



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Simone Belorte de Andrade

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO
ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL SUPERCRÍTICO EM
LEITO ESTRUTURADO**

Maringá – Pr – Brasil

Fevereiro de 2012.

SIMONE BELORTE DE ANDRADE

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO
ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL SUPERCRÍTICO EM
LEITO ESTRUTURADO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos, para obtenção do título de Mestre.

Orientadores: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Prof^a. Dra. Camila da Silva

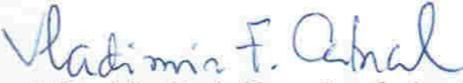
Maringá – Pr – Brasil

Fevereiro de 2012.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Simone Belorte de Andrade perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 09 de fevereiro de 2012.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
Presidente


Profª Drª Camila da Silva
Coorientadora


Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye
Membro


Profª Drª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

A531p Andrade, Simone Belorte de
Produção contínua de ésteres etílicos a partir do
óleo de soja utilizando etanol supercrítico em leito
estruturado / Simone Belorte de Andrade. -- Maringá,
2012.

80 f. : il, color., fotos, figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.

Co-orientadoras: Profª Drª Camila da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Tecnológicas,
Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Leito estruturado. 3. Processo
contínuo. 4. Processo não catalítico. I. Cardozo
Filho, Lúcio, orient. II. Silva, Camila da, co-
orientadora. III. Universidade Estadual de Maringá,
Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed.665.3

AHS-000900

Aos meus amados pais

Carlos Roberto Francisco de Andrade

e

Ivete Belorte de Andrade

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado, me orientando e tornando todos os meus sonhos reais, e por ter permitido conhecer e estar ao lado de pessoas extraordinárias.

Aos meus amados pais Carlos Roberto Francisco de Andrade e Ivete Belorte de Andrade, obrigado pelo amor, carinho e apoio nos momentos difíceis e não ter me permitido desistir diante das dificuldades que surgiram. A vocês, meu eterno amor e gratidão.

À Sabrina Belorte de Andrade e Samara Belorte de Andrade, minhas irmãs, amigas, companheiras e ouvintes de todas as horas. Obrigada por sempre estarem ao meu lado e pelo incentivo que me ajudou a chegar até aqui.

Ao meu cunhado Tarcísio Roberto Sabion, pela amizade e carinho.

Ao Professor Lúcio Cardozo Filho, meu orientador. Obrigada pela orientação, confiança, paciência, dedicação e, acima de tudo, pela amizade.

À Professora Camila da Silva, a minha gratidão. Obrigada pela confiança e pela orientação, as quais foram essenciais para realização desse trabalho.

Aos meus amigos de trabalho Vitor Augusto dos Santos Garcia, Ana Carolina Abdala, Renata Menoci, Leandro Pinto e a todos integrantes do laboratório de pesquisa. O meu muito obrigado pelas palavras amigas, pela ajuda e motivação que foram importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pastores Aparecido, Neucil, Edvaldo, Vera, e amigos da Igreja do Evangelho Quadrangular, obrigada pelas orações, apoio, e por sempre estarem ao meu lado. Amo vocês.

Aos meus amigos Filipe, Daniela, Kéren, Paula, Elisângela e Giovanna, obrigada pela amizade, dedicação, pelas conversas e momentos que passamos juntos.

Aos colegas do curso de mestrado, Lucila, Neto, Flávio, Carole, Rodrigo e Renan, obrigada pela amizade, incentivo e ajuda.

À UNIT (Universidade Tiradentes) de Aracajú por ter me recebido, obrigada a todos que contribuíram de alguma forma com meu trabalho durante o período passado na universidade. Gostaria de agradecer principalmente ao Anderson pela amizade, paciência e pelo carinho durante os meses que passei em Aracajú

O meu muito obrigado ao Donizete e Fernando, pela ajuda com o reator, e por todo trabalho, auxílio e confiança. A ajuda de vocês foi essencial para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ), ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ), obrigada pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o queríamos ser, mas graças a Deus não somos o que éramos."

Martin Luther King

ANDRADE, SIMONE BELORTE. Produção Contínua de Ésteres Etílicos a partir do Óleo de Soja Utilizando Etanol Supercrítico em Leito Estruturado. Maringá, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi investigar a produção de ésteres etílicos de óleo de soja por transesterificação em condições supercríticas. Para alcançar o objetivo proposto, foram avaliadas as variáveis de processo (temperatura, pressão, razão molar e tempo de reação) e o efeito da presença de água no meio reacional em relação ao rendimento em ésteres para reações conduzidas em reator com leito estruturado com pérolas de vidro. O efeito da temperatura na faixa de 250 a 325 °C, da pressão de 100 a 200 bar, da razão molar óleo: etanol de 1:10 a 1:40, do tempo de reação de 21 a 52 minutos e da adição de 5 ou 10% de água à massa de álcool utilizada na mistura reacional foram avaliados. A nova configuração do reator, leito estruturado com pérolas de vidro, se mostrou favorável para a produção de ésteres etílicos. A configuração proposta resultou em uma melhora na transferência de massa entre as fases da mistura reacional favorecendo a conversão em ésteres. Os resultados obtidos demonstram que o aumento da temperatura, da pressão, da razão molar óleo:etanol, do tempo de reação e da adição de água ao meio reacional, também, favorecem a conversão em ésteres. O maior rendimento encontrado (90,46%) foi na condição de 325 °C, 200 bar, 1:40 razão molar de óleo: etanol, 10% de água e 52 minutos de reação.

Palavras-chave: Biodiesel; Leito Estruturado, Processo Contínuo, Não Catalítico

ANDRADE, SIMONE BELORTE. Continuous Production of Ethyl Esters from Soybean Oil Using Supercritical Ethanol Packed bed. Universidade Estadual de Maringá, February 2012.

ABSTRACT

This study aimed to investigate the production of ethyl esters of soybean oil by transesterification in supercritical conditions. In order to achieve our goal, we evaluated the process variables (temperature, pressure, molar ratio of oil ethanol and reaction time) and the effect of the presence of water in reaction regarded to yield esters for reactions conducted in structured bed reactor with glass beads. The effect of temperature in the range of 250-325 °C, pressure of 100-200 bar, the molar ratio of oil: ethanol 1:10 to 1:40, the reaction time of 21-52 minutes and the addition of 5 and 10% mass of water to alcohol used in the reaction mixture were evaluated. The new configuration of the bed structured reactor with glass beads proved to be a favorable one for the production of ethyl esters. The proposed configuration resulted in an improvement in a mass transfer between stages of the reaction mixture which provided the conversion of esters. The results show that increasing the temperature, pressure, the molar ratio of oil: ethanol, reaction time and adding water to the reaction, also promote the conversion of esters. The highest yield found (90.46%) was provided 325 °C, 200 bar, 1:40 molar ratio of oil: ethanol, 10% water and 52 minutes of reaction.

Key words: Biodiesel; Structured bed; Continuous process, Non Catalytic

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Transesterificação Supercrítica e Não-Catalítica de Óleos de Vegetais	19
2.1.1. Reações Bateladas	22
2.1.2. Reações Contínuas	24
2.2. Reações de Duas Etapas	26
2.2.1. Reações em Micro tubos	28
2.3. Leito estruturado	29
2.4. Utilização de co-solventes	31
2.5 Efeito da adição de água ao álcool	33
2.6 Degradação Térmica dos Constituintes do Meio Reacional na Transesterificação Supercrítica de Óleos de Vegetais.	35
2.7. Avaliação Energética	37
2.8. Estado da Arte	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1. Especificações dos Materiais	43
3.3. Aparato experimental	43
3.4. Procedimento experimental	47
3.5. Metodologia para quantificação de ésteres etílicos de ácidos graxos.	48

4. TESTES PRELIMINARES	51
4.1. Calibração dos termopares	51
4.2. Verificação do fluxo mássico da entrada e da saída do reator	52
4.3. Evaporação em estufa	53
4.4. Teste com o reator	53
5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	55
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1. Influência da temperatura	57
6.2. Influência da pressão	60
6.3. Influência da razão molar	62
6.4. Efeito da adição de água ao álcool	66
7. CONCLUSÃO	71
8. SUGESTÕES	72
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Representação do mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando o metanol como reagente. _____ 19
- Figura 3.1.** Unidade experimental para síntese de biodiesel à elevada temperatura em modo contínuo. _____ 43
- Figura 3.2.** Vista geral da unidade experimental de biodiesel em modo contínuo. __ 45
- Figura 3.3.** Vista geral dos reatores utilizados para realização da reação de transesterificação supercrítica. _____ 45
- Figura 4.1** Conversão em ésteres em temperaturas diferentes, pressão de 200 bar, 25 minutos de reação e razão molar óleo: etanol 1:20, utilizando reatores com e sem leito estruturado. _____ 53
- Figura 6.1.** Efeito do tempo de reação e temperaturas sobre a conversão em ésteres da reação à pressão de 200 bar e razão molar óleo: etanol 1:20. ____ 57
- Figura 6.2.** Efeito do tempo de reação e pressão sobre a conversão em ésteres da reação à temperatura de 300 °C e razão molar óleo: etanol 1:20. _____ 60
- Figura 6.3.** Efeito do tempo de reação e pressão sobre a conversão em ésteres à temperatura de 325 °C e razão molar óleo: etanol 1:20. _____ 61
- Figura 6.4.** Efeito do tempo de reação e razão molar óleo: etanol sobre a conversão em ésteres da reação à temperatura de 300 °C e 200 bar de pressão. _____ 63
- Figura 6.5.** Efeito do tempo de reação e razão molar óleo: etanol sobre a conversão em ésteres da reação à temperatura de 325 °C e 200 bar de pressão. _____ 63
- Figura 6.6.** Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sobre a conversão em ésteres da reação à razão molar óleo: etanol 1:20, temperatura de 300 °C e 200 bar de pressão. _____ 66
- Figura 6.7.** Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sobre a conversão em ésteres da reação à razão molar óleo: etanol 1:20, temperatura de 325 °C e 200 bar de pressão. _____ 67
- Figura 6.8.** Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sobre a conversão em ésteres da reação à razão molar óleo: etanol 1:40, temperatura de 300 °C e 200 bar de pressão . _____ 68

Figura 6.9. Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sobre a conversão em ésteres da reação à razão molar óleo:etanol 1:40, temperatura de 325 °C e 200 bar de pressão . _____69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre a transesterificação supercrítica e a convencional. _____	20
Tabela 2.2. Exemplos de estudos de síntese de biodiesel. _____	40
Tabela 3.1. Composição Química em ácidos graxos do óleo de soja (marca Soya) utilizado como substrato _____	48
Tabela 4.1. Confirmação das temperaturas informadas pelos indicadores de temperatura com a utilização de uma temperatura de referência. _____	50
Tabela 4.2. Fluxo mássico entre a entrada e saída do reator. _____	51
Tabela 4.3. Tempo médio necessário para evaporação do etanol em estufa. ____	52
Tabela 5.1. Condições experimentais das variáveis investigadas. _____	54

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, fala-se muito a respeito do esgotamento das reservas de petróleo e os impactos ambientais que seu processamento provoca. Com isso, é crescente o interesse em desenvolver novas tecnologias, que se utilizem de fontes alternativas de energias.

O biodiesel é um combustível não derivado do petróleo, que possui combustão mais limpa e é obtido a partir de matérias-primas renováveis (óleos vegetais ou gordura animal). É, também, composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, conforme a especificação contida na Resolução ANP 07 (Agência Nacional do Petróleo, 2008). Geralmente, obtém-se o biodiesel por meio de uma reação química cujos produtos são um éster (o biodiesel) e glicerol. Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, o que possibilita a utilização destes em motores de ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas (HAAS *et al.*, 2006).

Por ser biodegradável, não tóxico e por poder substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo, o biodiesel pode ser considerado, não apenas como uma alternativa econômica, mas como um combustível ecológico, possuindo aspectos sociais e ambientais bastante favoráveis. Sendo assim, há um aumento significativo no interesse em desenvolver novas tecnologias para produção deste biocombustível.

Dentre os processos para a produção de biodiesel, o mais comum é a reação de transesterificação empregando catalisadores homogêneos com caráter básico. Porém, a transesterificação não catalítica de óleo vegetal com álcool em condições supercríticas tem sido investigada com o intuito de melhorar a qualidade do combustível formado (DEMIRBAS, 2006; HE *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; HAWASH *et al.*, 2009; VIEITEZ *et al.*, 2011a).

As reações com solventes pressurizados favorecem a solubilidade entre as fases heterogêneas (FANG *et al.*, 2007; HEGEL *et al.*, 2007), proporcionando maiores taxas de reação, simplificando a separação e a purificação dos produtos formados. Outra vantagem do método é quanto a

tolerância à presença de água e ácidos graxos livres, ampliando assim os tipos de óleos vegetais que podem ser utilizados, diferentemente da técnica convencional utilizando catálise alcalina (HE *et al.*, 2007; KASTEREN *et al.*, 2007; MARCHETTI *et al.*, 2007).

Na literatura, a maioria dos trabalhos relacionados a esta área utiliza reator em batelada para síntese de biodiesel em condições supercríticas. Porém, o desenvolvimento e aprimoramento da técnica em processo contínuo são importantes, uma vez que possibilita um melhor controle das variáveis de processo, garantindo um efetivo controle de qualidade dos produtos gerados (SILVA *et al.*, 2007). Além, é claro, de poder acoplar outras técnicas como: utilização de catalisadores, reaproveitamento do álcool em excesso no processo, utilização de diferentes configurações de reatores (reatores em série, reatores com reciclo e reatores com leito estruturado) visando maiores rendimentos do processo.

Contudo, algumas desvantagens do método supercrítico devem ser levadas em consideração: o método requer elevadas razões molares de álcool em relação ao óleo e são necessárias altas temperaturas e pressões para que o rendimento seja satisfatório (MINAMA E SAKA, 2006; D'IPPOLITO *et al.*, 2007). A utilização de elevadas condições de temperatura na transesterificação supercrítica ocasiona um decréscimo no rendimento da reação em maiores tempos de reação, decréscimo este, ocasionado pela instabilidade térmica dos ésteres formados e reações de degradação dos demais componentes do meio reacional (IMAHARA *et al.*, 2008; AIMARETTI *et al.*, 2009; KASIM *et al.*, 2009).

São apresentados, na literatura, estudos que buscam amenizar as desvantagens do método supercrítico utilizando-se de sistemas de reatores em série, reatores de micro tubo; a reação é realizada em duas etapas, com a adição de co-solventes (MINAMI e SAKA, 2006; D'IPPOLITO *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2010; YIN *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2010). Com o objetivo de facilitar a obtenção de matérias-primas mais baratas, uma das alternativas é adição de água ao meio reacional (KUSIANA e SAKA, 2004; VIEITEZ *et al.*, 2010).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral investigar a produção contínua para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol em condições supercríticas, empregando reator com leito estruturado (visando minimizar as razões molares de óleo em relação ao álcool), altas temperaturas e pressões para obter um rendimento que seja técnica e economicamente satisfatório.

Para alcançar o objetivo proposto, implementou-se o desenvolvimento das seguintes etapas:

- Teste da unidade experimental para produção contínua de biodiesel em alta pressão que possibilite utilizar reator estruturado (recheio de pérolas de vidro);
- Estudo das variáveis do processo de produção de biodiesel etílico de soja em meio pressurizado: efeito da temperatura, efeito da pressão, efeito da razão molar óleo: etanol, e tempo de reação;
- Avaliação do efeito do teor de água no meio reacional;
- Caracterização química do óleo e quantificação em ésteres dos compostos do meio reacional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O número de referências bibliográficas que envolvem processos de produção de biodiesel a partir de matriz vegetal é profícuo. Assim, não é pretensão deste trabalho realizar uma ampla revisão bibliográfica que envolva todos os aspectos de processos de produção de biodiesel utilizando óleos vegetais. A presente pesquisa bibliográfica tem como proposta a busca de trabalhos científicos na literatura aberta, a partir de 2005, que abordam a reação de transesterificação não catalíticas em meio supercrítico.

A revisão bibliográfica será estruturada considerando diferentes modos de operação, destacando o processo em batelada e o processo contínuo, diferentes configurações de reatores, a utilização de co-solvente e a degradação térmica dos constituintes reacionais.

2.1. Transesterificação Supercrítica e Não-Catalítica de Óleos de Vegetais

De um modo geral, a transesterificação consiste em uma reação reversível que ocorre em três etapas (MEHER *et al.*, 2006). A reação é completa quando um mol de triglicerídeo reage com três mols de álcool. Ao final da reação, os produtos gerados serão uma mistura de ésteres de ácidos graxos, álcool, catalisador e uma pequena quantidade de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos (PINTO *et al.*, 2005). Na Figura 2.1 encontra-se uma representação da reação de transesterificação de triglicerídeos em etapas utilizando o metanol como álcool.

A transesterificação pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas, sendo que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados: bases inorgânicas (GEORGOGIANNI *et al.*, 2008), ácidos (LOTERO *et al.*, 2005; ZHENG *et al.*, 2006), catalisadores heterogêneos (CHAI *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008; GEORGOGIANNI *et al.*, 2009), bases orgânicas e enzimas (RAGANATHAN *et al.*, 2008).

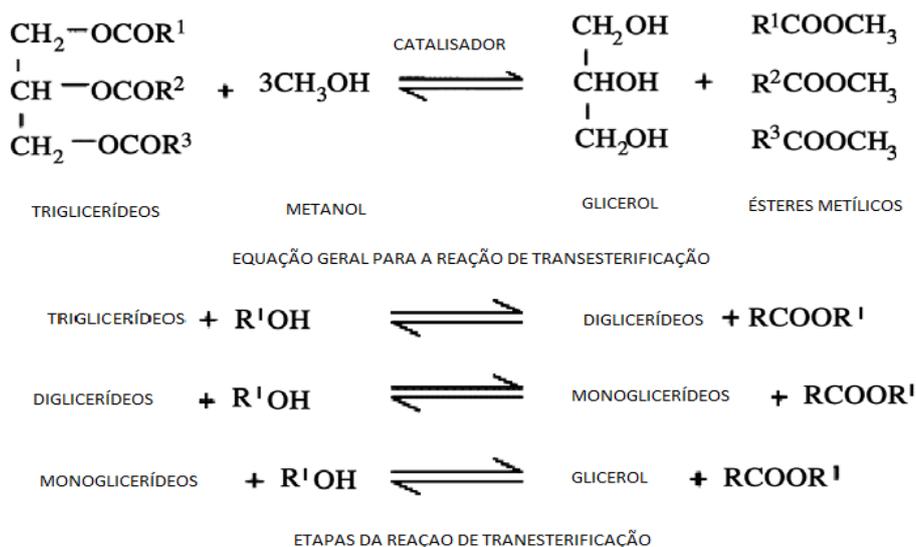


Figura 2.1. Representação do mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando o metanol como reagente (Adaptado de TAPANES *et al.*, 2008).

Para reação de transesterificação conduzida em condições de temperatura e pressão elevadas, o uso de catalisadores pode ser descartado. No caso em que os valores de pressão e temperatura excedem as condições das propriedades críticas do álcool utilizado, diz-se que a reação ocorre em condições do solvente supercrítico, (VALLE *et al.*, 2010).

Há, na literatura (GERPEN, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007), trabalhos indicando que dependendo da metodologia empregada para reação de transesterificação, alguns aspectos podem influenciar significativamente os parâmetros que determinam a reação, podendo citar o tempo de reação, o tipo de catalisador, razão molar, temperatura da reação, presença de ácidos graxos livres, pureza dos reagentes e a presença de água no meio reacional.

As reações conduzidas em meio supercrítico quando comparadas com os métodos convencionais possuem vantagens, tais como:

- i-) tempo de reação mais curto e maiores conversões;
- ii-) não há necessidade de catalisador, favorecendo a purificação do biodiesel;

iii-) a utilização de matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos livres e água não interferem no rendimento da reação.

Cita-se como principais desvantagens da referida técnica a necessidade de empregar altas temperaturas e pressões, que são normalmente superiores a 300 °C e 100 bar (HE *et al.*, 2007).

Na Tabela 2.1 encontra-se um resumo das vantagens e desvantagens da transesterificação em meio supercrítico comparada com a transesterificação convencional (catalisada por base).

Tabela 2.1 Comparação entre a transesterificação supercrítica e a convencional.

Propriedades	Supercrítico	Convencional
Necessidade de catalisador	Não	sim
Tempo de reação	segundos-minutos	minutos–horas
Temperatura (°C)	200-300	50-80
Pressão (bar)	100-200	1
Sensibilidade à ácidos graxos livres	não	sim
Sensibilidade à água	não	sim
Pré-tratamento	não	sim
Remoção de catalisador	não	sim
Remoção de produtos saponificados	não	sim

Fonte: adaptada Kasteren, 2007.

A seguir, serão discutidos os trabalhos disponíveis na literatura aberta em relação aos aspectos de configuração de reatores e avaliação energética do processo de produção de biodiesel via transesterificação. Em uma análise superficial dos trabalhos disponíveis na literatura, envolvendo a transesterificação supercrítica, nota-se que são semelhantes alterando apenas a origem ou o tipo dos óleos empregados, sem contribuir para as soluções necessárias. No entanto, o item de avaliação energética, que aparentemente

seria a maior desvantagem do emprego do processo supercrítico, é desmitificado quando se contabiliza todos os gastos energéticos envolvidos nos processos convencionais (reação e separação) e no processo supercrítico. No presente trabalho, há uma clara busca para minimizar a relação de óleo: álcool e as condições operacionais de temperatura e pressão. Essa busca passa, necessariamente, por tipo e rearranjo de reatores.

2.1.1. Reações Bateladas

Os estudos já realizados utilizam reatores em batelada para conduzir a reação de transesterificação com alcoóis em condições supercríticas.

Song *et al.* (2008) investigaram a produção de biodiesel de óleo de palma bruto em metanol supercrítico em um reator em batelada sem adição de catalisador. Os experimentos foram conduzidos em uma pressão de 400 bar, nas temperaturas de 200 a 400 °C, razão molar de óleo de palma para metanol variando de 1:30 a 1:80, e tempos de reação de 0,5 a 20 minutos. Os autores relatam que a conversão em ésteres aumentou consideravelmente com a temperatura acima do ponto crítico e com o aumento da razão molar de óleo de palma: metanol. Porém, foi observado que em temperaturas acima de 300 °C a conversão em ésteres é afetada pela decomposição térmica dos constituintes do óleo de palma bruto.

Tan *et al.* (2009) realizaram a pesquisa de produção de biodiesel, utilizando óleo de palma em um reator tipo batelada em condições supercríticas. Foi avaliado o efeito da temperatura, do tempo de reação e da razão molar óleo de palma: metanol. Os resultados demonstraram que na condição supercrítica são necessários apenas 20 minutos de reação para obter uma conversão de 70% em ésteres. Comparado aos métodos convencionais que utilizam catalisadores para obter essa mesma conversão, é necessário pelo menos 1 hora de reação. Os autores relatam que além do menor tempo de reação, verificou-se que a separação e a purificação dos produtos foram mais simples.

Meei *et al.* (2009) investigaram a produção de biodiesel a partir do etanol em condições supercríticas e óleo de Palma em reator em batelada. As condições avaliadas foram para faixas de temperatura (300 a 400 °C), de razão molar óleo: etanol (1:5 a 1:50), de tempo de reação (20 a 30 minutos). Obteve-se um rendimento em ésteres de 79,2% na temperatura de 349 °C, razão molar óleo: etanol de 1:33, em um tempo de 30 minutos de reação.

Hawash *et al.* (2009) relataram um rendimento de 100% de biodiesel de pinhão manso, obtido em 4 minutos de reação, usando metanol em condições supercríticas (320 °C, 84 bar), razão molar de óleo: metanol de 1:43, em reator em batelada. Os autores salientam que as separações dos produtos podem ser realizadas de forma eficiente, pois não há utilização de catalisadores.

Mahesh *et al.* (2010) sintetizaram biodiesel via rota não catalítica utilizando álcool em condições supercríticas, e via rota enzimática em dióxido de carbono supercrítico em reator em batelada. Nas condições de 200 bar, razão molar óleo: álcool de 1:40, temperatura de 350 °C, em menos de 45 minutos de reação observou-se uma conversão completa para a síntese em álcool supercrítico. Já na síntese enzimática obteve-se no máximo 70% de conversão, na temperatura de 50 °C, para uma razão de 10mg de enzima em massa de óleo, em 8 horas.

Hee *et al.* (2011) estudaram a transesterificação de gordura animal refinada em metanol supercrítico utilizando uma faixa de temperatura de 320 a 350 °C, razão molar óleo: metanol de 1:30 a 1:60, pressões de 150 a 250 bar, e tempos de reação variando de 5 a 20 minutos. O maior teor de ésteres metílicos foi de 89,9%, na temperatura de 335 °C, razão molar de óleo: metanol de 1:45, pressão de 200 bar, em 15 minutos de reação. Os autores concluem que o resíduo de banha, pode ser utilizado como uma matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel quando utilizado o processo de transesterificação em meio supercrítico, reduzindo assim os gastos com a utilização do óleo vegetal refinado.

Lee *et al.* (2012) analisaram a síntese de biodiesel em reator em batelada a partir de resíduos do óleo de canola, em metanol supercrítico.

Foram utilizadas temperaturas de 240 a 270 °C, tempo de reação de 15 a 45 minutos, razão molar óleo: metanol de 1:1 a 1:2 e pressão de 100 bar. Os autores relatam que o tempo de reação e temperatura são os fatores mais significativos no rendimento. O maior rendimento de biodiesel, 100%, foi alcançado na temperatura de 270 °C, razão molar de 1:2 de óleo: metanol, em 45 minutos de reação. As análises em GC-MS indicaram que o subproduto glicerol reagiu com o metanol, formando éteres metílicos de glicerol.

Como desvantagem do processo em batelada He *et al.* (2007) citaram o longo tempo de reação e a incerteza quanto a qualidade do produtos formados. Contudo, esse processo é muito estudado até hoje, como pode ser visto nos trabalhos encontrados na literatura. Um dos motivos de continuar estudando a produção de biodiesel com reator em batelada é devido à facilidade em analisar os intermediários da reação (mono- e diglicerídeos).

2.1.2. Reações Contínuas

As reações em modo contínuo são estudadas com o propósito de garantir um custo competitivo para o biodiesel (DEMIRBAS, 2006).

Bunyakiat *et al.* (2006) estudaram a produção contínua de biodiesel com metanol em condições supercríticas, avaliando o efeito da razão molar óleo: metanol, pressão, temperatura e tempo de reação. Sendo que a condição mais favorável para o sistema proposto foi na temperatura de 350 °C, pressão de 190 bar, razão molar 1:40 óleo de palma: metanol, obtendo em torno de 95% de conversão em 13 minutos de reação.

He *et al.* (2007) apresentam um estudo sobre a transesterificação contínua e não catalítica de óleo de soja utilizando metanol supercrítico. Foi obtido 77% de conversão a 310 °C e 350 bar utilizando uma razão molar óleo: metanol de 1:40. Os autores apresentaram o estudo do tempo de reação, efeito da razão molar óleo: metanol, temperatura e pressão sobre a conversão da reação, sendo que os mesmos influenciam positivamente o rendimento em ésteres.

Silva *et al.* (2007) estudaram a transesterificação não catalítica de óleo de soja com etanol em condições supercrítica. Para o estudo foi proposto a variação de temperatura (200 a 375 °C), pressão (70 a 200 bar), razão molar óleo: etanol (1:10 a 1:100). Os autores relatam que conversões na ordem de 80% em ésteres etílicos foram alcançadas a 350 °C e 200 bar, utilizando-se razão molar de óleo para etanol de 1:40.

Marulanda *et al.* (2010) investigaram a produção contínua de biodiesel a partir de gordura de frango e metanol em condições supercríticas. As variáveis estudadas foram temperatura (350, 375 e 400 °C), pressão (100, 200 e 300 bar), razão molar óleo: metanol (1:3 até 1:12) e tempos de reação (3 a 10 minutos). Os melhores resultados para a conversão de triglicerídeos foi a 400 °C, 300 bar, razão molar óleo: metanol de 1:9, em 6 minutos de reação.

Choi *et al.* (2011) investigaram a transesterificação em modo contínuo do óleo de palma utilizando metanol em condições supercríticas. Foram estudadas as variáveis: temperatura (270 a 350 °C), pressão (200 a 400 bar), tempo de reação (5 a 25 minutos) e razão molar de óleo: metanol de 1:40. Os autores obtiveram um rendimento de 94,96%, a uma temperatura de 350 °C, pressão de 350 bar, em 20 minutos de reação.

Velez *et al.* (2012) descrevem os resultados sobre a produção contínua em condições supercríticas de ésteres etílicos do óleo de girassol. Os autores estudaram as seguintes variáveis: temperatura (300 a 345 °C), pressão (165 a 200 bar) e razão molar óleo:etanol de 1:40. Em 28 minutos de reação foram obtidos 90% de conversão em ésteres etílicos nas condições de 345 °C, 160 bar e razão molar 1:40. Os autores relatam ainda que na temperatura menor (300 °C) foram necessários 45 minutos para obter a conversão de 90% em ésteres.

O processo em modo contínuo é geralmente preferível industrialmente, uma vez que possibilita melhor controle das variáveis de processo, garantindo um efetivo controle de qualidade dos produtos gerados (SILVA *et al.*, 2007).

2.2. Reações de Duas Etapas

A transesterificação supercrítica pode ser realizada em sistemas alternativos com o objetivo de diminuir custos com matérias-primas e custos operacionais. A proposta de um sistema de reatores em série, utilizando-se de duas etapas reacionais, tem grande destaque, pois pode-se conseguir conversões superiores ao sistema em uma etapa, utilizando-se temperaturas e pressões mais amenas e uma menor quantidade de álcool (MINAMI e SAKA, 2006; CRAWFORD *et al.*, 2007)

Minami e Saka (2006) foram os primeiros autores a sugerir que reações em condições supercríticas fossem realizadas em duas etapas. Na primeira etapa, os óleos vegetais são hidrolisados com água em condições subcríticas, então, glicerol e água são separados dos ácidos graxos em um separador de fase em alta pressão. Na segunda etapa, os ácidos graxos são esterificados com metanol a 280 °C e 200 bar para a produção de biodiesel.

D'Ippolito *et al.* (2007) sugeriram utilizar dois reatores com remoção intermediária do glicerol para diminuir os parâmetros da reação em condições supercríticas. Simulação em computador mostra que usando essa técnica, a razão molar óleo: metanol e a pressão podem ser reduzidas de 1:42 a 1:10 e 140 bar a 100 bar respectivamente, porém a temperatura não pode ser reduzida sem prejudicar o rendimento da reação de transesterificação. Embora a simulação da utilização de dois reatores melhore significativamente a viabilidade econômica da produção de biodiesel em condições supercríticas, é necessário que seja feita a verificação experimental, uma vez que os parâmetros encontrados foram baixos.

Ilham e Saka (2010) estudaram o processo em duas etapas para produção de biodiesel. Inicialmente foi realizada uma hidrólise em condições subcríticas (270 °C e 270 bar) por 25 minutos seguidos da esterificação com dimetil carbonato em condições supercríticas (300 °C e 90 bar) por 15 minutos. Os autores obtiveram um rendimento de 97% de ésteres metílicos. Os ésteres produzidos satisfazem as especificações de padrão internacional para seu uso como combustível. Este novo processo oferece a produção de biodiesel a partir

de reações em condições mais brandas (menor temperatura e baixa pressão), processo não catalítico e matérias-primas com elevadas quantidades de ácidos graxos livres.

Chen *et al.* (2010) investigaram a produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso envolvendo duas etapas. Primeiro é realizado uma reação de hidrólise em condições subcríticas seguida de uma metilação em condições supercríticas. Dados experimentais indicam que o processo de duas etapas, hidrólise seguido da metilação supercrítica, é um caminho adequado para produção de biodiesel. Os autores obtiveram um rendimento de ésteres metílicos de 99%.

Silva *et al.* (2011) relatam a produção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de soja com etanol em condições supercríticas. Os experimentos foram realizados em um processo contínuo, utilizando dois reatores de micro tubo em série, e um reator com reciclo. Foi mantida constante a temperatura em 325 °C, pressão de 200 bar e razão mássica de óleo: etanol de 1:1. Obteve-se, nas condições experimentais investigadas pelos autores, um rendimento de 77% em peso de ésteres etílicos para o processo operado com dois reatores em série, e cerca de 80% em peso para o reator com reciclo.

O estudo da reação em duas etapas para produção de biodiesel tem como vantagens a separação de produtos intermediários como glicerol, favorecendo assim a reação de transesterificação. E como são utilizadas duas condições operacionais, a reação pode ser conduzida em condições mais brandas de temperatura e pressão. Segundo Minami e Saka (2006), as reações realizadas em duas etapas reduzem os parâmetros de reação em vários pontos:

- i) A reação de hidrólise não precisa ser realizada até o final, pois todos os glicerídeos (mono, di- e tri- glicerídeos) são convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos na próxima etapa.
- ii) Mono e di-glicerídeo tem uma maior reatividade do que os triglicerídeos e, assim, sofrem reação quase que completa.

- iii) As reações de esterificação e transesterificação são favorecidas com a remoção da água e do glicerol, deslocando a reação para os produtos.
- iv) Ácidos graxos são mais solúveis em metanol em condições supercríticas porque são moléculas relativamente menores, com uma polaridade mais elevada do que os triglicerídeos.
- v) A taxa da reação de esterificação é reforçada, uma vez que os ácidos graxos agem como catalisadores ácidos.

2.2.1. Reações em Micro tubos

A fim de diminuir as limitações de transferências de massa e de calor em reações químicas, a literatura indica a tendência da condução destas reações em micro reatores, podendo os mesmos serem operados em modo contínuo ou batelada (SUN *et al.*, 2008; GUAN *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2010).

Além disso, maior conversão e seletividade são obtidas dentro de um tempo de reação mais curto quando comparado à utilização de reatores com diâmetros maiores (GUAN *et al.*, 2009).

Sun *et al.* (2008) e Guan *et al.* (2009) investigaram a produção de biodiesel por catálise alcalina em micro reatores de diferentes diâmetros. Os autores concluem que o diâmetro interno do reator tem forte influência sobre a reação de transesterificação, maiores rendimentos em ésteres podem ser obtidos em menores tempos de residência, e uma maior transferência de massa entre as fases pode ser obtida com a utilização desses reatores.

Silva *et al.* (2010) investigaram a produção de ésteres etílicos a partir do óleo de soja utilizando reator de micro tubo (0,76mm de diâmetro interno) em um processo contínuo e etanol em condições supercríticas. Os experimentos foram realizados variando a temperatura de 250 a 325 °C, pressão de 100 a 200 bar e razão molar óleo: etanol de 1:10 a 1:40. Os resultados mostram que o rendimento em ésteres etílicos obtidos em reator micro tubo foram superiores aos obtidos em um reator tubular de 3,2 mm de diâmetro interno, possivelmente devido à melhor transferência de massa.

Trentin *et al.* (2011) investigaram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos a partir do óleo de soja em etanol supercrítico e o dióxido de carbono como co-solvente. Os experimentos foram realizados em reator tubular de micro tubo, em um processo contínuo. A faixa de temperatura utilizada foi de 250 a 325 °C, pressões de 100 a 200 bar, razão molar óleo: etanol 1:20 a 1:40 e a relação mássica de CO₂ utilizada foi na faixa de 0.05:1 a 0,2:1. Os autores descrevem que a produção de ésteres foi favorecida com o aumento da razão de co-solvente, pressão e temperatura, sendo que os melhores resultados foram nas condições de 325 °C, 200 bar e razão molar óleo: etanol 1:20 e usando uma relação de CO₂ de 0,2:1.

O uso de reatores de micro tubo não é muito empregado para reações de transesterificação em condições supercríticas. Sendo, assim, é necessário um estudo mais profundo de sua utilização, levando em consideração as vantagens e as desvantagens do método empregado.

2.3. Leito estruturado

Outra alternativa em minimizar a transferência de massa e calor nas reações químicas, seria utilizar reatores com leito estruturado. Esse sistema é mais empregado com catalisadores. Porém, a utilização de recheios inertes com o intuito de aumentar a turbulência do meio é uma inovação nos estudos de reações de transesterificação em meio supercrítico.

Srivastava e Prosad (2000) acreditam que na reação de transesterificação ocorra, inicialmente, um sistema líquido bifásico por parte dos reagentes. À medida que a formação de ésteres ocorre, os mesmos atuam como um solvente mútuo para os reagentes, formando assim um sistema monofásico.

De acordo com Cremasco (2002) o conhecimento das correlações que predizem o coeficiente convectivo de transferência de massa para sistemas de reatores de leito fixo ou fluidizado é de extrema importância na aplicação dos fenômenos de transferência de massa. Sendo que o número de Reynolds deve se apresentar no intervalo de $0.001 \leq Re \leq 15.00$.

Coulson *et al.* (2004) relatam que quando um fluido escoar por um tubo, a quantidade de movimento por unidade de área é uma grandeza proporcional a força inércia (força necessária para contrabalançar o fluxo de quantidade de movimento). O número de Reynolds (Re) é proporcional ao quociente entre as forças de inércia e as forças viscosas. Em um escoamento turbulento com elevados número de Reynolds, as forças de inércia tornam-se predominantes, e a tensão de corte, devida a viscosidade, passa a ser de menos importância. Os autores colocam que o número de Reynolds sempre é utilizado com fluido em movimento. E quando um fluido escoar em uma superfície com saliências, ocorre o aparecimento de turbulência com números de Reynolds relativamente baixos, sendo que nessas condições, não só a força de atrito, mas também os coeficientes de transferência de massa e calor serão aumentados, por isso, utiliza-se esse método para induzir a turbulência.

Delgado (2006) relata que a dispersão transversal e longitudinal em leitos estruturados depende de diversas variáveis, tais como: comprimento do leito, viscosidade e densidade do fluido, diâmetro da coluna, diâmetro da partícula de recheio, distribuição dessa partícula dentro do leito, velocidade do fluido, e da temperatura (ou número de Schmidt).

Segundo Hegel *et al.* (2007) e Anistescu *et al.* (2008), reações de transesterificação que operam em pressões da ordem de 100 bar, empregando reatores de 1/4 in de diâmetro externo, podem sofrer separação de fases no meio reacional. A intensificação do contato entre as fases pode ser obtida através do aumento da turbulência do meio ou pela adição de um sistema que promova a mistura das fases antes da entrada do leito não catalítico.

Ataya *et al.* (2008) estudaram o processo de transferência de massa através da transesterificação catalítica de um triglicerídeo e metanol. Os experimentos foram realizados utilizando um reator com fluxo contínuo sem recheio e um reator de fluxo contínuo recheado com pérolas de vidro. Os autores analisaram o efeito do diâmetro das pérolas de vidro sobre a conversão da reação, e constataram que a transferência de massa aumenta à medida que o diâmetro da pérola de vidro diminui, conseqüentemente, a conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos é maior.

Maldonado *et al.* (2008) investigaram sete recheios diferentes em reator de leito fixo de fluxo ascendente, para entender melhor quais os parâmetros que controlam a eficiência de transferência de massa em biofiltros. Foram estudados os parâmetros de recheio (porosidade do leito, tamanho de partícula e forma da partícula) e determinados os parâmetros hidrodinâmicos. Estas ferramentas experimentais foram utilizadas para comparar e avaliar a influência das características sólidas na performance do reator, e iniciar um modelo de transferência de massa.

Augier *et al.* (2010) analisaram as propriedades de transporte e transferência de massa e calor dentro de leitos de partículas esféricas, utilizando a simulação CFD. As propriedades de transferência de massa e calor foram computadas de forma crescente de números de Reynolds ($1 < Re < 80$).

Su (2011) avaliou a reação de nitratação do o-nitrotolueno (NT) em meio ácido, utilizando um sistema líquido-líquido em reatores não empacotados e reatores de micro canais. O melhor resultado foi obtido na reação em reatores de micro canais, isso se deve a transferência de massa ter sido mais eficiente nesse tipo de reator.

Como a utilização de reatores com leito estruturado não é empregado para produção de biodiesel em condições supercríticas, estudos são necessários para verificar a eficiência do método.

2.4. Utilização de co-solventes

O uso de co-solventes no meio reacional diminui as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas, possibilitando a utilização de condições reacionais mais amenas, aumentando a solubilidade mútua do óleo no álcool e facilitando a separação dos componentes da mistura reacional (CAO *et al.*, 2005; HAN *et al.*, 2005; GINOSAR *et al.*, 2006).

Como co-solventes, podem ser utilizados gases não polares expandidos como dióxido de carbono, metano, etano, propano, n-butano, ou até mesmo a mistura desses gases (GINOSAR *et al.*, 2006). Dentre esses

gases, o mais utilizado é o CO₂, que além de ter baixo custo, ser atóxico e não inflamável, é encontrado com alto grau de pureza (CAO *et al.*, 2005; NDIAYE *et al.*, 2006).

Cao *et al.* (2005) estudaram a obtenção de ésteres de ácidos graxos com álcool em condições supercríticas, adicionando co-solventes ao meio reacional. Foram estudados os co-solventes dióxido de carbono e propano, em um reator batelada. A completa conversão em ésteres metílicos foi obtida a 280 °C, 140 bar, razão molar (óleo: álcool) de 1:24 e razão mássica de 0,05 e 0,1 (co-solvente: álcool), para propano e CO₂, respectivamente. Pode-se observar, pelos resultados relatados pelos autores, que a utilização de tais co-solventes diminui as condições operacionais, bem como a razão molar de óleo: álcool a ser utilizada na transesterificação de óleos vegetais.

Han *et al.* (2005) investigaram a transesterificação do óleo de soja em metanol em condições supercríticas, com adição de dióxido de carbono como co-solvente. A adição do co-solvente se deu a fim de diminuir a temperatura, pressão e razão molar de óleo: álcool. Os autores observaram que com a adição do co-solvente ocorreu uma diminuição significativa na severidade das condições da reação. Sendo que um rendimento de 98% em ésteres metílicos foi obtido na temperatura de 280 °C, pressão de 143 bar, razão molar óleo: metanol de 1:24 e relação de 0,1 de CO₂.

Yin *et al.* (2008) descrevem a conversão em ésteres para a reação utilizando metanol em condições supercríticas e como co-solvente dióxido de carbono (CO₂). Na temperatura de 300 °C, tempo de 20 minutos de reação, razão molar óleo: metanol de 1:24 e razão molar de CO₂: metanol de 0,2. Foi obtida uma conversão de 90% em ésteres metílicos.

O trabalho de Imahara *et al.* (2009) estuda a reação de transesterificação do óleo de canola em metanol supercrítico, com adição de CO₂ como co-solvente, em um sistema em batelada. Os autores observaram que os rendimentos da reação são favorecidos com a adição de co-solvente, porém, com percentuais molares de CO₂ acima de 0,1 a conversão em ésteres metílicos é diminuída. Sendo que em 270 °C, 108 bar de pressão, razão molar

óleo: metanol de 1:42 e razão molar CO₂: metanol de 0,1 foi obtido uma conversão de 50 %.

Tan *et al.* (2010) utilizaram o sistema não catalítico empregando óleo de palma e metanol nas condições supercríticas para produção de biodiesel. Os autores, além de realizarem uma comparação da rota supercrítica com a rota catalítica convencional, estudaram a viabilidade da utilização de co-solvente, nesse estudo foi utilizado o n-heptano. Os resultados demonstram que a utilização do n-heptano como co-solvente possui grande potencial a fim de diminuir a temperatura necessária para reações em condições supercríticas.

A reação de transesterificação em modo contínuo, utilizando CO₂ como co-solvente em condições supercríticas, é descrita por Anistescu *et al.* (2008). Os autores apresentam os resultados em relação à conversão do triglicerídeo. É relatado que altos rendimentos são obtidos na faixa de temperatura (350 a 400 °C), pressão (100 a 300 bar) e razão molar de óleo: álcool (1:5 a 1:6).

Visando melhorar as condições de operação do método supercrítico a adição de co-solventes ao meio reacional se mostra favorável. Como foi mencionado pelos trabalhos citados, a utilização de co-solventes pode amenizar as condições de operação, reduzindo a temperatura e a pressão de operação do sistema e melhorar os valores de rendimentos encontrados. Contudo, mais estudos e até a associação dessa técnica com outras poderiam ser investigados afim de promover avanços quanto a técnica supercrítica.

2.5 Efeito da adição de água ao álcool.

Recentemente, estuda-se o efeito da adição de água ao meio reacional, afim de possibilitar a utilização de matérias-primas mais baratas.

Kusiana e Saka (2004) investigaram o efeito da adição de água nas reações catalisadas por base e por ácidos, comparando com as reações com metanol em condições supercríticas. Os autores relatam que a presença de água não tem um efeito significativo sobre o rendimento, pois conversões completas sempre foram alcançadas independentemente do conteúdo de água. Com a presença de água, três tipos de reações devem ocorrer

simultaneamente: a transesterificação, esterificação e hidrólise. Os autores concluem que o óleo vegetal bruto ou até mesmo os seus resíduos podem ser facilmente utilizados para produção de biodiesel utilizando reações com álcool em condições supercríticas.

Vieitez *et al.* (2009) investigaram o efeito da temperatura na eficiência da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em condições supercríticas em um processo contínuo. Foram adicionadas concentrações diferentes de água ao substrato (óleo: etanol). Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura 250 a 325 °C, pressão de 200 bar e razão molar óleo: etanol de 1:40. Os autores observaram que o aumento da temperatura afetou consideravelmente a conversão em ésteres etílicos. A síntese de ésteres foi favorecida com a adição de água ao meio reacional, reduzindo a degradação térmica dos ésteres etílicos.

Vieitez *et al.* (2010) investigaram o desempenho da reação de transesterificação de óleo de soja utilizando metanol e etanol em condições supercrítica. As reações foram realizadas em um reator tubular, a uma pressão de 200 bar, razão molar de óleo: álcool de 1:40, variando a temperatura de 250 a 350 °C e concentrações 1 e 10% de água. A conversão obtida pela metanólise foi maior que a obtida pela etanólise, e a presença de água afetou positivamente os resultados. Os autores relatam que a presença de água no meio reacional pode atuar como catalisador ácido para o processo, além de reduzir os efeitos da decomposição dos ácidos graxos.

Vieitez *et al.* (2011a) estudaram a transesterificação do óleo de mamona com etanol em condições supercríticas. Os efeitos da concentração de água no meio reacional, efeito da temperatura e pressão, foram investigados. A maior conversão em ésteres etílicos (74,2%) foi obtida nas condições de 300 °C, 200 bar e concentração de 5% de água no álcool.

A adição de água ao álcool demonstra ser uma alternativa promissora, ampliando os recursos que podem ser utilizados no processo de produção de biodiesel.

2.6 Degradação Térmica dos Constituintes do Meio Reacional na Transesterificação Supercrítica de Óleos de Vegetais.

Manter a estabilidade térmica dos ésteres de ácidos graxos é uma das preocupações mais importantes na produção de biodiesel aplicada à metodologia supercrítica. Em elevadas temperaturas (acima de 300 °C) e com o aumento do tempo de reação é observado um decréscimo no rendimento, como relatado na literatura (HE *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; SONG *et al.*, 2008; IMAHARA *et al.*, 2008; MEDINA *et al.*, 2011; HEE *et al.*, 2011; VIEITEZ *et al.*, 2011b).

Song *et al.* (2008) investigaram a produção de biodiesel a partir de óleo de palma com metanol em condições supercríticas, em reator batelada. Os experimentos foram realizados, alterando as condições experimentais como: temperatura (200 a 400 °C), razão molar de metanol: óleo de palma de (30:1 a 80:1) e o tempo de reação de (0,5 a 20 minutos). Os autores relatam que os ésteres metílicos aumentaram com a temperatura, porém acima de 300 °C foi observado que os ésteres metílicos começaram a se decompor.

Imahara *et al.* (2008) avaliaram a estabilidade térmica do biodiesel sintetizado com diferentes óleos (palma, girassol, canola e linhaça) e dos diferentes ésteres de ácidos graxos (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3), em pressões de 170 a 560 bar e temperaturas de 270 a 380 °C. Os autores relatam que para ésteres de ácidos graxos insaturados a degradação térmica é maior, sendo que na temperatura de 300 °C e 190 bar os ácidos graxos saturados começam a sofrer degradação. A estabilidade do biodiesel produzido a partir do óleo de palma foi o que apresentou a menor degradação, justificado pela presença majoritária do éster C16:0 (palmitato) que é saturado e, portanto, apresenta maior estabilidade térmica. Os autores enfatizam que para a obtenção de melhores rendimentos em reações supercríticas, devem ser utilizadas temperaturas menores que 300 °C.

Kasin *et al.* (2009) reportam que para transesterificação do óleo de arroz em metanol supercrítico, os percentuais de isômeros trans podem atingir 16%, em temperatura de 300 °C e pressão de 300 bar. Os autores relatam a presença de hidrocarbonetos alifáticos nos produtos desta reação.

Medina *et al.* (2011) avaliaram a degradação térmica dos ésteres metílicos, durante a síntese de biodiesel com metanol em condições supercríticas em reator batelada. As temperaturas variaram de 250 a 350 °C, pressão de 120 a 430 bar e tempo de reação de 15 a 90 minutos. Nas condições estudadas os autores relatam que a degradação térmica começou a aparecer na temperatura de 300 °C e 260 bar e aumentaram com o aumento da temperatura. Os autores reportam que o principal éster metílico de ácidos graxos saturados (palmitado de metila) foi praticamente decomposto em todas as condições experimentais testadas, sendo que começou a desaparecer a 350 °C e 430 bar.

Hee *et al.* (2011) investigaram a decomposição térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos em condições supercríticas, na pressão de 230 bar variando a temperatura de 325 a 420 °C. Os autores concluíram que os ácidos graxos com cadeia carbônica mais curta e mais saturada, possuem uma maior estabilidade térmica em metanol em condições supercríticas. E que, com base nos resultados, os autores recomendam que as reações de transesterificação com metanol em condições supercríticas sejam realizadas em temperaturas inferiores a 325 °C, pressão de 230 bar e 20 minutos.

Vieitez *et al.* (2011b) avaliaram os efeitos da degradação dos éteres etílicos de óleo de soja em etanol supercrítico. Foram misturados na proporção de 40:3 de etanol e ésteres etílicos de óleo de soja puro, e foram expostos em um sistema contínuo a 200 bar e temperaturas de 250 a 375 °C. Os autores observaram que com o aumento da temperatura e maior tempo de reação, os teores de ésteres das amostras processadas foram menores do que aos teores iniciais de éteres. Com esse experimento, os autores concluíram que a taxa de decomposição foi altamente dependente da natureza e do grau de instauração da cadeia alquílica.

Óleos e gordura podem sofrer reações de oxidação, hidrólise, polimerização e pirólise quando submetidos a elevadas temperaturas e pressão por longos intervalos de tempo. Os ácidos graxos insaturados são os mais sensíveis a estas reações. Knothe (2005) estudou a relação entre a estrutura dos ésteres de ácidos graxos e as propriedades do biodiesel. A estabilidade oxidativa foi um dos temas relatados, onde uma das variáveis que favorece a

oxidação é a alta temperatura. A presença de duplas ligações nas cadeias carbônicas que ocorre em números e posições diferentes favorece ou não a oxidação desses ácidos graxos. O autor relata que o C18:2 (linoleato) e C18:3 (linolenato) são mais suscetíveis a ocorrência de tais reações.

A instabilidade oxidativa do biodiesel foi investigada por Xin *et al.* (2008), que utilizaram-se da catalise alcalina e do metanol em condições supercríticas, a partir de óleos de canola, palma e girassol. Os autores relatam que em temperaturas acima de 300 °C os tocoferóis, que são antioxidantes naturais, diminuem. Como resultado desta investigação os autores constataram que a estabilidade oxidativa é maior para biodiesel com valores iniciais de peróxidos maiores, e a utilização de metanol em condições supercríticas é útil, especialmente quando se utiliza óleos com elevados teores de peróxidos.

O glicerol pode produzir vários subprodutos, como compostos de baixo peso molecular (acroleína, acetaldeído, ácido acético; entre outros), poliglicerol e ésteres de glicerol (mono-, di ou tri-metil glicerol) (AIMARETTI *et al.*, 2009). Esses fatores não influenciam apenas no rendimento da reação, mas também em propriedades importantes como viscosidade e características do biodiesel (DEMIRBAS *et al.*, 2007; IMAHARA *et al.*, 2008).

Anistescu *et al.* (2008) estudaram a reação de transesterificação com metanol em condições supercríticas e óleo de soja, com temperaturas de 350 a 400 °C. Os autores relatam que não houve formação de glicerol como subproduto, acreditando que o mesmo tenha reagido aos demais produtos da reação de transesterificação. Os autores não mencionam quais seriam esses possíveis produtos formados pela degradação do glicerol.

2.7. Avaliação Energética

Segundo Tan *et al.* (2011) uma das desvantagens da tecnologia supercrítica é a alta energia necessária para que o solvente alcance suas propriedades no estado supercrítico. A alta temperatura e a alta pressão necessárias do processo consomem uma enorme quantidade de energia, inviabilizando o processo a longo prazo. Para uma reação com metanol na condição supercrítica são necessários que a temperatura e pressão estejam

acima de 239 °C e 81 bar respectivamente, que faz da tecnologia um processo de energia intensiva. Comparativamente, as reações convencionais catalíticas só exigem temperatura média menores que 150 °C e pressão atmosférica (KANSEDO *et al.*, 2009).

A questão, quanto ao gasto energético do processo de produção de biodiesel em condições supercríticas, tem sido abordada por alguns autores como um fator desfavorável ao processo. Porém, alguns autores (MARCHETTI e ERRAZU, 2008; WEST *et al.*, 2008; LIM *et al.*, 2009) realizaram um estudo mais aprofundado sobre esse assunto e têm mostrado que o gasto energético não é um fator desfavorável ao processo supercrítico.

Marchetti e Errazu (2008) utilizaram um simulador para estudar diferentes processos para produção de biodiesel usando o metanol em meio supercrítico, empregando óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres, ou seja, que não fosse refinado ou submetido por outro processo de tratamento. Os autores concluíram que a condução de transesterificação em meio supercrítico pode ser uma alternativa favorável considerando os aspectos tecnológicos, porém, envolve altos custos operacionais. No entanto, os subprodutos gerados são de alta qualidade e a geração de resíduo é reduzida consideravelmente.

West *et al.* (2008) avaliaram os custos envolvidos na produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha por quatro processos: uma catálise homogênea básica, uma catálise homogênea ácida, uma catálise heterogênea ácida e um processo em condições supercríticas. Os autores demonstram que os processos em condições supercríticas e de catálise heterogênea são os mais viáveis economicamente.

Lim *et al.* (2009) realizaram uma análise econômica dos processos de produção de biodiesel com álcool em condições supercríticas a partir do óleo de canola, e sua rentabilidade em comparação a um processo de catálise básica. Os autores descobriram que os custos totais de fabricação do processo em condições supercríticas são menores ao do processo de catálise básica, uma vez que a ausência de catalisador e a maior geração do subproduto glicerol favorecem o processo em condições supercríticas.

Estudos recentes concluíram que a energia total necessária para reações em condições supercríticas e as reações convencionais são relativamente semelhantes (D'IPOLLITO *et al.*, 2007; KASTEREN *et al.*, 2007; GLISIC *et al.*, 2009). Sendo assim, pode se confirmar que a tecnologia supercrítica não é um processo energeticamente exigente, ao contrário, requer o consumo de energia semelhante a outros processos existentes.

2.8. Estado da Arte

Na revisão apresentada neste capítulo procurou-se relatar o estado da arte a respeito da produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais, um resumo dos trabalhos encontra-se na Tabela 2.2.

Este trabalho teve por base, principalmente, os trabalhos apresentados por Silva *et al.* (2007), Silva *et al.* (2010), Silva *et al.* (2011), Vieitez *et al.* (2009), Vieitez *et al.* (2010) e Vieitez *et al.* (2011a). O qual procurou reproduzir e modificar algumas técnicas apresentadas por esses autores.

Silva *et al.* (2007), Silva *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2011) apresentam nesses trabalhos a transesterificação não catalítica do óleo de soja utilizando diferentes configurações de reatores, visando amenizar a transferência de massa e aumentar a conversão. Os autores propõem a utilização de micro reatores e também a utilização de um reator de reciclo.

No presente trabalho, o uso de leito estruturado é uma tentativa de minimizar os efeitos limitantes da transferência de massa entre o soluto e o solvente, promovendo um maior contato entre eles. Favorecendo, dessa maneira, a conversão em éster.

Vieitez *et al.* (2009), Vieitez *et al.* (2010) e Vieitez *et al.* (2011a) investigaram, nesses trabalhos, reagentes que pudessem ser utilizados afim de reduzir os custos com matérias-primas. Foram utilizados óleo de soja e óleo de mamona, e como álcool utilizaram etanol e metanol, porém, a grande diferença foi quanto à adição de água ao meio reacional. Foi possível observar resultados expressivos com a presença de água levando à possibilidade de utilizar reagentes sem tratamento, barateando assim o processo.

Mediante o que foi apresentado na literatura e o interesse em minimizar as condições operacionais do processo de produção de biodiesel em condições supercríticas, despertou-se o interesse e motivação para a realização da presente pesquisa.

Tabela 2.2. Exemplos de estudos de síntese de biodiesel (Contínua).

Óleo	T (°C)	P (Bar)	Razão molar óleo/ álcool (mol/mol)	Tempo de Reação (min)	B/C ^a	Rendimentos (%)	Referência
Soja	280	143	1:24:0,1 ^b	10	B	98	Han <i>et al.</i> (2005)
Palma	350	190	1:40	13	C	95	Bunyakiat <i>et al.</i> (2006)
Soja	310	350	1:40	25	C	77	He <i>et al.</i> (2007)
Soja	350	200	1:40 ^c	15	C	80	Silva <i>et al.</i> (2007)
Soja	300	200	1:24:0,2 ^b	20	B	90	Yin <i>et al.</i> (2007)
Palma	350	400	1:45	5	B	~100	Song <i>et al.</i> (2008)
Palma	360	63,8	1:30	20	B	72	Tan <i>et al.</i> (2009)
Palma	349	84	1:33 ^c	30	B	79,2	Meei <i>et al.</i> (2009)
Pinhão Manso	320	200	1:43	4	B	~100	Hawash <i>et al.</i> (2009)
Soja	325	200	1:40 ^c :10% ^e	42	C	70	Vieitez <i>et al.</i> (2009)
Gerlin e Mostarda	350	200	1:40	45	B	100	Mahesh <i>et al.</i> (2010)
Gordura de Frango	400	100	1:9	6	C	80	Marulanda <i>et al.</i> (2010)
Soja	325	200	1:20 ^c	45	C	70	Silva <i>et al.</i> (2010)
Gordura Animal	335	100	1:45	15	B	89,9	Hee <i>et al.</i> (2011)

Tabela 2.2. Exemplos de estudos de síntese de biodiesel (Conclusão).

Óleo	T (°C)	P (Bar)	Razão molar óleo/ álcool (mol/mol)	Tempo de Reação (min)	B/Ca	Rendimentos (%)	Referência
Soja	325	200	1:20 ^c :0,2 ^b	52,5	C	80	Tretin <i>et al.</i> (2011)
Soja	300	200	1:1 ^c	45	C ^d	77	Silva <i>et al.</i> (2011)
Mamona	300	200	1:40 ^c :5% ^e	52,5	C	74,2	Vieitez <i>et al.</i> (2011a)
Canola	270	190	1:20	45	B	100	Lee <i>et al.</i> (2012)

^a B= Batelada ou C= Contínuo; ^b razão de co-solvente (CO₂); ^c utilizou etanol como álcool; ^d utilização de reator com reciclo; ^e relação mássica de água adicionada ao álcool.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais, a descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais referentes à produção de biodiesel.

3.1. Especificações dos Materiais

Para as reações, utilizaram-se como reagentes óleo de soja comercial (Marca Soya) e álcool etílico (JT Backer 99,8% de pureza). As propriedades críticas do etanol, segundo Reid *et al.* (1987) são: 240, 8 °C e 61,4 bar.

Para as análises cromatográficas em fase gasosa e etapas de derivatização foram utilizados padrões com procedência Sigma-Aldrich (99,9% de pureza).

3.3. Aparato experimental

O aparato experimental adotado foi baseado na técnica de produção de biodiesel em modo contínuo desenvolvido por Silva *et al.* (2007). Algumas modificações foram realizadas para que fosse possível utilizar o recheio com as pérolas de vidros. A Figura 3.1 demonstra o diagrama esquemático da unidade experimental utilizada neste trabalho.

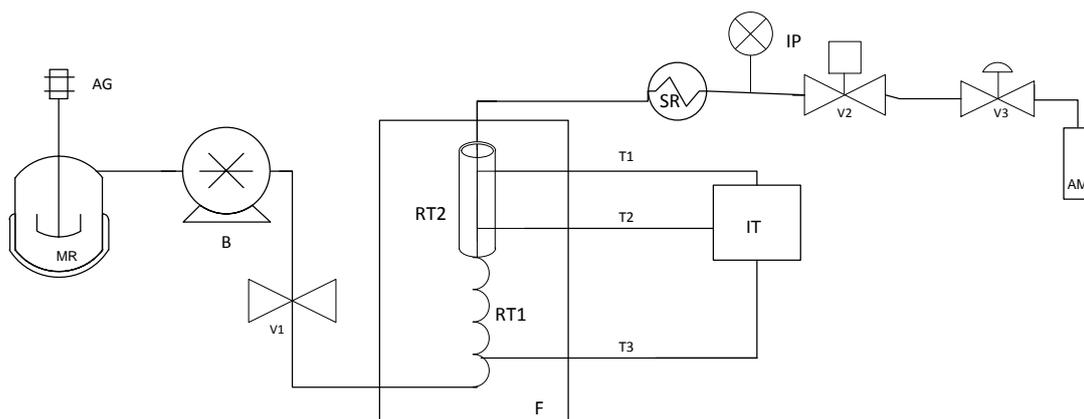


Figura 3.1. Unidade Experimental para síntese de biodiesel em modo contínuo.

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

- MR – mistura reacional constituída de óleo de soja e álcool etílico em proporções molares determinadas previamente para cada condição reacional.
- AG – agitador mecânico (IKA[®] RW20 digital). Agitador utilizado para homogeneizar a mistura reacional para ser bombeada para o reator.
- B – bomba de deslocamento positivo digital Série III (ACUFLOW). A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação.
- V1 - válvula de via única (BRAS SOLUTION). Válvula responsável em não permitir que a mistura retorne para bomba.
- F – forno de aquecimento de 6 kW de potência. Responsável pelo aquecimento do sistema reacional.
- RT - reator tubular de aço inox. Sendo as medidas dos reatores: RT1 com 6,3 mm de diâmetro externo e 3,2 mm de diâmetro interno e o RT2 30,5 mm de diâmetro externo e 13 mm de diâmetro interno (leito estruturado).

- T1, T2 e T3 – termopares de isolamento mineral tipo “J”, sendo que o T1 está colocado na saída do reator, T2 no meio do reator e o T3 na entrada do reator.
- IT – indicadores de temperatura (THOLZ). Indica a temperatura marcada pelos três termopares separadamente.
- SR - sistema de resfriamento. Que é composto por um banho de resfriamento (TECNAL TE-184). É o sistema responsável por resfriar a mistura reacional antes de ser coletada no sistema de amostragem.
- IP – indicador de pressão (RECORD).
- V2 – válvula agulha (AUTOCLAVE ENGINEERS 2071). Válvula para controle de vazão e pressão.
- V3 – válvula (SWAGELOK). Válvula responsável em manter o sistema pressurizado .
- AM – amostragem.

Na Figura 3.2. é apresentada uma vista geral da unidade experimental para síntese de biodiesel em modo contínuo, conforme está disposta no laboratório.

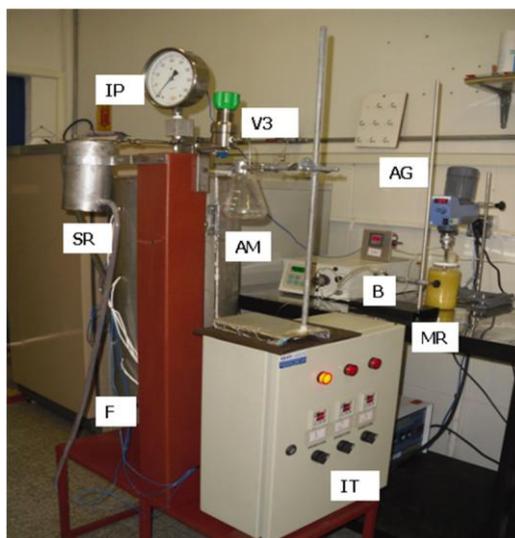


Figura 3.2. Vista geral da unidade experimental de biodiesel em modo contínuo. Sendo que IP (indicador de pressão), SR (sistema de resfriamento), AM (amostragem), IT (indicadores de temperatura), B (bomba de líquidos), MR (mistura reacional), AG (agitador mecânico), V3 (válvula para pressurizar o sistema).

Na Figura 3.3 é apresentada uma vista geral dos reatores na unidade experimental, conforme está disposto dentro do forno de aquecimento.



Figura 3.3. Vista geral dos reatores utilizados para realização da reação de transesterificação supercrítica. Sendo RT1 (reator tubular) e RT2 (reator leito estruturado).

3.4. Procedimento experimental

O procedimento experimental consistiu no bombeamento contínuo da mistura reacional óleo e álcool (previamente homogeneizada por agitador mecânico) a uma dada razão molar (óleo: álcool etílico) e vazão volumétrica de alimentação até o tempo necessário para preencher todo o sistema. Posteriormente, dava-se início ao aquecimento até a temperatura da reação. O sistema era, então, pressurizado pelo ajuste da válvula de amostragem até obtenção da pressão de reação, sendo a mesma monitorada pela bomba de alimentação da mistura reacional. O produto da reação passava por um sistema de resfriamento e, então, eram coletadas, em triplicata, em torno de 0,5 gramas em frascos de amostragem (previamente pesados) após decorrido um tempo e meio de residência da mistura na zona reacional. Foram utilizados dois reatores tubulares sendo o primeiro (6,3 mm de diâmetro externo e 3,2 mm de diâmetro interno) com volume de 50,0 mL e o segundo (30,5 mm de diâmetro externo e 13 mm de diâmetro interno) com volume de 22 mL, totalizando 72 mL o volume do sistema. O reator de 22 mL foi preenchido com pérolas de vidro com diâmetro (4,5 mm), que ocuparam 11 mL, sendo assim, o volume total do sistema utilizado para a síntese de biodiesel foi de 61 mL.

O tempo de residência foi calculado de acordo com a Equação 3.1 (SILVA *et al.*, 2007)

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (3.1)$$

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

3.5. Metodologia para quantificação de ésteres etílicos de ácidos graxos.

Neste trabalho, a conversão da reação foi considerada como sendo a conversão em ésteres. A quantificação dos ésteres foi baseada no método de padronização interna utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno.

Após evaporado o etanol, não reagido em estufa (NOVA ETICA 400/4ND), as amostras eram transferidas do frasco de amostragem para o balão volumétrico de 10 mL, com a utilização de aproximadamente 1 mL de álcool etílico e 9 mL de n-heptano. Posteriormente, transfere-se uma alíquota desta solução para balão de 1mL, a fim de obter uma concentração de 1000 mg/L e adiciona-se o padrão interno (metil heptadecanoato) na concentração de 250 mg/L, utilizando como solvente n-heptano. Metodologia apresentada por Silva *et al.* (2007).

A solução era então injetada (2 μ L) em duplicata em um cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar ZB-WAX (Zebron), (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). A temperatura inicial da coluna foi programada a 120 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos, posteriormente aumentando para 180 °C, a uma taxa de 10 °C/min, aumentando novamente a uma taxa de 5 °C/min até 210 °C, permanecendo 6 minutos nessa temperatura e finalmente aumentando-se a uma taxa de 15 °C/min até 230 °C. A temperatura do injetor e detector foi 250°C e a taxa de split de 1:50.

A partir dos cromatogramas foi calculado o percentual de conversão em ésteres através da Equação 3.2.

$$Esteres \% = \left(\frac{\sum A - API}{API} \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (3.2)$$

onde:

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

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

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

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

Através da derivatização do óleo de soja com BF_3 /MetOH (Triflureto de Boro/ metanol), realizada conforme a AOCS (1990) (American Oil Chemists Society), foi possível determinar a composição química do óleo (Tabela 3.1) e o peso molecular médio do óleo de soja que é de 871,91 g/gmol e de seus ésteres etílicos de 306,9 g/gmol.

Tabela 3.1 Composição química dos principais ácidos graxos do óleo de soja (Marca Soya) utilizado como substrato.

Componente	Percentual (%)
C16:0 (ácido palmítico)	11,58±0,8
C18:0 (ácido esteárico)	7,90±0,08
C18:1 (ácido oléico)	27,82±0,3
C18:2 (ácido linoléico)	53,59±0,4
C18:3 (ácido linolénico)	4,80±0,04

Desta forma, com a conversão completa da reação, para cada mol de triglicerídeo reagido serão produzidos: 1010,9 g de produtos, dos quais 918,9g são ésteres e 92g é glicerol.

Considerando a estequiometria de uma reação com 100% de conversão, cerca de 91% dos produtos correspondem à mistura de ésteres.

$$\begin{array}{l}
 1010,9 \text{ g produtos} \longrightarrow 100\% \\
 918,9 \text{ g ésteres} \longrightarrow X \\
 X = 91\%
 \end{array}$$

Se a conversão da reação atingisse 100%, o teor de ésteres teórico, que deveriam estar presentes na amostra, seria de 91% da massa de amostra coletada.

massa coletada (g)	—————→	100%
massa teórica (g)	—————→	91% são ésteres

A conversão em ésteres da reação é obtida substituindo a C_{amostra} na equação 3.2 pela $C_{\text{teórica}}$, deste modo:

$$\text{Conversão em Ésteres \%} = \left(\frac{\sum A - API}{API} \frac{CPI}{C_{\text{teórica}}} \right) * 100 \quad (3.3)$$

onde:

$C_{\text{teórica}}$ = Concentração da amostra teórica em ésteres considerando a reação completa [mg/L].

4. TESTES PRELIMINARES

Para a realização dos experimentos, foi realizada uma seqüência de testes preliminares descritos abaixo.

4.1. Calibração dos termopares

Esse teste foi realizado com o intuito de confirmar a funcionalidade dos termopares responsáveis em indicar a temperatura do sistema reacional. Os 4 termopares do tipo J foram colocados no mesmo ponto para medida da temperatura, sendo que um dos termopares era o de referência. Foi realizada uma rampa de aquecimento e anotado as temperaturas indicadas de cada termopar após estabelecido o equilíbrio da temperatura. Os resultados estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Confirmação das temperaturas informadas pelos indicadores de temperatura com a utilização de uma temperatura de referência.

Temperatura de referência (°C)	Termopar 1	Termopar 2	Termopar 3
100	104	102	101
150	157	152	153
200	203	201	203
250	254	254	252
300	302	302	299
350	352	351	349

Conforme pode ser visto nos dados apresentados na Tabela 4.1 é possível afirmar que os termopares estão calibrados e as temperaturas indicadas são confiáveis. Porém, na temperatura de 150 °C nota-se um desvio

significativo de 7 graus, como esse desvio não foi observado nas demais temperaturas não foi levado em consideração. Acredita-se que esse desvio possa ter ocorrido por falta de equilíbrio do sistema. Desta forma, o sistema de aquecimento é confiável.

4.2. Verificação do fluxo mássico da entrada e da saída do reator

Para validar o sistema de alimentação do meio reacional, foi verificado o fluxo mássico na saída do sistema e comparado com as condições estabelecidas para alimentação do mesmo, realizada por uma bomba de líquido (ACUFLOW). A Tabela 4.2 apresenta as medidas de fluxo mássico realizadas para uma mistura reacional de entrada no sistema com razão molar óleo: etanol de 1:40, em condições ambientes e pressurizadas (300 °C e 200 bar).

Tabela 4.2. Fluxo mássico entre a entrada e saída do reator.

Fluxo mássico de entrada (g/min)	Fluxo mássico de saída em condições ambientes (g/min)	Fluxo mássico de saída a 300 °C e 20 bar (g/min)
0,26	0,25	0,25
0,26	0,23	0,22
0,26	0,26	0,30
0,26	0,27	0,25
0,26	0,25	0,25
0,26	0,23	0,22

Com os dados apresentados na Tabela 4.2 é possível afirmar que a massa alimentada ao sistema reacional se conserva na saída do mesmo. Desta forma, o sistema de alimentação da mistura reacional pode ser considerado confiável.

4.3. Evaporação em estufa

Para determinar o tempo necessário de evaporação do etanol, não reagido das amostras, e a fim de confirmar a eficiência da evaporação em estufa (NOVA ETICA 400/4ND), foram preparadas três amostras com óleo de soja e 2 mL de etanol. Posteriormente, foram colocadas em estufa (NOVA ETICA 400/4ND) sobre temperatura de 70 a 75 °C, pressão atmosférica e monitorado o tempo para que ocorresse a total evaporação do etanol adicionado. A Tabela 4.3 apresenta os valores encontrados para o experimento descrito acima.

Tabela 4.3. Tempo médio necessário para evaporação do etanol em estufa.

Amostras	Peso do frasco (g)	Massa de óleo (g)	60 min (g)	180 min (g)
1	16,6123	0,3380	0,3780	0,3380
2	16,5560	0,3215	0,3549	0,3215
3	16,6126	0,3243	0,3576	0,3243

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 confirmaram que a estufa (NOVA ETICA 400/4ND) é eficiente na evaporação do etanol não reagido da amostra. Portanto, foi o procedimento adotado neste trabalho.

4.4. Teste com o reator

O teste consistiu em realizar a reação de transesterificação nas condições de: 200 bar, razão molar óleo: etanol 1:20, 25 minutos de reação e variando a temperatura de 275 a 325 °C. Foi realizado, primeiramente, com o reator sem o recheio das pérolas de vidro e, posteriormente, foi recheado com as pérolas de vidro (leito estruturado). Os resultados foram comparados com os

resultados de Silva *et al.* (2010), os quais utilizaram reator de micro tubo e estão demonstrados na Figura 4.1.

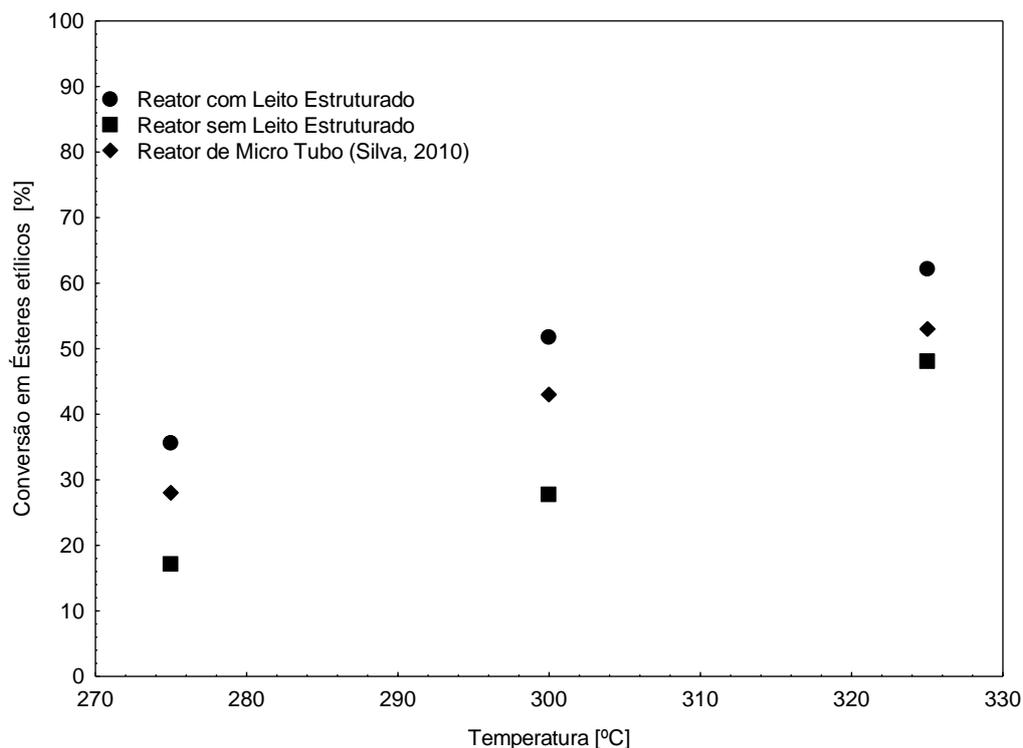


Figura 4.1. Conversão em ésteres em temperaturas diferentes, pressão de 200 bar, 25 minutos de reação e razão molar óleo: etanol de 1:20, utilizando reatores com leito estruturado e sem leito estruturado.

Através da Figura 4.1 é possível afirmar que a utilização do leito estruturado com as pérolas de vidro favorece a conversão em ésteres nas três temperaturas investigadas. Sendo que o melhor resultado 62% foi obtido em 325 °C. Silva *et al.* (2010) obtiveram 53% de conversão utilizando reator de micro tubo, e sem as pérolas o rendimento foi ainda menor 48%, na temperatura de 325 °C.

5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Após a realização dos testes iniciais, as variáveis e seus intervalos foram definidos para a reação propriamente dita. Foi escolhido o intervalo de temperatura (250 a 325 °C), razão molar de óleo: álcool (1:10 a 1:40), tempos de reação (21 a 52 minutos), pressão (100 a 200 bar) e adição de água ao álcool (5 e 10%). A Tabela 5.1 apresenta o intervalo de estudo das variáveis investigadas no presente trabalho.

Tabela 5.1. Condições experimentais das variáveis investigadas.

Variáveis	Condições			
Pressão (bar)	100	150	200	
Temperatura (°C)	250	275	300	325
Razão molar óleo:álcool	1:10	1:20	1:40	
Razão de água (%)	5	10		
Tempo de residência (min)	21	28	42	52

Baseado nos trabalhos de Silva *et al.* (2007), Silva *et al.* (2010), Silva *et al.* (2011), Vieitez *et al.* (2009), Vieitez *et al.* (2010) e Vieitez *et al.* (2011a) foram definidas as condições de trabalho. Sendo que o intervalo de temperatura desses trabalhos chegam até a 350 °C, porém, os autores relatam que nessa temperatura a degradação térmica dos constituintes reacionais são acentuadas. Como os autores relatam que em temperaturas maiores que 325 °C ocorre a decomposição dos produtos, optou-se por trabalhar com

temperaturas até esse valor, para que fosse obtido resultados onde a decomposição não fosse evidenciada.

Quanto à pressão, foi escolhida preocupando-se com viabilidade industrial. Sendo assim, determinou-se que a pressão máxima do trabalho em questão seria de 200 bar. Em pressões maiores que 200 bar, industrialmente se torna inviável.

A razão molar óleo: etanol foi escolhida a partir do trabalho de Silva *et al.* (2007). Os autores estudaram até a razão de 1:100, porém, foi observado que razões molares maiores que 1:40 não alteram significativamente a conversão da reação. Como a quantidade de etanol é um fator crítico, foi definido que as razões molares de óleo: etanol utilizadas nesse trabalho seriam de 1:10, 1:20 e 1:40.

Para se ter um parâmetro de comparação, as porcentagens de água adicionadas ao álcool, foram reproduzidas de acordo com os trabalhos de Vieitez *et al.* (2009), Vieitez *et al.* (2010) e Vieitez *et al.* (2011a).

Os tempos de reação foram reproduzidos do trabalho de Silva *et al.* (2007). Para o tempo de reação de 52 minutos temos a vazão de 1,15 mL/min, para 42 minutos a vazão de 1,44 mL/min, 28 minutos a vazão de 2,16 mL/min e 21 minutos a vazão de 2,89 mL/min; esses valores podem ser obtidos através da Equação 3.1.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo serão discutidos os resultados referentes às variáveis do processo de produção de biodiesel etílico de soja em meio pressurizado: efeito da temperatura, efeito da pressão, efeito da razão molar óleo: etanol, tempo de reação e efeito da adição de água ao meio reacional.

6.1. Influência da temperatura

Com intuito de avaliar o efeito da variável temperatura sobre a conversão em ésteres etílicos, manteve-se fixa a razão molar óleo: etanol em 1:20 e a pressão em 200 bar, variando a vazão de alimentação da mistura reacional ao reator, o que possibilitou a obtenção das curvas de conversão em função do tempo, conforme apresentado na Figura 6.1.

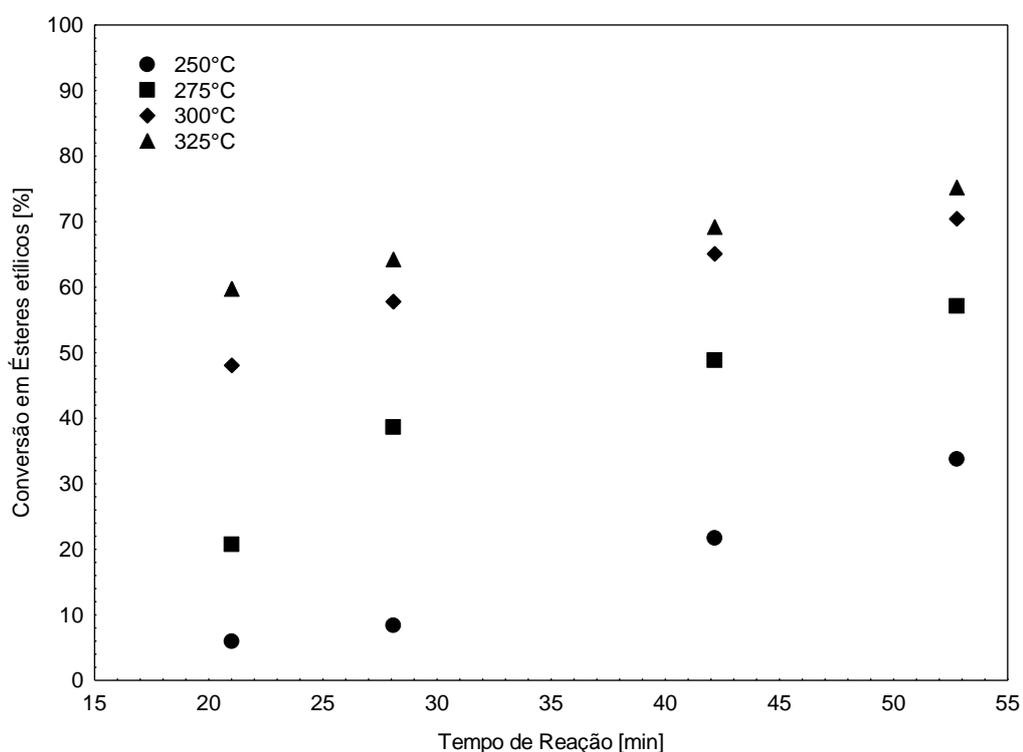


Figura 6.1. Efeito do tempo de reação e temperatura sobre a conversão em ésteres da reação à pressão de 200 bar e razão molar óleo: etanol 1:20.

A partir da Figura 6.1 é possível observar que o melhor resultado (75,20%) foi obtido na condição de 325 °C. A conversão aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de reação, estando de acordo com os resultados apresentados nos trabalhos de (MINAMI e SAKA, 2006; HE *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2010).

He *et al.* (2007) obtiveram 77% de conversão a 310 °C e 350 bar utilizando uma razão molar óleo de soja: metanol de 1:40 em 25 minutos de reação. Como pode ser visto na Figura 6.1, em 21 minutos de reação foi obtido 60% de conversão utilizando o leito estruturado com uma pressão e razão molar de óleo: álcool menor aos que os autores utilizaram.

Silva *et al.* (2007) obtiveram uma conversão de 40% utilizando reator tubular nas condições de 325 °C, 200 bar, razão molar de 1:20 em 25 minutos de reação. Sendo que neste trabalho foi possível obter 65% de conversão nas mesmas condições e tempo de reação de 28 minutos, como pode se verificar na Figura 6.1.

Segundo Anitescu *et al.* (2008) quanto maior a temperatura mais semelhantes ficam as condições entre o álcool e o óleo, são necessárias temperaturas em torno de 400 °C para o sistema estar completamente homogêneo na pressão de 100 bar.

Meei *et al.* (2009) investigaram a produção de biodiesel a partir do etanol em condições supercríticas e óleo de Palma em um reator em batelada. Assim, como foi possível observar neste trabalho, o aumento da temperatura favorece a conversão em ésteres. Os autores obtiveram uma conversão de 79,2% na temperatura de 349 °C, razão molar óleo: etanol de 1:33 em 30 minutos de reação. Neste trabalho, utilizando o processo contínuo, foi possível obter 64% de conversão em ésteres em 325 °C, 200 bar, razão molar óleo: etanol 1:20 em 28 minutos de reação.

Hawash *et al.* (2009) estudaram a transesterificação supercrítica do óleo de pinhão manso em reator batelada. Um dos parâmetros estudados foi o efeito da temperatura sobre a conversão em ésteres metílicos. Os autores observaram que o aumento da temperatura favorece o rendimento da reação.

Na temperatura de 320 °C foi obtido um rendimento de 100% em 4 minutos de reação, pressão de 8,4 bar e razão molar de óleo:metanol de 1:43.

Silva *et al.* (2010), na investigação do efeito da temperatura, obtiveram uma conversão de 70% utilizando o reator de micro tubo, nas condições de 325 °C, 200 bar, razão molar de 1:20 em 45 minutos de reação. Visto que neste trabalho foi possível obter 75% de conversão em 52 minutos de reação, nas mesmas condições de temperatura, pressão e razão molar. Em 42 minutos de reação foi obtido 70,5% de conversão, conforme a Figura 6.1.

Carrillo *et al.* (2011) investigaram a produção de biodiesel de óleo de soja em metanol supercrítico em um reator batelada. Estudaram a evolução dos produtos intermediários (monoglicerídeos e diglicerídes) bem como o rendimento de ésteres metílicos. Foi possível observar que com aumento da temperatura ocorre um incremento na conversão em ésteres. Na condições de 325 °C, 350 bar, razão molar óleo: metanol de 1:43 em 60 minutos de reação conduziu uma conversão de 84% em ésteres. No presente trabalho, na mesma temperatura, porém, em 200 bar, razão molar 1:20 de óleo: etanol e em 52 minutos de reação foi obtido uma conversão em ésteres de 75% conforme a Figura 6.1. Os autores observaram ainda que em temperaturas mais elevadas e em tempos mais longos de reação há redução do rendimento de ésteres, devido à decomposição térmica.

Hee *et al.* (2011) estudaram a transesterificação de gordura animal refinada em metanol supercrítico utilizando reator em batelada Os autores conseguiram uma conversão de 89,9% na temperatura de 335 °C, razão molar de óleo: metanol de 1:45, pressão de 200 bar em 15 minutos de reação. A utilização de gordura animal, mostrou-se satisfatória para produção de biodiesel em meio supercrítico, reduzindo assim os gastos com a utilização do óleo vegetal refinado.

Através dos resultados obtidos, o aumento da temperatura e o tempo de reação favorecem a conversão em ésteres, sendo que os melhores resultados foram obtidos em 325 °C e 52 minutos de reação. É possível observar que na temperatura de 300 °C foi obtido 70% de conversão em ésteres, uma diferença de apenas 5% do valor obtido em 325 °C. No presente trabalho não foi possível

observar se ocorreu degradação dos constituintes da reação, pois dentro da faixa de temperatura estudada observou-se o aumento da conversão com a temperatura.

6.2. Influência da pressão

Os resultados apresentados na Figura 6.1 demonstram que nas temperaturas de 300 °C e 325 °C constatou-se os melhores resultados em termos de conversão, desta forma, o efeito da pressão de reação foi avaliado nestas temperaturas, mantendo fixa a razão molar óleo: etanol em 1:20 (Figuras 6.2 e 6.3).

Foram investigados o efeito da pressão até 200 bar levando em consideração o investimento inicial (custo de equipamentos) para utilizar processos operando em pressões mais elevadas.

Nas Figuras 6.2 e 6.3 nota-se que a pressão tem efeito positivo sobre a conversão da reação, obtendo 70,43 e 75,20% de conversão em ésteres etílicos na pressão de 200 bar e tempo de reação de 52 minutos, sendo assim, condizente com os resultados encontrados nos trabalhos de (MINAMI e SAKA, 2006; SILVA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2010).

Bunyakiat *et al.* (2006) estudaram o efeito da pressão para transesterificação do óleo de coco. Os autores observaram que com o aumento da pressão ocorreu um aumento na conversão. Eles relatam que com pressão mais elevada a densidade do fluido é elevada proporcionando uma condição mais favorável para interação entre as moléculas.

He *et al.* (2007) relatam que a pressão e a temperatura são os fatores mais importantes quando se utiliza o método supercrítico. Sendo a pressão de um grande impacto sobre as propriedades do álcool em condições supercríticas, como a densidade e a intensidade da ligação de hidrogênio. Sendo assim, o aumento da pressão favoreceu o rendimento, passando de 43% em 100 bar para 77% em 400 bar em 25 minutos de reação.

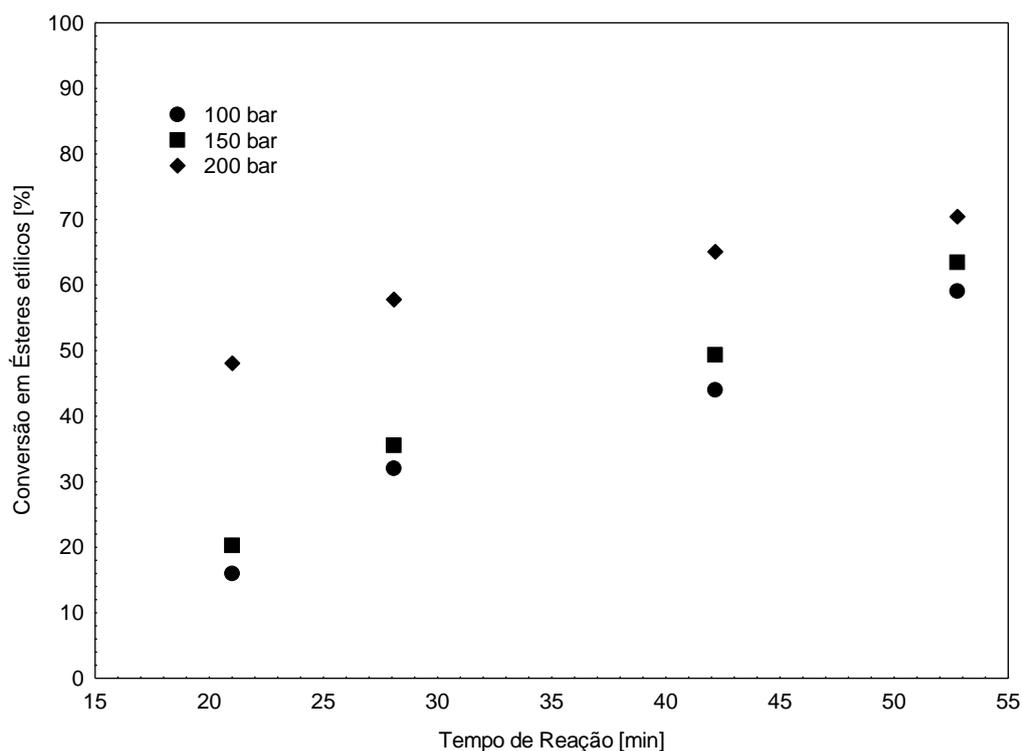


Figura 6.2. Efeito do tempo de reação e pressão sobre a conversão em ésteres da reação à temperatura de 300 °C e razão molar óleo: etanol 1:20.

Song *et al.* (2008) avaliaram o efeito da pressão na transesterificação supercrítica do óleo de palma com metanol em reator batelada. Foi possível observar que em pressões superiores a 300 bar o rendimento da reação não alterou significativamente. Nas condições de 350 °C, 200 bar, 40 minutos de reação e razão molar óleo: metanol de 1:60 foram obtidos aproximadamente 50% de conversão em ésteres. Em condições mais amenas de temperatura e razão molar, neste trabalho foi obtido uma conversão de 65% (Figura 6.2) e 69% (Figura 6.3).

Silva *et al.* (2010) avaliaram o efeito da pressão no rendimento da reação de transesterificação supercrítica. Foi observado que com o aumento da pressão ocorre um incremento no rendimento da reação. Um rendimento de 50% foi obtido na pressão de 150 bar e 70% foi obtido na pressão de 200 bar, temperatura de 325 °C, razão molar óleo:etanol 1:20, em 46 minutos de reação. No presente trabalho, nas mesmas condições de razão molar e

temperatura foram obtidos 55% na pressão de 150 bar e 69% na pressão de 200 bar em 42 minutos reação (Figura 6.3).

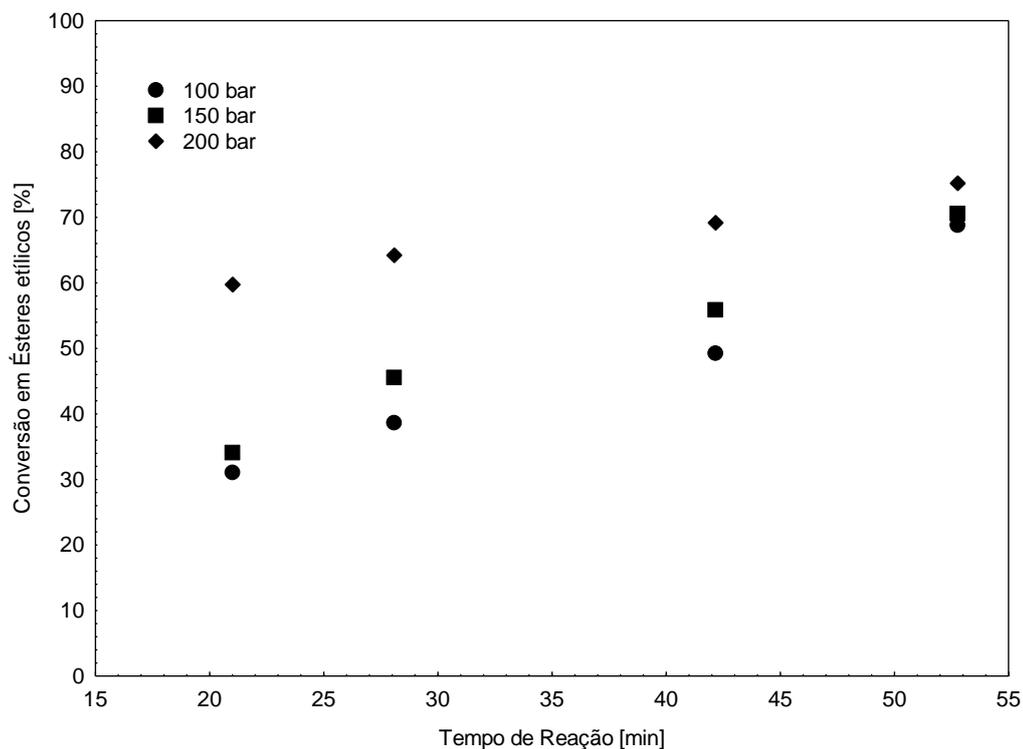


Figura 6.3. Efeito do tempo de reação e pressão sobre a conversão em ésteres à temperatura de 325 °C e razão molar óleo: etanol 1:20.

Choi *et al.* (2011) investigaram a influência da pressão na reação de transesterificação supercrítica em modo contínuo do óleo de palma. Foi possível observar que a pressão influencia significativamente em torno de 70% o rendimento global da reação. Em pressões maiores que 350 bar a pressão não exerce uma influência significativa.

6.3. Influência da razão molar

O efeito da variável razão molar sobre a conversão em ésteres etílicos foi avaliada, mantendo fixa a pressão em 200 bar, variando a temperatura em 300 e 325 °C e o tempo de reação, o que possibilitou a obtenção das curvas de conversão em função do tempo, conforme apresentado nas Figuras 6.4 e 6.5 .

Em reações não catalíticas, a literatura relata que a conversão aumenta com o aumento da razão molar óleo: álcool, e que acima da proporção de 1:40 não há mais aumento na conversão, pois o óleo pode apresentar-se bastante diluído no álcool (WANG *et al.*, 2008). Como pode se verificar nas Figuras 6.4 e 6.5, a razão óleo:álcool de 1:40 foi a que apresentou um maior rendimento em ésteres (80,6 e 83,8%) respectivamente, estando de acordo com os resultados relatados na literatura por (BUNYAKIAT *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2010; MARULANDA *et al.*, 2010).

He *et al.* (2007) obtiveram um rendimento de 78% na razão molar de óleo: metanol de 1:40, em 25 minutos de reação, à 300 °C e 320 bar, sendo que neste trabalho, na mesma proporção, foram obtidos 62% em 28 minutos de reação e 200 bar de pressão como pode ser visto na Figura 6.4. Os autores relatam ainda que nas proporções maiores que 1:40, a razão molar tem pouco efeito sobre o rendimento.

Silva *et al.* (2007) relatam que o resultado obtido com aumento da razão molar óleo: etanol proporciona um maior contato entre os substratos, favorecendo a reação e conseqüentemente a conversão. Além disso, um excesso de reagente desloca a reação para formação dos ésteres etílicos. Eles observaram que em razões molares acima de 1:60 não há efeito significativo na conversão em ésteres etílicos.

Varma e Madras (2007) investigaram o efeito da razão molar de óleo de mamona e óleo de linhaça com etanol em condições supercríticas utilizando o processo em batelada. Os autores relatam que nas proporções de 1:10 a 1:40 a proporção de óleo: etanol teve uma influência considerável no rendimento da reação, sendo que em proporções acima de 1:40 o rendimento em ésteres não foi afetado com o aumento da razão molar.

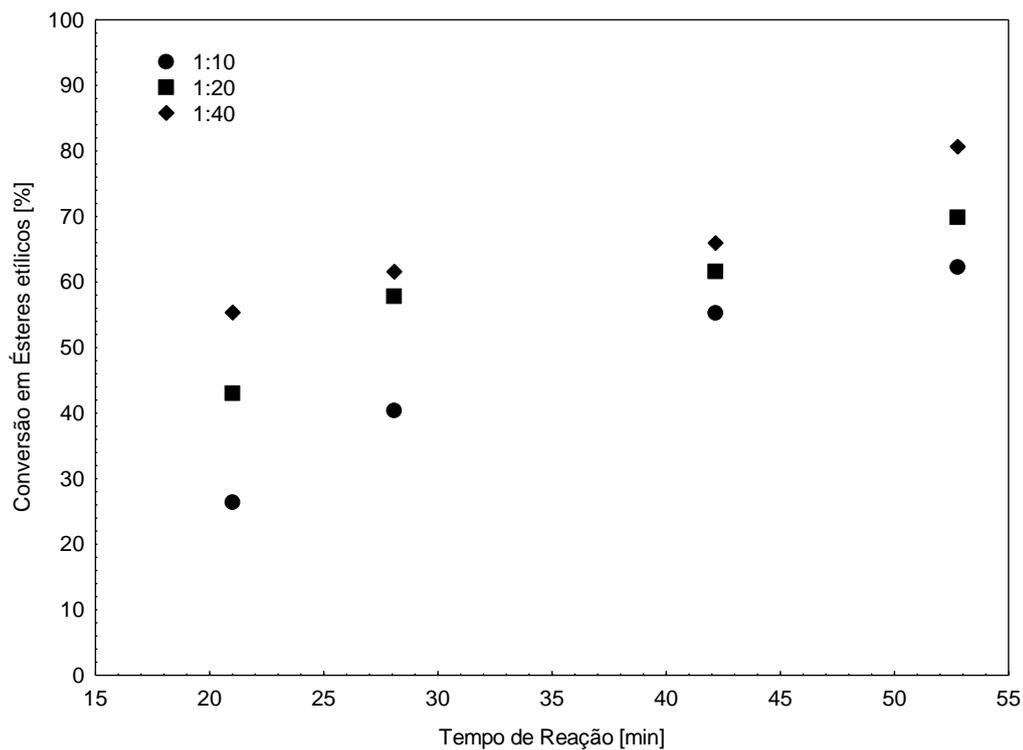


Figura 6.4. Efeito do tempo de reação e razão molar óleo:etanol sobre a conversão em ésteres da reação à temperatura 300 °C e 200 bar de pressão.

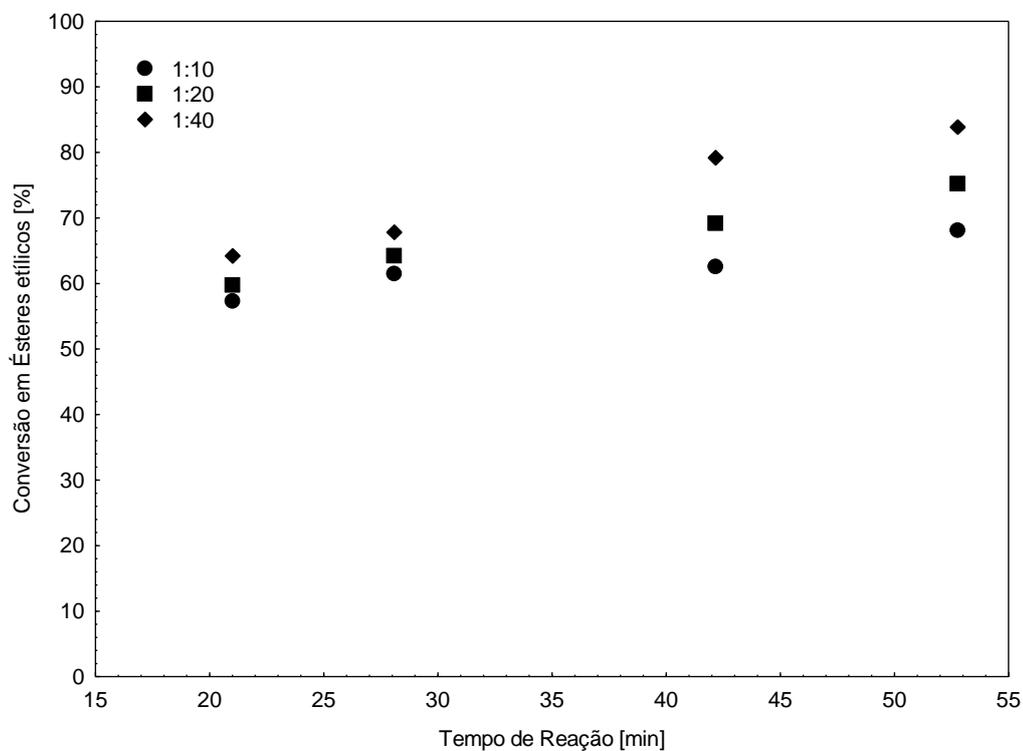


Figura 6.5. Efeito do tempo de reação e razão molar óleo:etanol sobre a conversão em ésteres da reação à temperatura de 325 °C e 200 bar de pressão.

Song *et al.* (2008) observaram que a razão molar afeta positivamente a conversão em ésteres da reação de transesterificação do óleo de palma com metanol em condições supercríticas em reator batelada. Foram avaliados que razão molares óleo: metanol maiores que 1:30 não interferem significativamente no rendimento da reação.

Meei *et al.* (2009) avaliaram o efeito da razão molar na reação de transesterificação supercrítica em reator batelada. Foi verificado que a razão molar influencia significativamente o rendimento da reação até uma razão molar de óleo: etanol 1:30, em valores superiores a esse o aumento não é significativo. Os autores relatam que o melhor resultado (79,2%) foi nas condições de razão molar 1:33, 349 °C em 30 minutos de reação

Tan *et al.* (2010) verificaram que o rendimento das reações com etanol em condições supercríticas aumenta significativamente com o aumento da razão molar utilizando reator em batelada. Esse efeito pode ser verificado neste trabalho. Na Figura 6.4 é possível verificar que a conversão aumenta de 62% (razão molar 1:10) para 80% (razão molar 1:40) em 52 minutos de reação. Na Figura 6.5 onde a temperatura é maior, o mesmo efeito foi verificado, a conversão aumenta de 68% (razão molar 1:10) para 83% (razão molar 1:40) em 52 minutos de reação.

Sawangkeaw *et al.* (2011) avaliaram o efeito da razão molar na produção de bicomcombustíveis a partir do óleo de palma com metanol e etanol em condições supercríticas utilizando reator em batelada. Os autores observaram que com aumento da razão molar óleo: álcool de 1:3 até 1:24 a conversão em ésteres é favorecida. Sendo encontrada uma conversão de aproximadamente 80% em 10 minutos de reação, razão molar óleo:etanol 1:24, 400 °C e 150 bar. No presente trabalho, utilizando o processo contínuo, foi obtido uma conversão de 46% a 300 °C (Figura 6.4) e 59% a 325 °C (Figura 6.5), nas condições de 200 bar, 21 minutos de reação e razão molar óleo: etanol de 1:20.

O estudo neste trabalho ficou até a razão molar de 1:40, levando em consideração o que já havia relatado na literatura que em proporções maiores não ocorre uma influência significativa. E como a quantidade de álcool, que é necessário para a realização da reação em condições supercríticas, já ser

elevada, o interesse deve ser em diminuir as proporções e não em aumentá-las.

Foi possível observar que em proporções de 1:20 (Figuras 6.4 e 6.5) é obtido rendimentos significativos em tempos de reação de 52 minutos, 80% em 300°C e 83 % em 325 °C, sendo isso importante, pois é possível reduzir a quantidade de álcool utilizado.

6.4. Efeito da adição de água ao álcool

Com o intuito de avaliar a adição de água ao álcool, foram selecionadas as condições que apresentaram os melhores resultados. Sendo, temperaturas de 300 e 325 °C, razão molar de óleo: etanol de 1:20 e 1:40, pressão de 200 bar. E foram adicionados 5 e 10% de água em relação à massa de álcool.

As Figuras 6.6 e 6.7 apresentam os resultados obtidos nas condições de razão molar óleo: etanol 1:20, pressão de 200 bar e temperaturas de 300 e 325 °C. O melhor resultado, 83,71%, foi obtido com adição de 10 % de água ao meio reacional e sob a temperatura de 325 °C. Esse resultado está de acordo com que é apresentado na literatura. Segundo Vieitez *et al.* (2009), Vieitez *et al.* (2010) e Vieitez *et al.* (2011), a adição de água às reações de transesterificação resulta em maiores taxas de conversão e na diminuição da degradação.

Kusiana e Saka (2004) relatam que a presença de água ao meio reacional envolve a ocorrência de um mecanismo mais rápido (Hidrólise) paralelo à transesterificação anidra. Acredita-se que devido a essa reação (hidrólise), a adição de água favoreceu as conversões em ésteres etílicos, proporcionando a possibilidade de utilizar matérias-primas mais baratas, pois não necessitam passar por pré-tratamentos.

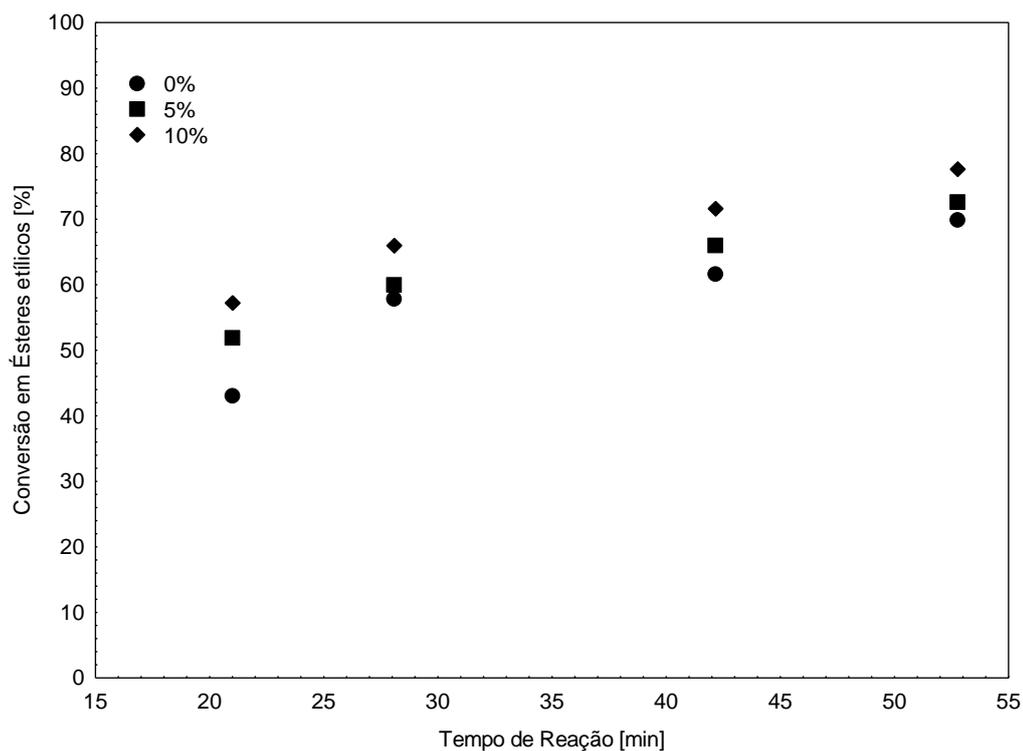


Figura 6.6. Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sobre a conversão em ésteres da reação à razão molar de óleo: etanol de 1:20, temperatura de 300 °C e 200 bar de pressão.

Segundo Warabi *et al.* (2004), a presença de água na matéria-prima pode hidrolisar os ácidos graxos livres presentes no óleo. Esse efeito não apresenta nenhum problema no sistema em condições supercríticas, pois a reação ocorrerá de forma mais rápida que a transesterificação, favorecendo o rendimento da reação.

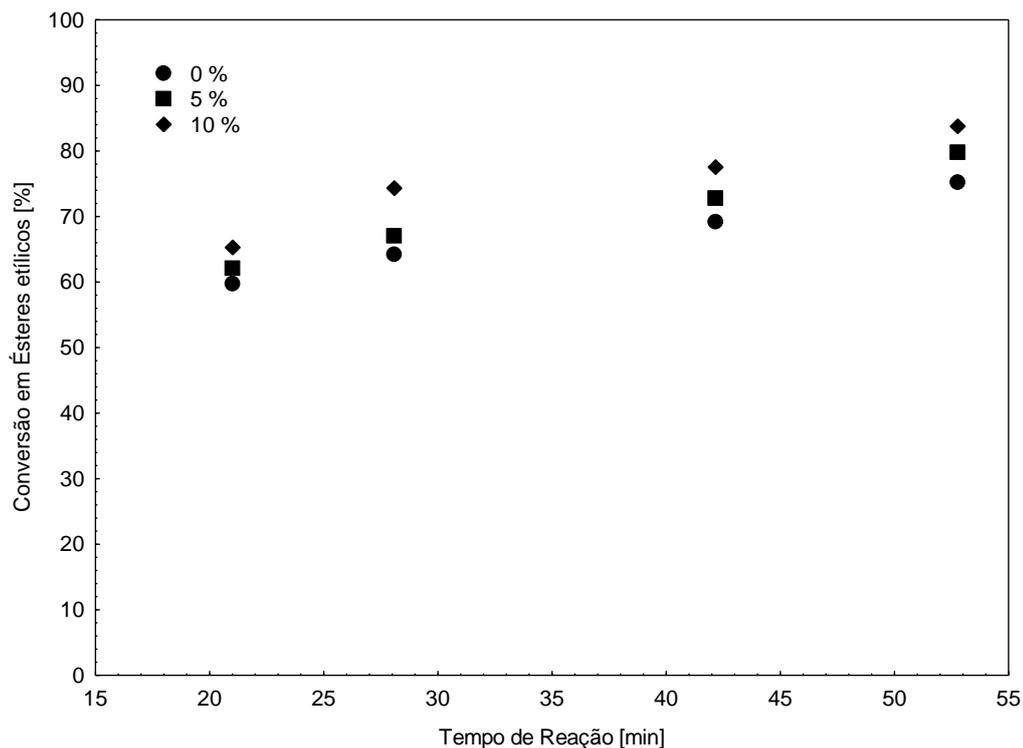


Figura 6.7. Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sobre a conversão em ésteres da reação à razão molar de óleo: etanol de 1:20, temperatura de 325 °C e 200 bar de pressão.

Vieitez *et al.* (2009) investigaram o efeito da temperatura na eficiência da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em condições supercríticas, em um processo contínuo, adicionando água ao álcool. A síntese de ésteres foi favorecida com a adição de água ao álcool, reduzindo a degradação térmica dos ésteres etílicos. Os autores obtiveram um rendimento de 70% nas condições: 325 °C, 1:40 óleo: etanol, 10% água, 200 bar, em 42 minutos de reação. Neste trabalho, como pode ser observado na Figura 6.6, foi obtido, no mesmo tempo de reação, porcentagem de água adicionada e pressão, uma conversão de 71%, sendo que as condições de temperatura e razão molar foram menores. Na Figura 6.7, onde a temperatura, pressão e tempo de reação foram as mesmas, foi obtido 77% de conversão sob razão molar de 1:20 e 10% de água.

Vieitez *et al.* (2010) relatam que a presença de água ao meio reacional pode atuar como catalisador ácido para o processo, além de reduzir os efeitos da decomposição dos ácidos graxos.

Foi investigado o efeito da adição de água à razão molar de 1:40, temperaturas de 300 e 325 °C, em 200 bar de pressão. As Figuras 6.8 e 6.9 contêm os resultados obtidos nessas condições, sendo que o melhor (90,46%) foi obtido com adição de 10% de água ao álcool e temperatura de 325 °C.

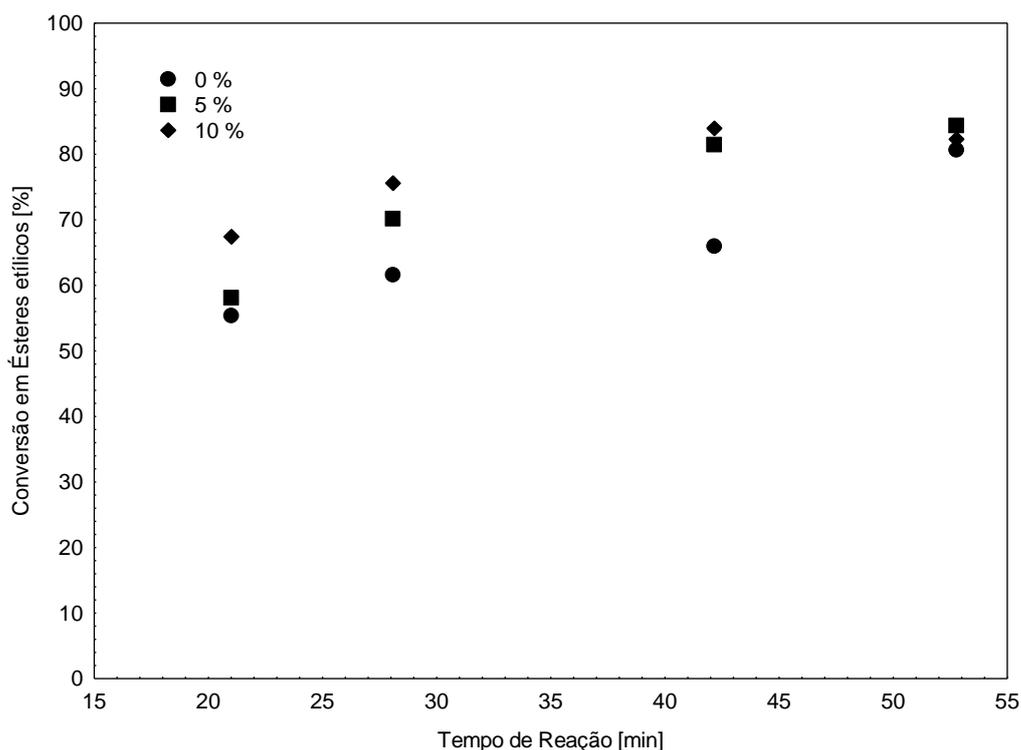


Figura 6.8. Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sob a conversão em ésteres da reação à razão molar de óleo: etanol de 1:40, temperatura de 300 °C e 200 bar de pressão.

Vieitez *et al.* (2011a) estudaram a transesterificação do óleo de mamona com etanol em condições supercríticas, com adição de água ao álcool. A maior conversão em ésteres etílicos (74,2%) foi alcançada nas condições de 300 °C, 200 bar e concentração de 5% de água ao álcool, em 42 minutos de reação. Neste trabalho, na Figura 6.8, sob as mesmas condições, foi obtido uma conversão de 81%. Na Figura 6.9, onde a temperatura é maior, foi obtido 84% de conversão.

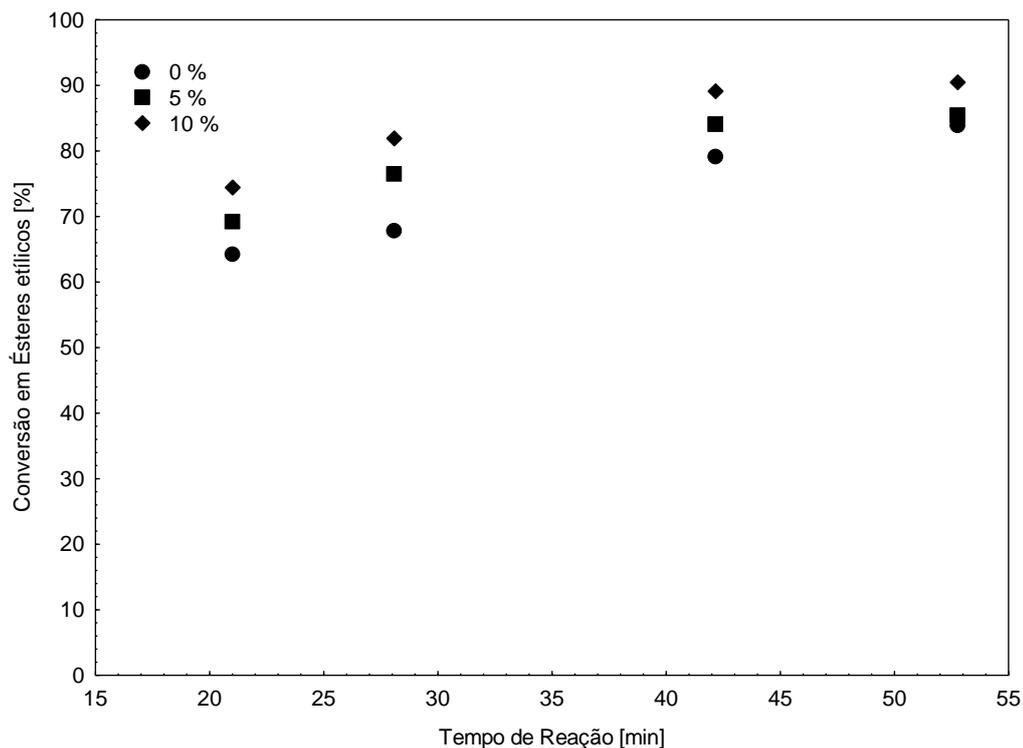


Figura 6.9. Efeito do tempo de reação e da adição de água ao álcool sob a conversão em ésteres da reação à razão molar de óleo: etanol de 1:40, temperatura de 325 °C e 200 bar de pressão.

Velez *et al.* (2012) avaliaram o efeito da água na etanolise, em condições supercríticas. Os autores observaram que a presença da água aumentou a taxa de conversão da reação em ésteres etílicos. Com a adição de 4% de água à massa de etanol, em 20 minutos de reação, 320 °C, 200 bar e razão molar de óleo: etanol de 1:40 foi obtido 78% de conversão, sendo que sem a presença de água os autores obtiveram 70% sob as mesmas condições. No presente trabalho, o mesmo efeito foi observado quando comparado com os resultados obtidos sem a presença de água (64% de conversão), nas condições de 325 °C, 200 bar, razão molar óleo: etanol 1:40, em 21 minutos de reação, e com a adição de 5% de água a conversão aumentou para 74%.

7. CONCLUSÃO

Tendo em vista o presente trabalho “Produção contínua de ésteres etílicos a partir do óleo de soja utilizando etanol supercrítico em leito estruturado”, e seus objetivos propostos, conclui-se que:

- O aparato experimental, montado para condução das reações em modo contínuo, utilizando reator com leito estruturado, demonstrou ser satisfatório e bastante flexível, possibilitando a investigação de distintas variáveis do processo de forma segura e reproduzível;
- A utilização do reator com leito estruturado demonstrou ser uma alternativa interessante para amenizar a transferência de massa, favorecendo o rendimento em ésteres, pois utilizando o reator de leito estruturado, sob as mesmas condições operacionais, o rendimento passou de 48% para 62%;
- É possível afirmar que com o aumento da temperatura, pressão, tempo de reação e razão molar, o rendimento da reação é favorecido. Maiores rendimentos em ésteres (83,85%) foram obtidos em pressão de 200 bar, temperatura de 325 °C, razão molar óleo: etanol de 1:40, em 52 minutos de reação;
- A adição de água ao álcool promoveu maiores rendimentos em ésteres. Uma conversão de 90,46% foi obtida com a adição de 10% de água, razão molar óleo: etanol 1:40, temperatura 325 °C, pressão de 200 bar e tempo de reação em 52 minutos.

8. SUGESTÕES

Diante dos resultados obtidos, foram definidas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- i) Realizar a modelagem cinética da reação de transesterificação em modo contínuo em condições supercríticas, focando a produção de ésteres em função da temperatura, pressão, razão molar óleo:etanol, tempo de reação e adição de água ao álcool utilizando os resultados deste trabalho;
- ii) Acompanhar a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos durante a reação de transesterificação em condições supercríticas em modo contínuo;
- iii) Investigar outras faixas de temperatura, pressão, razão molar e realizar o estudo de degradação térmica em temperaturas e tempos de reação elevadas;
- iv) Estudar as propriedades do biodiesel produzido dentro das normas estabelecidas pela ANP (Agencia Nacional do Petróleo);
- v) Estudar a utilização de outros recheios inertes com diâmetros menores e maiores aos utilizados neste trabalho;
- vi) Realizar o estudo da transferência de fase entre o óleo de soja e o etanol nas condições de temperatura, pressão, razão molar e adição água.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated Technology for Supercritical Biodiesel Production and Power Cogeneration. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1391-1399, 2008.

ANP: **Agência Nacional de Petróleo**. www.anp.gov.br. Acessado em outubro de 2011.

ATAYA, F.; DUBE', M. A.; TERNAN, M. Transesterification of Canola Oil to Fatty Acid Methyl Ester (FAME) in a Continuous Flow Liquid-Liquid Packed Bed Reactor. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 3551–3556, 2008.

AUGIER, F.; IDOUX, F.; DELENNE, J.Y. Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 1055–1064, 2010.

BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 812-817, 2006.

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

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

CHAI, S.H.; WANG, H.P.; LIANG, Y.; BO-QUING, X. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 342-349, 2007.

CHEN, C. H., CHEN, W. H., CHANG, C. M. J., LAI, S. M., TU, C.H. Biodiesel production from supercritical carbon dioxide extracted Jatropha oil using subcritical hydrolysis and supercritical methylation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, p. 228-234, 2010.

CHOI, C. S.; KIM, J. W.; JEONG, C. J.; KIM, H.; YOO, K. P. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 365–370, 2011.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química** 4. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 896p.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de massa** 2. ed. Campinas: Unicamp, 2002, 729p.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat Mass Transfer**, v. 42, p. 279–310, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 2271-2282, 2006.

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

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

FANG, T.; WAHYUDIONO, AL-DURI, B.; SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y. Supercritical methanol process of modifying oil byproduct for concentrating natural tocopherols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5325-5332, 2007.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOLIDIS, A.P.; POMONIS, P.J.; KONTOMINA, M.G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 671- 676, 2009.

GEORGOGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P.J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Fuel processing technology**, v. 89, p. 503-509, 2008.

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

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

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

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; MORIYAMA, K.; SAKURAI, N. Transesterification of Sunflower Oil with Methanol in a Microtube Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 1357-1363, 2009.

HAAS, M. J.; McALLON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. **Bioresour Technology**, v. 97, p. 671-678, 2006.

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

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

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

HEE, Y. S.; SEON, M. L.; SEONG, Y. B.; SEA, C. O. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 332-338, 2011.

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

ILHAM, Z.; SAKA, S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2735-2740, 2010.

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

IMAHARA, H.; XIN, J.; SAKA, S. Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. **Fuel**, v. 88, p. 1329-1332, 2009.

KANSEDO, J.; LEE, T. K.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 271-276, 2009.

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.

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

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

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

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol. **Fuel**, v.91, p. 229-237, 2012.

LIM, Y.; LEE, H. S.; LEE, Y. W.; HAN, C. Design and Economic Analysis of the Process for Biodiesel Fuel Production from Transesterificated Rapeseed Oil Using Supercritical Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 5370-5378, 2009.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H.; Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1076–1082, 2008.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; JÚNIOR, J. G. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MAHESH, N. V.; PARAG, A. D.; GIRIDHAR, M. Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. **Fuel**, v. 89, p. 1641-1646, 2010.

MALDONADO, J. G. G.; BASTOUL, D.; BAIG,S.; ROUSTAN, M.; H'EBRARD, G. Effect of solid characteristics on hydrodynamic and mass transfer in a fixed bed reactor operating in co-current gas–liquid up flow. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p.1190–1200, 2008.

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

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

MARULANDA, V. F.; ANITESCU, G. TAVLARIDES, L. L. Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification. **Energy Fuels**, v. 24, p. 253-260, 2010.

MEEI, M. G.; KEAT, T. L.; SUBHASH, B. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 286-292, 2009.

MEDINA, J. Q.; CARRILLO, P. O. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 56-63, 2011.

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

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

NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C., TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 29-37, 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIROA, L. L. N.; REZENDEA, M. J. C.; RIBEIROA, N. M.; TORRES, E. A.; LOPESC, W. A.; PEREIRAC, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3975- 3981, 2008.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of gases and liquids. **McGraw-Hill Book Company**, 4 ed., 1987.

SAWANGKEAWA, R.; BUNYAKIATA, K.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2285-2292, 2011.

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, p. 5304-5309, 2007.

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

SILVA, C.; LIMA, A. P.; CASTILHOS, F., CARDOZO, L. F.; OLIVEIRA, J. V. Non-catalytic production of fatty acid ethyl esters from soybean oil with supercritical ethanol in a two-step process using a microtube reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 526-532, 2011.

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

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SU, Y; ZHAO, Y.; JIAO, F.; CHEN, G.; YUAN, Q. The Intensification of Rapid Reactions for Multiphase Systems in a Microchannel Reactor by Packing Microparticles. **AIChE Journal June**, v. 57, p. 1409 – 1418, 2011.

SUN, J; JU, J.; JI, L.; ZHANG, L.; XU, N. Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 1398-1403, 2008.

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

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. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 88-91, 2010.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A Review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2452-2456, 2011.

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

TRENTIN, C. M.; LIMA, A. P.; ALKIMIM, I. P.; SILVA, C.; CASTILHOS, F.; MAZUTTI, M.A.; OLIVEIRA, J. V. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 952-958, 2011.

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. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p.61-70, 2010.

VARMA, M.; MADRAS,G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p 1–6, 2007.

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

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIAN, I. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 558-563, 2009.

VIEITEZ, I; SILVA, C; ALCKMIN, I; BORGES,G; CORAZZA, F.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIA, I. Continuous catalyst-free

methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1976–1981, 2010.

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

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

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M.A; MCLEAN, D.D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 267-272, 2006.

WANG, C.; ZHOU, J.; CHEN,W.; WANG,W.; WU,Y.; ZHANG, J.; CHI, R.; YING, W. Effect of weak acids as a catalyst on the transesterification of soybean oil in supercritical methanol. **Energy & Fuels**, v. 22, p.3479–3483, 2008.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, v. 9, p. 283-287, 2004.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6587-6601, 2008.

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

XIN, J.; IMAHARA, H.;SAKA, S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1807–1813, 2008.