição média centrada em cinco principais ácidos graxos: palmítico (9,95%), esteárico (3,92%), oléico (27,11%), linoléico (52,98%) e linolênico (6,03%). Assim, a composição mássica do óleo em termos de triglicerídeos é 9,95% tripalmitina, 3,92% triestearina, 27,11% trioleína, 52,98% trilinoleína e 6,03% trilinolenina. Outras análises realizadas na empresa Cargill permitiram que se constatasse que esse óleo apresenta acidez de 0,76%, umidade igual a 0,16% e teor de fósforo de 77,86 ppm.

É importante ressaltar que, inicialmente, realizou-se a reação de transesterificação do óleo de soja degomado através da rota convencional (a 40 °C, razão etanol:óleo de 12:1 e 0,8% de KOH, em relação a massa de óleo utilizada), com o intuito de comparar o rendimento em ésteres obtidos por esta rota e pela rota com álcool supercrítico. Contudo, o produto obtido ao utilizar a rota convencional mostrou-se muito saponificado (provavelmente devido ao alto teor de fósforo presente na composição do óleo utilizado), o que impediu a análise do produto.

4.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Para investigar o efeito de cada uma das variáveis (temperatura, tempo de residência e a razão molar álcool:etanol), bem como de suas interações, no rendimento em ésteres etílicos, e definir as condições reacionais ótimas, foi utilizado o planejamento de experimentos. Para isto, as variáveis independentes foram adimensionalizadas, conforme a Tabela 4.2, utilizando α de ortogonalidade igual a 1,414.

Tabela 4.2–Adimensionalizações das variáveis independentes para $\alpha=1,414$

Variável	Adimensionalização
Temperatura (T) em °C	$X_1=(T-285)/25$ (4.1)
Tempo de residência (τ) em min	$X_2=(\tau - 25)/10$ (4.2)
Razão molar álcool:óleo (RM)	$X_3=(RM-30)/15$ (4.3)

4.2.1. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (PCC)

Primeiramente, realizou-se um Planejamento Composto Central (PCC), para que fosse possível quantificar os efeitos das variáveis independentes estudadas no rendimento em ésteres. As faixas experimentais estudadas nesse planejamento, para cada variável, são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Faixas experimentais das variáveis independentes para o PCC realizado

Variável	Faixa Estudada
Temperatura (T)	250 a 320 °C
Tempo de residência (τ)	11 a 39 min
Razão molar álcool:óleo (RM)	9:1 a 51:1

Já a Tabela 4.4, apresentada a seguir, apresenta os resultados obtidos nas diversas condições experimentais adotadas no planejamento composto central. Os níveis de cada variável estudada na sua forma original e adimensionalizada (codificada) também são apresentados na Tabela 4.4. A pressão durante as reações foi mantida constante em 200 bar.

Tabela 4.4- Resultados obtidos no Planejamento Composto Central (PCC), para pressão fixa em 200 bar e $\alpha=1,414$

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas			Resposta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo	
1	-1	-1	-1	260	15	15	8,6 ± 0,4
2	1	-1	-1	310	15	15	39,8 ± 0,6
3	-1	1	-1	260	35	15	21,3 ± 0,4
4	1	1	-1	310	35	15	55,3 ± 0,6
5	-1	-1	1	260	15	45	3,6 ± 0,1
6	1	-1	1	310	15	45	20,5 ± 0,5
7	-1	1	1	260	35	45	10,6 ± 0,4
8	1	1	1	310	35	45	42,5 ± 1,1
9	-1,414	0	0	250	25	30	7,1 ± 0,1
10	1,414	0	0	320	25	30	48,1 ± 0,1
11	0	-1,414	0	285	11	30	15,3 ± 0,7
12	0	1,414	0	285	39	30	35,0 ± 0,8
13	0	0	-1,414	285	25	9	32,6 ± 1,9
14	0	0	1,414	285	25	51	17,1 ± 1,0
15	0	0	0	285	25	30	26,7 ± 0,4
16	0	0	0	285	25	30	25,8 ± 0,3
17	0	0	0	285	25	30	26,0 ± 0,3
18	0	0	0	285	25	30	26,4 ± 0,5

*Experimentos realizados em triplicata

Analizando os resultados apresentados acima, observa-se que houve uma grande variação nas porcentagens em ésteres etílicos nas diferentes condições reacionais testadas. As porcentagens de teores em ésteres variaram de 3,6 a 55,3%. Esta grande diferença mostra a grande sensibilidade do teor de ésteres às variáveis estudadas, nas condições experimentais adotadas.

Observa-se que as faixas experimentais de cada parâmetro variaram de maneira muito ampla: a temperatura, por exemplo, foi avaliada até mesmo em valores muito próximos da temperatura crítica do etanol (243,2 °C). Como se pode observar, nos experimentos realizados em temperaturas mais baixas (experimentos 1, 3, 5, 7 e 9), valores bastante insatisfatórios de teores em ésteres foram obtidos (8,6; 21,3; 3,6; 10,6 e 7,1%, respectivamente). Esses resultados estão de acordo com os obtidos na literatura, que mostram que reações realizadas a temperaturas abaixo da temperatura crítica do álcool, ou muito próximas a ela, baixos

rendimentos são obtidos (KUSDIANA e SAKA, 2001 e SILVA *et al.*, 2007). O aumento da temperatura contribui para maiores rendimentos, pois os alcoóis (principalmente o metanol e etanol) são altamente polares e possuem pontes de hidrogênio, que ligam o oxigênio de uma hidroxila ao hidrogênio de outra hidroxila, formando aglomerados de moléculas. No estado supercrítico, dependendo da pressão e da temperatura, a força das ligações entre as moléculas decresce significativamente, o que permite que as moléculas dos alcoóis ajam livremente, com baixa constante dielétrica. Consequentemente, os triglicerídeos presentes nos óleos, que são fracamente polares, podem ser facilmente solvatados com os alcoóis, formando uma mistura homogênea, o que facilita a reação. Além disso, a velocidade da reação de transesterificação é maior em condições supercríticas, o que provoca um aumento do rendimento em ésteres obtido (KUSDIANA e SAKA, 2001).

O mesmo ocorre em reações com tempo de residência muito baixos, como nos experimentos 1, 2, 5, 6 e 11, com teores em ésteres de 8,6; 39,8; 3,6; 20,5 e 15,3%, respectivamente. O teor em ésteres obtido no experimento 2, entretanto, foi relativamente maior em relação aos dos outros experimentos citados, pois neste experimento uma temperatura mais alta foi utilizada.

Ao comparar-se as reações 2 e 6, observa-se que a temperatura e o tempo de residência permanecem constantes, porém, a razão molar é aumentada de 15:1 para 45:1. Com este aumento, o teor em ésteres diminui aproximadamente 50% (de 39,8 para 20,5%). Essa mesma tendência pode ser observada ao comparar também os pontos 1 e 5 (8,6 para 3,6%), 3 e 7 (21,3 para 10,6%), 4 e 8 (55,3 para 42,5%), 13 e 14 (32,6 para 17,1%). Esse comportamento, portanto, evidencia que o aumento da razão molar álcool:óleo (na faixa de valores utilizada neste planejamento experimental) afeta negativamente a resposta. Uma das possíveis razões para explicar esse efeito negativo da razão molar álcool:óleo sobre o teor em ésteres está na maior diluição do óleo no meio reacional, o que pode prejudicar a reação. Na literatura, resultados semelhantes e também divergentes foram obtidos. Gui *et al.* (2009) obtiveram uma contribuição positiva da variável razão molar álcool:óleo no teor de ésteres ao fazerem a regressão múltipla dos dados obtidos em seu planejamento experimental, utilizando óleo de palma e etanol (temperatura de 300 a 400 °C, tempo de reação de 2 a 30 minutos e razão álcool:óleo de 5:1 a 50:1). Os autores, entretanto, não visualizaram essa tendência em todos os experimentos efetuados e afirmaram que isto se deve à interação entre essa variável e as

demais. Já um efeito negativo dessa variável também foi visualizado no trabalho de Valle *et al.* (2010), que utilizaram etanol e metanol, com um óleo não comestível (temperatura de 295 a 325 °C, tempo de reação de 15 a 29 minutos e razão álcool:óleo de 32:1 a 52:1). Estes comportamentos diferentes evidenciam que pode ocorrer um comportamento não linear do efeito dessa variável, dependendo da faixa operacional adotada, indicando a necessidade de se explorar outras condições experimentais.

Ao manter as variáveis temperatura e razão molar álcool:óleo constantes, variando somente o tempo de residência, como ocorre entre as reações 1 e 3, por exemplo, observa-se que o aumento do tempo de residência contribui para um aumento do teor de ésteres de 8,6 para 21,3%. Essa mesma tendência pode ser observada ao comparar-se as reações 2 e 4 (39,8 para 55,3%), 6 e 8 (20,5 para 42,5%), 5 e 7 (3,6 para 10,6%), 11 e 12 (15,3 para 35,0%). Conclui-se, então, que o tempo de residência (na faixa utilizada) contribuiu positivamente na variável resposta. Longos tempos de residência permitem que a mistura reacional permaneça mais tempo sob as condições reacionais favoráveis, além de aumentar os choques efetivos entre as moléculas reagentes, permitindo que a reação alcance maiores valores de conversão. Estes resultados são consistentes com os obtidos na literatura, em que maiores tempos de residência colaboraram para maiores rendimentos em ésteres (SILVA *et al.* (2007), GUI *et al.* (2009), VALLE *et al.* (2010)).

Por fim, ao manterem-se as variáveis tempo de residência e razão molar álcool:etanol constantes, variando somente a temperatura, observa-se que o aumento da temperatura (na faixa destes experimentos) aumenta o teor em ésteres consideravelmente, como pode ser observado ao compararem-se as reações 1 e 2 (de 8,6 para 39,8%), 3 e 4 (21,3 para 55,3%), 5 e 6 (de 3,6 para 20,5%), 7 e 8 (de 10,6 para 42,5%), 9 e 10 (7,1 para 48,1%). Esta tendência comprova que a variável temperatura contribui positivamente na variável resposta. Como já mencionado anteriormente, ao aumentar a temperatura, aumenta-se a homogeneidade da mistura reacional e a velocidade da reação, obtendo-se maiores rendimentos em ésteres (KUSDIANA E SAKA, 2001). Estes resultados estão em concordância com os obtidos na literatura (KUSDIANA E SAKA, (2001); MADRAS *et al.* (2004), SILVA *et al.* (2007), GUI *et al.* (2009) e VALLE *et al.* (2010)).

Pode ser observado ainda que, nos experimentos de 5 a 8, realizados com razão molar 45:1, o aumento em pontos percentuais do teor de ésteres, ao se elevar a temperatura, foi de 24,4%, inferior aos 4 primeiros, realizados com razão molar 15:1, que foi de 32,6%. Isso indica que deve existir uma interação entre as variáveis temperatura e razão molar álcool:óleo (interação X_1X_3).

Resultados semelhantes para a interação entre a temperatura e razão molar álcool:óleo foram obtidos por Gui *et al.* (2009). Os autores observaram que, para uma maior razão molar álcool:óleo (40:1), ocorre uma redução no teor em ésteres com o aumento da temperatura (a contribuição positiva da temperatura reduz-se, ao ponto de ser negativa para o teor em ésteres), ao passo que, para menores razões molares (16:1), um aumento no rendimento em ésteres foi obtido para maiores temperaturas. Segundo Gui *et al.* (2009), o esperado é que altas temperaturas aumentem o teor em ésteres, para qualquer razão molar álcool:óleo, porém, isso não acontece para maiores razões molares, pois, se a razão molar álcool:óleo é superior a 40:1, a temperatura crítica da mistura sofre um decréscimo, já que a temperatura crítica do álcool é menor do que a temperatura crítica do óleo. De acordo com HEGEL *et al.* (2008), a temperatura crítica da mistura reacional com pouco álcool é de aproximadamente 377 °C, já uma mistura álcool-óleo com maior quantidade de álcool passa a ter uma temperatura crítica de apenas 280 °C. Assim, possivelmente, com maiores concentrações de álcool, a mistura sofre o fenômeno de decomposição dos ésteres mais facilmente a temperaturas mais elevadas, diminuindo, assim, o rendimento em ésteres.

De acordo com os resultados da Tabela 4.4, observa-se também que, para este Planejamento Composto Central (PCC), a melhor condição reacional foi dada pelo experimento 4, com as seguintes condições: 310°C, 35 minutos de reação e razão molar álcool:óleo de 15:1, com rendimento em ésteres de 55,3%.

Para análise dos resultados, bem como otimização das condições da reação de transesterificação, faz-se necessário quantificar a influência de cada variável independente na variável resposta, bem como a influência de suas interações e de seus termos quadráticos. Para isso, os dados foram estudados por meio da análise de variância (ANOVA), conforme mostra a Tabela 4.5. Após eliminação dos parâmetros não significativos, foi efetuada uma regressão múltipla, utilizando o software *Statistica*, obtendo-se uma equação empírica que

representa a variação do teor em ésteres (TE) na reação de transesterificação não catalítica, em função das variáveis independentes estudadas. A equação obtida para os dados do PCC, expressa em variáveis codificadas, é dada pela Equação 4.4:

$$TE(%) = 25,44 + 14,34X_1 + 7,09X_2 - 5,81X_3 + 2,21X_1X_2 - 2,06X_1X_3 \quad (4.4)$$

Tabela 4.5- Análise da variância (ANOVA) dos dados obtidos

Parâmetro	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	Prob > F	Significância (com intervalo de confiança de 95%)
Parâmetro	3557,666	9	395,296	155,786	0,000000	Significativa
X_1	2464,836	1	2464,836	971,3885	0,000000	Significativa
X_1^2	2,421	1	2,421	0,9541	0,357275	Não Significativa
X_2	602,935	1	602,935	237,6157	0,000000	Significativa
X_2^2	3,645	1	3,645	1,4365	0,265005	Não Significativa
X_3	405,079	1	405,079	159,6411	0,000001	Significativa
X_3^2	5,445	1	5,445	2,1459	0,181109	Não Significativa
$X_1.X_2$	39,605	1	39,605	15,6083	0,004232	Significativa
$X_1.X_3$	33,620	1	33,620	13,2496	0,006589	Significativa
$X_2.X_3$	0,080	1	0,080	0,0315	0,863481	Não Significativa

A Equação 4.4 apresentou o quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) igual a 0,99, indicando que 99% da variabilidade dos dados obtidos são explicados por ela. Com este valor, e sabendo-se que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos, observa-se que a equação é estatisticamente adequada.

A equação empírica mostra que as variáveis temperatura (X_1), tempo de residência (X_2) e razão molar álcool:óleo (X_3) são significativas e afetam o rendimento em ésteres, assim como a interação entre a temperatura e o tempo de residência (X_1X_2), e a interação entre a temperatura e a razão molar álcool:óleo (X_1X_3). Nenhum termo quadrático mostrou-se significativo, assim como a interação entre as variáveis tempo de residência e razão molar álcool:óleo (X_2X_3).

Os valores dos coeficientes obtidos para cada variável comprovam as tendências anteriormente discutidas. Para as variáveis temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2),

obteve-se coeficientes positivos, mostrando que elas afetam de modo positivo a resposta do sistema, ao passo que para a variável razão molar álcool:óleo, obteve-se um coeficiente negativo, indicando que esta variável afeta de modo negativo o teor em ésteres. Através da Equação 4.4 obtida é possível também afirmar que a temperatura é a variável que mais afeta a resposta, uma vez que o valor do coeficiente obtido foi o maior (14,34), seguida do tempo de residência (7,09) e razão molar álcool:óleo (-5,81).

A partir da equação empírica obtida com a regressão múltipla dos parâmetros relacionados às variáveis, construíram-se superfícies de resposta para a observação do comportamento do teor em ésteres etílicos em função das variáveis significativas, na faixa utilizada neste primeiro planejamento experimental.

A Figura 4.1 mostra a superfície de resposta para a variação do teor em ésteres em função da temperatura (X_1) e do tempo de residência (X_2), para uma pressão de 200 bar e para a razão molar álcool:óleo no nível central (30:1). Já na superfície de resposta apresentada na Figura 4.2, observa-se o comportamento da variável resposta (% em ésteres) em função da temperatura (X_1) e da razão molar álcool:óleo (X_3), para uma pressão de 200 bar e para o tempo de residência no nível central (25 min).

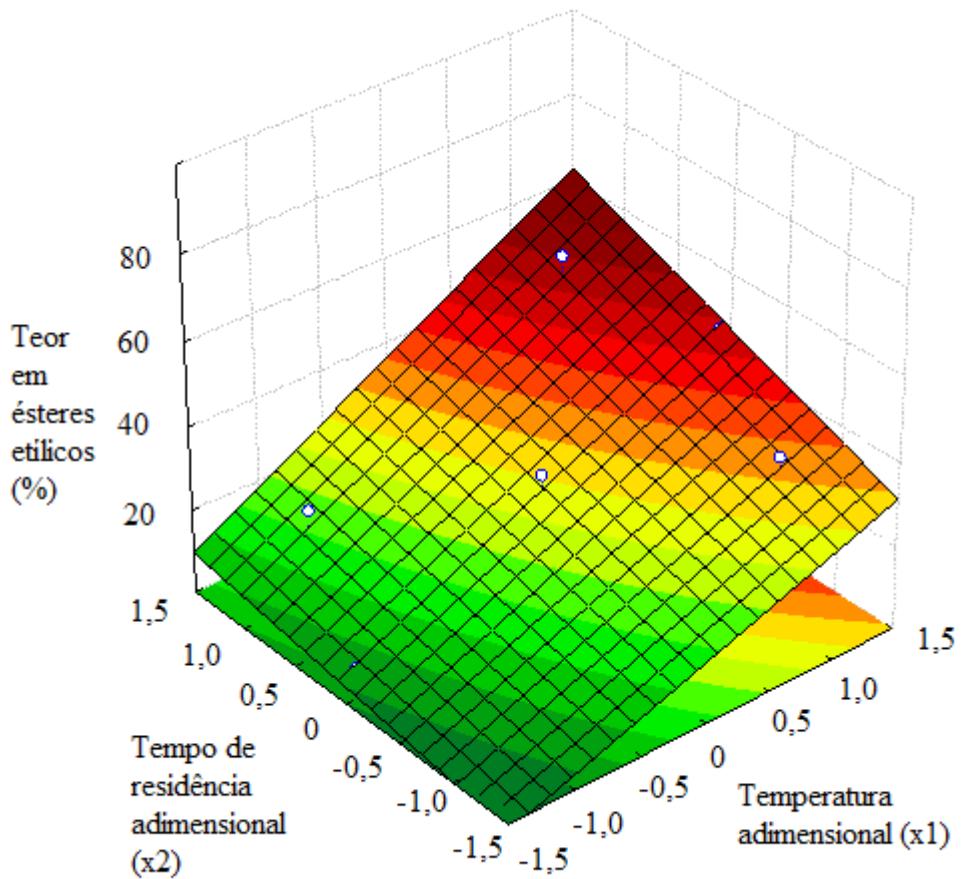


Figura 4.1- Superfície de resposta para o teor em ésteres produzido na reação de transesterificação não catalítica em função da temperatura reacional (X_1) e do tempo de residência (X_2) para uma razão molar álcool:óleo no nível central (30:1)

De acordo com a Figura 4.1, observa-se que maiores valores de teores em ésteres são obtidos para maiores temperaturas reacionais e maiores tempos de residência, conforme já foi afirmado.

De acordo com a Figura 4.2, observa-se que, na faixa do primeiro planejamento, maiores valores de teor em ésteres são obtidos para menores razões molares álcool:óleo. Como já discutido anteriormente, quanto maior o excesso de álcool no meio reacional, maior diluição do óleo, o que pode prejudicar a reação.

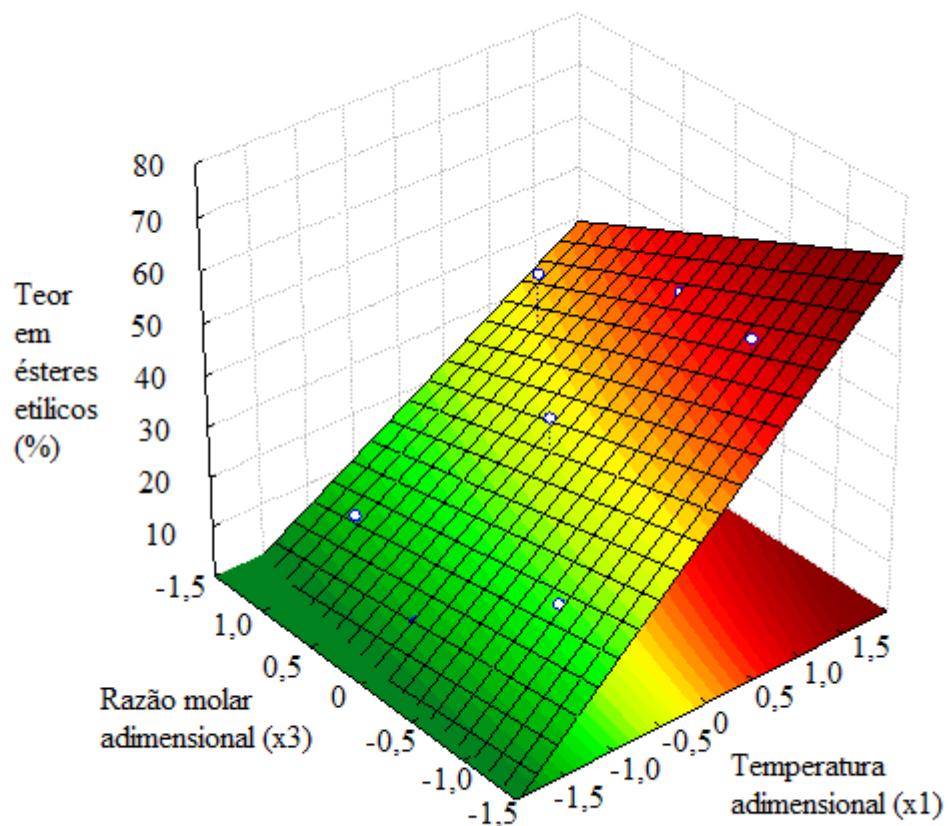


Figura 4.2- Superfície de resposta para o teor em ésteres produzido na reação de transesterificação não catalítica em função da temperatura (X_1) e da razão molar álcool:óleo (X_3) para a tempo de residência no nível central (25 min).

Avaliando o plano da Figura 4.1, observa-se que deve existir um teor em ésteres próximo de 60%, para a temperatura de 320 °C, tempo de residência de 39 minutos e no nível central da razão álcool:óleo (30:1). Esse valor é mais elevado do que o maior obtido no primeiro planejamento (de 55,3%, a 310 °C, 35 minutos de reação e razão molar 15:1). Entretanto, a reação de transesterificação nessas condições não foi avaliada no PCC. Essa nova reação foi então realizada e seu resultado é apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultado obtido para a reação a 320 °C, 39 min e razão álcool:óleo 30:1, para $\alpha=1,414$

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas			Resposta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo	
19	α	α	0	320	39	30	57,7 ± 1,5

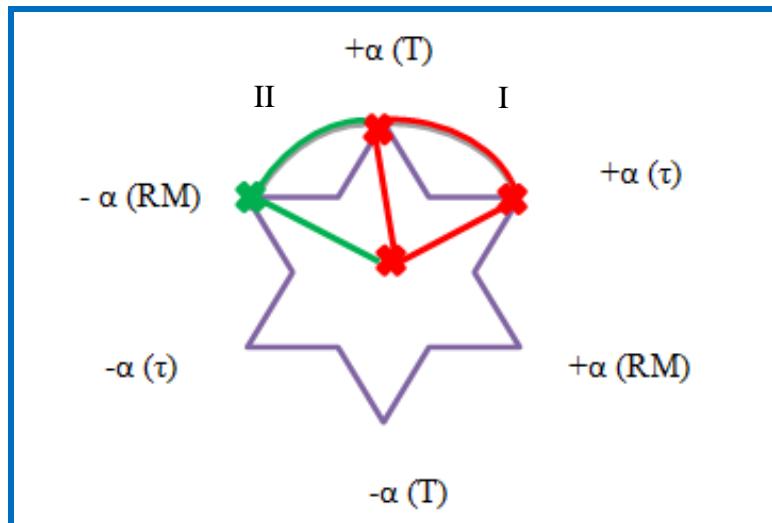
*Experimento realizado em triplicata

Como pode ser observado na Tabela 4.6, a reação de transesterificação em álcool supercrítico nessas condições obteve um teor em ésteres de $57,7 \pm 1,5$. O rendimento predito pela Equação empírica 4.4 nessas condições reacionais é de 59,2%, o que mostra dois fatos muito importantes: primeiramente, que rendimentos maiores que 55,3% podem ser obtidos fora da faixa experimental estudada no PCC e, segundo, que os dados experimentais são muito próximos dos valores preditos pela equação empírica (dentro da ordem de grandeza do erro da medida), o que leva a concluir que a Equação 4.4 representa de maneira satisfatória o sistema nesta região experimental.

4.2.2. PLANEJAMENTO FATORIAL A DOIS NÍVEIS

Com o resultado da reação 19, realizada nos extremos das faixas de estudo das variáveis temperatura e tempo de residência de 320 °C e 39 min, respectivamente, e através da análise das superfícies de resposta obtidas para o PCC, optou-se por explorar uma região próxima às condições do ensaio 4 (310°C, 35 minutos de reação e razão molar álcool:óleo de 15:1), o qual apresentou melhores resultados. Este novo conjunto de experimentos visou procurar condições que poderiam fornecer rendimentos em ésteres ainda maiores do que o maior obtido no planejamento anterior.

Ao avaliar os valores de rendimento experimentais obtidos no PCC e os valores preditos pela Equação 4.4, pode-se concluir que a equação empírica obtida representa bem a região experimental do PCC, representada na Figura 4.3, já que ele é um planejamento estrela. O mesmo ocorre com a região representada por I, que é a região correspondente à reação 19 (de T igual a α (320 °C), τ igual a α (39 min) e RM igual a 0 (30:1)).

Figura 4.3- Representação esquemática da região experimental do PCC, para $\alpha=1,414$

Não se pode afirmar, contudo, que para a razão molar álcool:óleo igual a $-\alpha$ (região representada por II), a equação empírica ainda seja adequada para prever os resultados experimentais. Para avaliar esse fato, uma nova reação foi realizada. Suas condições e resultado são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Resultado obtido para a reação a 320°C, 39 min e razão álcool:óleo 9:1, para $\alpha=1,414$ e pressão de 200 bar

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas			Resposta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura(°C)	Tempo de residência(min)	Razão molar álcool:óleo	
20	α	α	$-\alpha$	320	39	9	52,1 ± 1,6

*Experimento realizado em triplicata

O teor em ésteres previsto pela equação empírica é de 72,49%, o que mostra que, nesta região experimental, a Equação 4.4 não representa bem os dados, além de ter sido obtido um valor muito baixo de rendimento em ésteres. Essa região mostrou-se pouco interessante para ser estudada. Mesmo que a razão molar álcool:óleo apresente um efeito negativo nos rendimentos em ésteres, provavelmente, razões molares álcool:óleo muito baixas prejudicam a conversão em ésteres, pois existe um valor mínimo de álcool necessário para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação de produtos, e também para aumentar o contato entre os reagentes.

Baseando-se nesses testes preliminares, pôde-se definir as novas regiões experimentais das variáveis independentes para o novo planejamento experimental. Assim, avaliou-se a temperatura do sistema de 320 °C, pois representa o limite extremo do PCC, que mostrou ser uma temperatura com maiores teores em ésteres até 340 °C, já que temperaturas maiores que esta podem ocasionar a decomposição dos produtos, constatada em testes preliminares. Para o tempo de residência, também optou-se por avaliar o extremo utilizado no PCC (39 minutos), que apresentou maiores rendimentos em ésteres, até um tempo de reação de 50 minutos. Por fim, avaliou-se a razão molar álcool:óleo na faixa de 15:1 a 30:1, condição considerada adequada, conforme resultados anteriores.

O planejamento fatorial a dois níveis foi realizado com as faixas experimentais apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Faixa experimental das variáveis independentes para o Planejamento Fatorial 2³ realizado

Variável	Faixa Estudada
Temperatura (T) em °C	320 a 340 °C
Tempo de residência (τ) em min	39 a 50 min
Razão molar álcool:óleo (RM)	15:1 a 30:1

A Tabela 4.9, a seguir, apresenta os resultados obtidos para o planejamento fatorial a dois níveis realizado.

Tabela 4.9- Resultados obtidos para Planejamento Fatorial 2³

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas			Resposta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo	
21	-1	-1	-1	320	39	15	61,1 ± 0,3
22	1	-1	-1	340	39	15	57,7 ± 0,3
23	-1	1	-1	320	50	15	62,5 ± 1,0
24	1	1	-1	340	50	15	58,3 ± 1,4
25	-1	-1	1	320	39	30	57,7 ± 1,5
26	1	-1	1	340	39	30	61,5 ± 1,5
27	-1	1	1	320	50	30	60,8 ± 1,2
28	1	1	1	340	50	30	62,0 ± 1,1

*Experimentos realizados em triplicata

Ao analisar os resultados obtidos na Tabela 4.9, observa-se que todos os experimentos obtiveram rendimentos em ésteres maiores do que a maior rendimento obtido no PCC (55,3%), variando de 57,7 a 62,5%, o que comprova que a metodologia utilizada para definição das novas faixas das variáveis estudadas foi adequada.

A partir dos resultados obtidos para os dois planejamentos realizados, nota-se que a condição reacional que apresentou melhores resultados foi a 320 °C, 50 minutos e razão álcool:óleo 15:1 (experimento 23), com 62,5% de rendimentos em ésteres. Entretanto, é possível notar que dois outros experimentos obtiveram também rendimentos muito próximos: a 340 °C, 50 minutos e razão álcool:óleo 30:1, com teor em ésteres de 62,0% (experimento 28) e a 340 °C, 39 minutos e razão álcool:óleo 30:1, com teor em ésteres de 61,5% (experimento 26). Observa-se, ainda que os quatro primeiros experimentos (21 a 24) mostram uma tendência de comportamento diferente, se comparados aos quatro últimos experimentos (25 a 28). Nos quatro primeiros, um acréscimo da temperatura, mantendo as demais variáveis constantes, provoca em decréscimo no rendimento em ésteres, ao passo que, nos quatro últimos, um acréscimo na temperatura provoca um aumento no teor em ésteres. Essa variação nas tendências apresentadas, juntamente com o fato de os teores em ésteres terem sido muito próximos em condições reacionais diferentes, indica que, possivelmente, existe um ponto ótimo dentro desta região (entre 320 e 340 °C, 39 a 50 minutos de reação e razão molar álcool:óleo entre 15:1 a 30:1), além de também indicar que o processo de decomposição dos ésteres, muito provavelmente, se mostra mais relevante para reações com menores razões molares álcool:óleo.

4.2.3. ANÁLISE GLOBAL

Para realizar uma análise global do sistema e definir a condição reacional ótima de temperatura, tempo de residência e razão molar álcool:óleo, o Planejamento Composto Central e o Fatorial 2³ foram agrupados. As variáveis e suas codificações, bem como os resultados, são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10- Resultados para experimentos agrupados

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas			Resposta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo	
1	-1	-1	-1	260	15	15	8,6 ± 0,4
2	1	-1	-1	310	15	15	39,8 ± 0,6
3	-1	1	-1	260	35	15	21,3 ± 0,4
4	1	1	-1	310	35	15	55,3 ± 0,6
5	-1	-1	1	260	15	45	3,6 ± 0,1
6	1	-1	1	310	15	45	20,5 ± 0,5
7	-1	1	1	260	35	45	10,6 ± 0,4
8	1	1	1	310	35	45	42,5 ± 1,1
9	-1,414	0	0	250	25	30	7,1 ± 0,1
10	1,414	0	0	320	25	30	48,1 ± 0,1
11	0	-1,414	0	285	11	30	15,3 ± 0,7
12	0	1,414	0	285	39	30	35,0 ± 0,8
13	0	0	-1,414	285	25	9	32,6 ± 1,9
14	0	0	1,414	285	25	51	17,1 ± 1,0
15	0	0	0	285	25	30	26,7 ± 0,4
16	0	0	0	285	25	30	25,8 ± 0,3
17	0	0	0	285	25	30	26,0 ± 0,3
18	0	0	0	285	25	30	26,4 ± 0,5
21	1,414	1,414	-1	320	39	15	61,1 ± 0,3
22	2,2	1,414	-1	340	39	15	57,7 ± 0,3
23	1,414	2,5	-1	320	50	15	62,5 ± 1,0
24	2,2	2,5	-1	340	50	15	58,3 ± 1,4
25	1,414	1,414	0	320	39	30	57,7 ± 1,5
26	2,2	1,414	0	340	39	30	61,5 ± 1,5
27	1,414	2,5	0	320	50	30	60,8 ± 1,2
28	2,2	2,5	0	340	50	30	62,0 ± 1,1

*Experimentos realizados em triplicata

Para esta análise global, novamente foi realizada uma regressão múltipla (utilizando o software *STATISTICA*), que resultou em uma equação que correlaciona a variável resposta do processo com as variáveis independentes estudadas, suas interações e os termos quadráticos, agora em uma faixa mais ampla do que a anterior. A equação empírica obtida, que representa a variação do teor em ésteres (TE) na reação de transesterificação não catalítica em função das variáveis independentes estudadas, para os experimentos agrupados, é dada pela Equação 4.5:

$$TE(%) = 27,00 + 14,09X_1 + 6,75X_2 - 5,49X_3 + 1,67X_2X_3 - 2,05X_1X_2 \quad (4.5)$$

A Equação 4.5 apresentou o quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) igual a 0,96, indicando que 96% da variabilidade dos dados obtidos são explicados por esta equação. Com esse valor, e considerando que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos, constata-se que o modelo é estatisticamente adequado.

Da mesma forma que a equação empírica obtida para o primeiro planejamento (PCC), as três variáveis independentes continuaram mostrando-se significativas e com as mesmas tendências: a temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2) mostram-se significativamente positivos (assim, seu aumento contribui para um aumento no teor em ésteres), ao passo que a variável razão molar álcool:óleo se mostra significativamente negativa, comprovando que esta variável afeta de modo negativo a resposta do sistema. A variável temperatura continua sendo a mais significativa, uma vez que possui o maior valor do coeficiente (14,09), seguida da variável tempo de residência (6,75) e razão molar álcool:óleo (-5,49). Observa-se, entretanto, que diferente da anterior (Equação 4.4), essa nova equação, obtida para uma faixa mais ampla, apresenta um termo quadrático de temperatura, indicando um comportamento não linear. Isto se deve à diminuição do efeito de temperatura em níveis mais altos da mesma, o que indica o início de um processo de degradação.

Observa-se também que a interação entre as variáveis tempo de residência (X_2) e razão álcool:óleo (X_3) foi a única interação que se mostrou significativa. Esta interação entre tempo de residência e razão molar álcool:óleo também foi obtida por Gui *et al.* (2009), ao fazer a regressão múltipla de dados experimentais de um PCC. Os autores afirmaram que o efeito do tempo de residência é mais proeminente para maiores razões molares álcool:óleo. Para a razão de 40:1, por exemplo, o rendimento em ésteres aumenta rapidamente para longos tempos de reação, contudo, este aumento do teor em ésteres com o tempo de reação é mais lento para a razão molar de 16:1. Esses resultados mostram que a taxa de reação aumenta mais rapidamente para maiores razões molares, uma vez que o excesso de etanol deslocará a reação de transesterificação no sentido dos produtos, resultando em maiores rendimentos de triglicerídeos em ésteres etílicos.

A partir do modelo empírico obtido com a regressão múltipla dos parâmetros relacionados às variáveis, construíram-se superfícies de resposta para a observação do comportamento do teor em ésteres etílicos em função das variáveis significativas. As superfícies de respostas estão apresentadas nas Figuras 4.4 e 4.5.

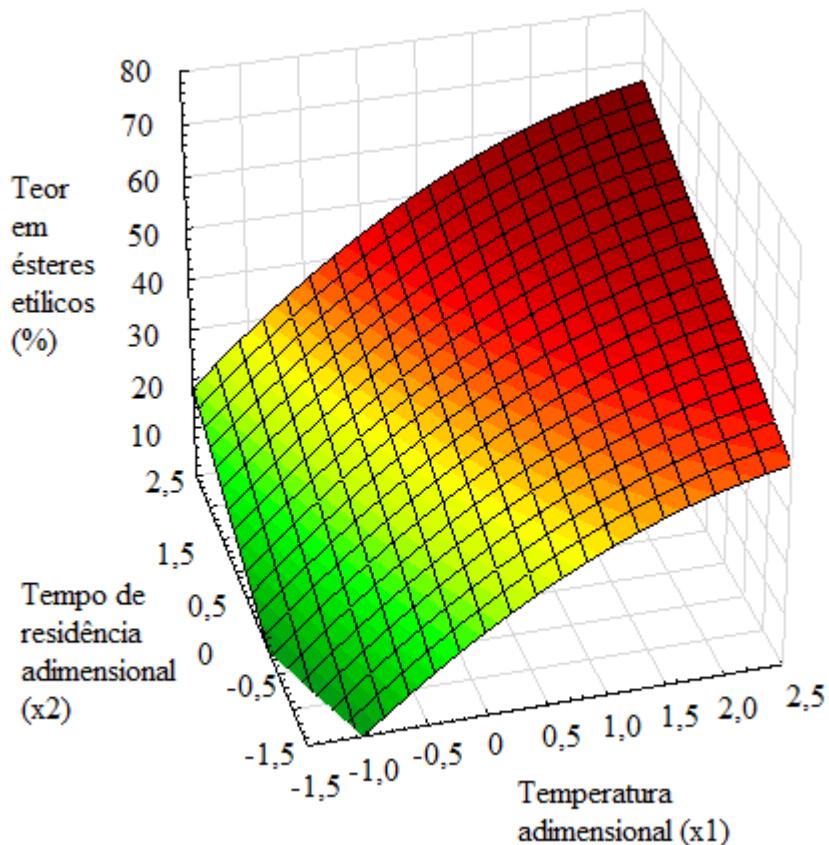


Figura 4.4- Superfície de resposta para o teor em ésteres produzido na reação de transesterificação não catalítica em função da temperatura reacional (X_1) e do tempo de residência (X_2) para uma razão molar álcool:óleo no nível central (30:1)

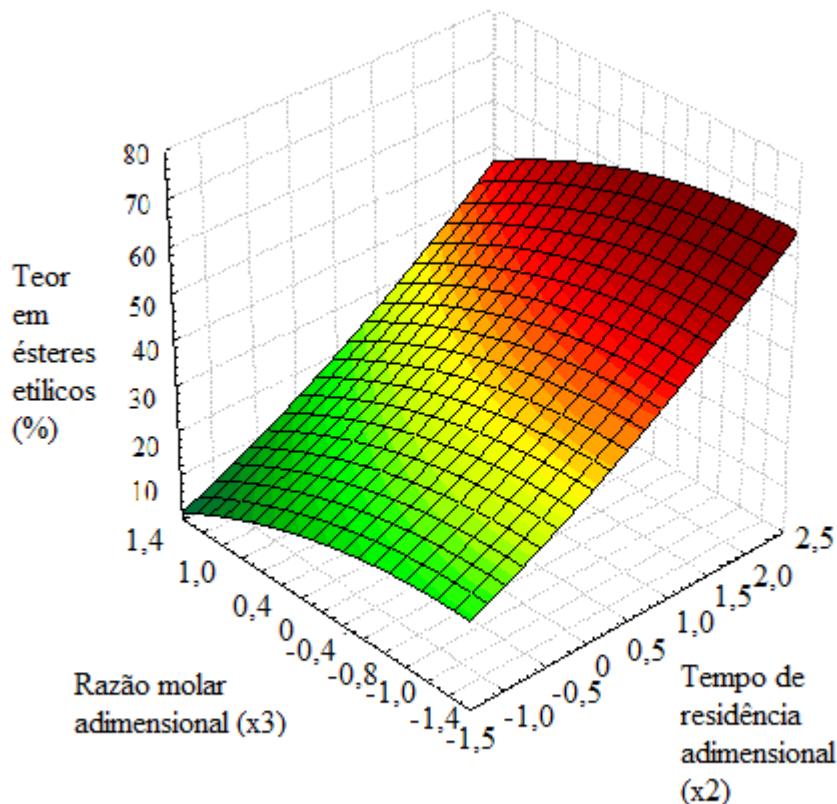


Figura 4.5- Superfície de resposta para o teor em ésteres produzido na reação de transesterificação não catalítica em função do tempo de residência (X₂) e razão molar álcool:óleo (X₃) para uma temperatura no nível central (285 °C).

Ao analisar as superfícies de resposta representadas nas Figuras 4.4 e 4.5, verifica-se que as superfícies para os planejamentos agrupados assumiram um perfil mais abaulado, devido à não linearidade nesta faixa mais ampla. Com essa tendência, verifica-se que os teores em ésteres muito provavelmente vão começar a diminuir para maiores temperaturas e maiores tempos de residência, devido ao processo de degradação. Faz-se necessária uma exploração maior dessa região de decréscimo, com um maior número de experimentos, para que a otimização das condições reacionais possa, então, ser efetuada e encontrar o rendimento máximo em ésteres para o óleo de soja degomado utilizado.

Valores de teores em ésteres relativamente próximos foram encontrados na literatura para o óleo de soja degomado, como no trabalho de Vieitez *et al.* (2010a), que encontraram aproximadamente 55% de rendimento em ésteres.

É importante salientar que, se comparado com o óleo de soja refinado, o óleo de soja degomado apresenta rendimentos em ésteres mais baixos. Este fato pode ser explicado pela presença de compostos menores na composição do óleo de soja degomado, que não estão presentes no óleo refinado (Vieitez *et al.*, 2010a). Considerando os resultados obtidos nas análises do óleo degomado utilizado, muito provavelmente esses valores de rendimentos mais baixos se devem ao alto conteúdo de fósforo (77 ppm). Segundo Van Gerpen e Dvorak (2002), um conteúdo de fósforo de 50 ppm é o limite máximo antes de perceptíveis perdas de rendimentos na transesterificação utilizando óleo de soja. Na presença de fósforo, ocorre uma dificuldade adicional em separar a glicerina dos ésteres (VAN GERPEN, 2005), pois fosfatídeos (e compostos semelhantes que não contêm fosfatos) são conhecidos pelas suas propriedades emulsionantes e de alta viscosidade. Assim, altos níveis de agentes emulsionantes, quando presentes durante a reação de transesterificação, podem causar uma separação deficiente dos ésteres e glicerol e prejudicar a reação (B100RESEARCH, 2014).

Ainda com valores de rendimento mais baixos, este óleo mostra ser uma alternativa promissora para síntese de biodiesel em condições supercríticas, uma vez que o preço de produção deste biocombustível é altamente dependente do valor da matéria-prima utilizada, e o óleo de soja degomado, por ser um óleo parcialmente processado, apresenta baixo custo, além de ser não comestível.

4.2.4. AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS

A análise da decomposição dos ésteres produzidos é de grande relevância em processos de síntese de biodiesel com álcool em condições supercríticas. Na literatura, muito se fala a respeito deste processo, que representa uma limitação da rota supercrítica, já que o mesmo é responsável por diminuir os rendimentos em ésteres obtidos (IMAHARA *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2007; VIEITEZ *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2008, VIEITEZ *et al.*, 2010).

As análises foram realizadas para os três experimentos que mostraram os melhores rendimentos, conforme a Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Dados de decomposição para experimentos com maiores rendimentos obtidos no trabalho

Experimento	Variáveis Não Codificadas			Resposta
	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Razão molar álcool:óleo	
23	320	50	15	6,3
26	340	39	30	6,6
28	340	50	30	5,82

Com os resultados da Tabela 4.11, observa-se que a percentagem de decomposição é baixa para os todos os experimentos apresentados, comparando-se com dados de Vieitez *et al.* (2008), até mesmo para aqueles realizados na temperatura mais alta (340 °C). É possível concluir, portanto, que nas faixas experimentais estudadas, o processo de decomposição ainda não se tornou relevante, o que mostra que, provavelmente, o rendimento ótimo está entre 320 a 340 °C, tempo de reação de 39 a 50 minutos e razão molar álcool:óleo de 15:1 a 30:1. Como já mencionado, faz-se necessário uma exploração maior da região de decréscimo do teor em ésteres, em maiores temperaturas e tempos de residência, onde a decomposição será mais acentuada, para que a otimização das condições reacionais possa então ser efetuada.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

5.1. PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no trabalho, pode-se concluir que:

- O Planejamento de Experimentos mostrou-se uma ferramenta de grande importância para o estudo da síntese de biodiesel em álcool supercrítico, pois leva em consideração não somente o efeito das variáveis individualmente, mas também de suas interações.
- As variáveis definidas para a reação de transesterificação em álcool supercrítico: temperatura, tempo de residência e razão molar álcool:óleo são muito significativas sobre o rendimento em ésteres. Entretanto, elas não devem ser avaliadas separadamente, pois existem algumas interações entre elas que também afetam significativamente a variável resposta.
- As variáveis: temperatura e tempo de residência mostraram ser significativamente positivas nos valores de rendimento em ésteres obtidos, nas faixas estudadas. Entretanto, observou-se que existe um limite de temperatura e tempo de residência que, se ultrapassado, provocará uma diminuição no teor em ésteres, já que o produto da reação começará a sofrer os efeitos da decomposição.
- A variável razão molar álcool:óleo mostrou ser significativamente negativa sobre os valores de rendimento em ésteres obtidos, nas faixas estudadas. Entretanto, os resultados mostraram que existe uma quantidade mínima de álcool necessária para aumentar o contato entre os reagentes, além de deslocar o equilíbrio da reação para o sentido dos produtos.
- No Planejamento Composto Central (PCC), o maior rendimento em ésteres etílicos obtido foi de 55,3%.

- No Planejamento Fatorial 2^3 , o maior rendimento em ésteres etílicos obtido foi de 62,5%. As tendências opostas encontradas no Planejamento Fatorial 2^3 comprovam que o ponto ótimo se encontra na região experimental estudada neste planejamento.
- Se comparado com o óleo de soja refinado, o óleo de soja degomado apresenta rendimentos em ésteres mais baixos, devido a presença de compostos como pigmentos, antioxidantes, fosfolipídios, entre outros, e devido à sua composição em termos de ácidos graxos, que é majoritariamente definida por ácidos graxos insaturados. Ainda assim, este óleo mostra ser uma alternativa muito promissora para síntese de biodiesel em condições supercríticas, uma vez que apresenta baixo custo, além de ser não comestível.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uma exploração mais aprofundada da região de decréscimo do rendimento em ésteres, com um maior número de experimentos. Desta forma, será possível fazer uma otimização dos dados experimentais e calcular as condições ótimas reacionais, que resultarão em um teor em ésteres máximo.
- Efeito da presença de água na mistura reacional, pois a adição de água pode favorecer os rendimentos em ésteres e álcoois hidratados poderão ser utilizados, o que representa uma diminuição no custo da matéria-prima.
- O efeito de um cossolvente na mistura reacional, pois a utilização de cossolventes permite o uso de condições mais brandas de temperatura e pressão.

CAPÍTULO 6 **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AIMARETTI, N., MANUALE, D. L., MAZZIERI, V. M., VERA, C. R., YORI, J. **Batch Study of Glycerol Decomposition in One-Stage Supercritical Production of Biodiesel.** *Energy and Fuels*, v. 23, p. 1076–1080, 2009.

ANP, **Boletim Mensal Do Biodiesel**, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Junho, 2013.

B100RESEARCH, disponível em (<http://b100research.com/resources/fat-oil-grease-industry/phosphate>), acessado no dia 06/02/2014.

BERTOLDI, C., DA SILVA, C., BERNARDON, J. P., CORAZZA, M. L., FILHO, L. C., OLIVEIRA, J. V., CORAZZA, F. C. **Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Co-solvent.** *Energy & Fuels*, v. 23(10), p. 5165–5172, 2009.

CAO W., HAN H. e ZHANG J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent.** *Fuel*, v. 40, p. 347-351, 2005.

CHEMICAL BOOK, disponível em (<http://www.chemicalbook.com/>). Acessado no dia 13/01/2014.

COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL G.F., RAMOS L.P. **Produção De Biocombustível Alternativo Ao Óleo Diesel Através Da Transesterificação De Óleo De Soja Usado Em Frituras.** *Química Nova*, 23(4), 531–537, 2000.

DASARI, M.A., KIATSIMKUL, P.P, SUTTERLIN, W.R., SUPPES, G.J. **Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol.** *Applied Catalysis A: Genetal*, v. 281, p. 225-331, 2005.

DELATORRE, A. B, RODRIGUES P. M., AGUIAR C. J., ANDRADE V. V. V., AREDES A., PEREZ V.H. **Produção de Biodiesel: Considerações Sobre As Diferentes Matérias-Primas E Rotas Tecnológicas De Processos.** *Perspectivas online*, v. 1(1), p. 21-47, 2011.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel Production From Vegetable Oils Via Catalytic And Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide.** *Energy Conversion and Management*, v. 48(3), p. 937–941, 2007.

DESTEFANI, T.C. **Redução de Atrito no Escoamento de Óleo Diesel.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo)- Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

D'IPPOLITO, S. A., YORI, J. C., ITURRIA, M. E., PIECK, C. L., VERA, C. R. **Analysis of a Two-Step, Noncatalytic, Supercritical Biodiesel Production Process with Heat Recovery.** *Energy & Fuels*, v. 21(1), p. 339–346, 2007.

DONÁ, G., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C., CASTILHOS F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor, *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 605-610, 2010.

FALCÃO, P.W.C. **Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico.** 2011. 315 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

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.** *Química Nova*, v. 28(1), p. 19–23, 2005.

FOX, M., AUSTIC, G. **Small scale degumming techniques for oil entering the biodiesel market.** Piedmont Biofuels LLC.

FRANÇA, B.B. **Equilíbrio Líquido-Líquido De Sistemas Contendo Biodiesel De Mamona + Glicerina + Álcool.** 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química)- COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GELLER, D.P., GOODRUM, J.W. **Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity,** *Fuel*, v. 83(18), p. 2351-2356, 2004.

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(2), p. 286–292, 2009

HAN, H., CAO, W., ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent.** *Process Biochemistry*, v. 40(9), p. 3148–3151, 2005.

HE, H., WANG, T., ZHU, S. **Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process.** *Fuel*, v. 86(3), p. 442–447, 2007.

HEGEL, P., ANDREATTA, A., PEREDA, S., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E. A. (2008). **High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 266(1-2), p. 31–37, 2008.

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S., SAKA, S. **Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol.** *Fuel*, v. 87(1), p. 1–6, 2008.

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

KISS, A.A., OMOTA, F., DIMIAN, A.C.. **The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation.** *Topics in Catalysis*, v. 40(1-4), p. 141-150, 2006.

KONDILI, E.M., KALDELLIS, J.K. **Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11(9), pp. 2137-2151, 2007..

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

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

KUSDIANA, D., SAKA, S. **Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment**. *Bioresource Technology*, v. 91(3), p. 289–295, 2004.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A.; **Álcool Carburante: Uma Estratégia Brasileira**, Editora da UFPR: Curitiba, 2002.

MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. **Synthesis of biodiesel in supercritical fluids**. *Fuel*, v. 83(14-15), p. 2029–2033, 2004.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras**. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 17, p. 28-31, 2001.

OOI, T. L.; YONG, K. C.; HAZIMAH, A. H.; DZULKEFLY, K.; WAN-YUNUS, W. M. Z.; **Glycerol Residue - A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids**. *Journal of Oleo Science*, v. 53, p. 29-33, 2004.

POUSA, G.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z. **History and policy of biodiesel in Brazil**. *Energy Policy*, v. 35(11), p. 5393-5398, 2007.

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(17-18), p. 2650–2659, 2007.

SAKA, S., KUSDIANA, D. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol**. *Fuel*, v. 80(2), p. 225–231, 2001.

SANTANA, A., MAÇAIRA, J., LARRAYOZ, M. A. **Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical ethanol/carbon dioxide mixtures**. *Fuel Processing Technology*, v. 96, p. 214–219, 2012.

SARIN, R., SHARMA, M., SINHARAY, S., MALHOTRA, R.K. **Jatropha- Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia**. *Fuel*, v. 86(11), p. 1365-1371, 2007.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A., ROVANI, S., CORAZZA, F. C., CORAZZA, M. L., DARIVA, C., OLIVEIRA, J. V. **Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46(16), p. 5304–5309, 2007.

SILVA, C., DE CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., CARDOZO-FILHO, L. **Continuous Production Of Soybean Biodiesel With Compressed Ethanol In A Microtube Reactor.** *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1274-1281, 2010.

SILVA, C., BORGES, G., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., & CARDOZO-FILHO, L. **Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil at supercritical conditions.** *Acta Scientiarum. Technology*, v. 34(2), p. 185–192, 2012.

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

TAN, K. T., LEE, K. T., & MOHAMED, A. R. **Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 53(1-3), p. 88–91, 2010a.

TAN, K. T., GUI, M. M., LEE, K. T., & MOHAMED, A. R. **An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 53(1-3), p. 82–87, 2010b.

VALLE, P., VELEZ, A., HEGEL, P., MABE, G., & BRIGNOLE, E. A. **Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 54(1), p. 61–70, 2010.

VAN GERPEN, J. H., DVORAK, B. **The effect of phosphorus level on the total glycerol and reaction yield of biodiesel,** *Bioenergy 2002*, The 10th Biennial Bioenergy Conference, Boise, ID, Sept. 22–26, 2002.

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

VARMA, M. N., DESHPANDE, P. A., MADRAS, G. **Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide.** *Fuel*, v. 89(7), p. 1641–1646, 2010.

VARMA, M. N., MADRAS, G. **Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46(1), p. 1–6, 2007.

VENDRAMIN E.J., LUDERS R., LENZI M.K. **Modelagem E Simulação Da Produção De Biodiesel Usando Diferentes Óleos Vegetais.** In: Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás, 5, 2009, Fortaleza-CE. Anais do 5º PDPETRO. Fortaleza, 2009.

VIEITEZ, I., SILVA, C., BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. **Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol-Water Mixtures,** *Energy and Fuels*, v.12, p. 2805–2809, 2008.

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

VIEITEZ, I., DA SILVA, C., ALCKMIN, I., DE CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. **Stability Of Ethyl Esters From Soybean Oil Exposed to high temperatures in supercritical ethanol**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 56(3), p. 265–270, 2010b.

VIEITEZ, I., PARDO, M. J., DA SILVA, C., BERTOLDI, C., DE 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(3), p. 271–276, 2011.

WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. **Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**. *Bioresource Technology*, v. 91(3), p. 283–287, 2004.

YIN, J.-Z., XIAO, M., SONG, J.-B. **Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent**. *Energy Conversion and Management*, v. 49(5), p. 908–912, 2008.

ZHANG, Y. BOEHMAN, A.L. **Impact of Biodiesel on NOx Emissions in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine**. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2003-2012, 2007.