

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA – NÍVEL DE MESTRADO

SÍNTESE CONTÍNUA E NÃO CATALÍTICA DE ÉSTERES ETÍLICOS:
ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

ANA CAROLINA DE ARAUJO ABDALA

TOLEDO

2013

ANA CAROLINA DE ARAUJO ABDALA

**“SÍNTESE CONTÍNUA E NÃO CATALÍTICA DE ÉSTERES
ETÍLICOS: ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO”**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Bioenergia, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Edson da Silva

Co-orientadora: Profa. Dra. Camila da Silva

Toledo - PR- Brasil

2013.

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

A135s	<p>Abdala, Ana Carolina de Araújo Síntese contínua e não catalítica de ésteres etílicos : esterificação e transesterificação / Ana Carolina de Araújo Abdala. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013. xviii, 107 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva Coorientadora: Profa. Dra. Camila da Silva Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação "Stricto sensu" em Bioenergia Inclui Bibliografia: fls. 89-107</p> <p>1. Bioenergia – Dissertações 2. Biodiesel supercrítico 3. Óleos e gorduras alimentícias 4. Transesterificação 5. Processo contínuo 6. Processo não catalítico 7. Ácido oleico 8. Fontes alternativas de energia I. Silva, Edson Antonio da, Orient. II. Silva, Camila da, Orient. III. T</p>
CDD 20. ed. 665.3	

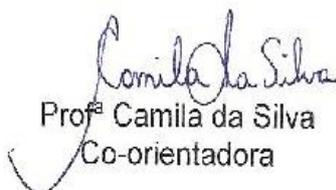
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por ANA CAROLINA DE ARAUJO ABDALA a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 15 de fevereiro de 2013

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Orientador



Prof.^a Camila da Silva
Co-orientadora



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por guiar meus passos e me apontar os melhores caminhos, permanecendo sempre ao meu lado.

Aos meus amados pais, Marcio Milken Abdala e Regina Celis de Araújo Abdala, que, mesmo com a distância, se fizeram presentes em todos os momentos. Agradeço o apoio, atenção, preocupação, zelo, incentivo e carinho que tiveram para comigo, todos os dias da minha vida, e especialmente durante a realização deste trabalho.

Aos meus amados irmãos Gabriel de Araújo Abdala e Ana Rita de Araújo Abdala, que permaneceram meus companheiros em todos os momentos, e mesmo com a distância se fizeram presentes em minha vida, me ajudando a enfrentar as dificuldades.

Ao meu orientador, Professor Doutor Edson da Silva. Obrigada pela orientação, e pela confiança. Agradeço também a oportunidade a mim concedida, e por acreditar no meu trabalho, possibilitando-me chegar até aqui.

À Professora Doutora Camila da Silva, pela orientação neste trabalho e pela oportunidade a mim concedida. Agradeço todo o aprendizado, paciência, cobrança, dedicação, oportunidade e principalmente pelo exemplo de profissionalismo. Agradeço também todos os conselhos, palavras de incentivo e apoio, mesmo nos momentos de dificuldades, principalmente quando nem tudo dava certo. Seu comprometimento foi de suma importância para chegar até aqui.

Ao programa de pós-graduação em Bioenergia - Associação em rede, em especial a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade.

À Universidade Estadual de Maringá e ao Professor Doutor Lúcio Cardozo Filho, pela infraestrutura, materiais e equipamentos disponibilizados, os quais foram fundamentais para condução deste trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá - Campus Umuarama, pela infraestrutura, materiais e equipamentos disponibilizados, os quais foram fundamentais para condução deste trabalho.

Aos meus companheiros de trabalho Vitor Augusto dos Santos Garcia, Simone Belorte de Andrade, Leandro Pinto e a todos os integrantes do laboratório de pesquisa da Universidade Estadual de Maringá. Agradeço as palavras amigas e o companheirismo, que foram de suma importância para o desenvolvimento desta pesquisa.

As queridas amigas Djéssica Tatiane Raspe, Talita Amábile Colonelli e Caroline Portilho Trentin e a todos os integrantes do laboratório de pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – Campus Umuarama. Agradeço a ajuda, a companhia e a amizade, durante as dificuldades enfrentadas.

A toda turma do Mestrado em Bioenergia, com ingresso no ano de 2011. Devido à associação em rede do programa, tivemos oportunidades de nos relacionar melhor, permanecendo juntos como uma família, nas matérias cursadas e nos demais momentos. Em especial a Karla Meneguetti pela amizade verdadeira, todo o apoio e ajuda. Ao Marcelo Russo, por me acolher em Guarapuava, sempre que necessário, com amizade e carinho jamais vistos. Ao Douglas Aguiar e ao Guilherme Arielo pela paciência e companheirismo. Agradeço a todos vocês, pois a amizade nas questões acadêmicas e pessoais contribuiu muito para o meu crescimento.

Aos servidores da Universidade Estadual de Maringá, em especial a Fernando, Donizete e Guerra.

As amigadas verdadeiras que me acompanharam em todos os momentos.

“Não tenha medo da vida, tenha medo de não vivê-la. Não há céu sem tempestades, nem caminhos sem acidentes. Só é digno do pódio quem usa as derrotas para alcançá-lo. Só é digno da sabedoria quem usa as lágrimas para irrigá-la. Os frágeis usam a força; os fortes, a inteligência. Seja um sonhador, mas una seus sonhos com disciplina, pois sonhos sem disciplina produzem pessoas frustradas. Seja um debatedor de ideias. Lute pelo que você ama.”

Augusto Cury

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Bioenergia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia.

SÍNTESE CONTÍNUA E NÃO CATALÍTICA DE ÉSTERES ETÍLICOS: ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Ana Carolina de Araujo Abdala

Orientadores: Edson Antônio da Silva

Camila da Silva

O presente trabalho teve como objetivo investigar a produção de ésteres etílicos nas reações de esterificação do ácido oleico (AO) e transesterificação de óleo residual de fritura (ORF), ambas em etanol supercrítico pelo método não catalítico. Os experimentos foram realizados em um reator tubular com leito empacotado operado em modo contínuo. As reações de esterificação foram conduzidas com temperatura na faixa de 200 a 325°C, pressão de 15 e 20 MPa e razão molar AO:etanol na faixa de 1:3 a 1:12. A partir dos resultados, foi possível observar que a temperatura e a pressão influenciaram positivamente a conversão nas reações de esterificação do ácido oleico, com rendimentos de 93,5%, observados a 325°C e 20 MPa, em 40 minutos de reação. Já o excesso de álcool no sistema reacional não proporcionou diferenças significativas nas conversões, com a razão molar ótima, definida em 1:6 (AO:etanol). As reações de transesterificação foram conduzidas no intervalo de temperatura de 275 a 325°C, pressão fixa de 20 MPa, adotando razão mássica de ORF para etanol de 1:0,5 e 1:1, variando-se o tempo de residência, possibilitando a determinação das condições ótimas para a síntese de ésteres etílicos. Resultados apreciáveis nas reações de álcoolise foram verificados em 325°C, razão mássica de ORF para etanol de 1:1 e tempo de residência de 40 minutos. Utilizando a razão mássica ORF:etanol selecionada como a mais adequada, ainda foi avaliado o efeito da adição de água ao meio reacional (0, 5 e 10% de água em relação à massa do etanol), visando investigar a viabilidade técnica da utilização de matérias-primas de menor

qualidade e menor custo que contenham água em sua composição. O efeito da adição de co-solvente hexano (0, 5, 10 e 20% de hexano em relação à massa dos substratos) bem como o efeito da adição de biodiesel de soja (0, 20 e 40% de biodiesel de soja em relação à massa dos substratos) também foram investigados, buscando melhorar o desempenho da reação. Rendimentos apreciáveis foram observados nas reações com 5% de adição água e 20% de hexano. Os melhores resultados referentes à adição de biodiesel de soja ao meio reacional foram observados nas reações conduzidas com 40% de biodiesel de soja, porém, levando-se em conta a quantidade de ésteres adicionada ao processo, a condição considerada ótima foi de 20% de adição de biodiesel de soja. A partir das melhores condições de processo, a cinética da álcoolise supercrítica foi investigada com reações conduzidas com tempo de residência na faixa de 0 a 70 minutos e os resultados apreciáveis foram de: 83% em ésteres etílicos, obtidos em 300°C, 70 minutos de reação, utilizando 5% de água, 87% em ésteres etílicos observados em 300°C, 70 minutos de reação, utilizando 20% de hexano e 82% em ésteres etílicos alcançados em 325°C, 50 minutos de reação, utilizando 20% de biodiesel de soja. Por fim, a estabilidade dos componentes do meio reacional da álcoolise foi investigada. Temperaturas de reação de até 300°C resultam em decomposições <10% com tempo de residência de 20 minutos. Porém, as reações com tempos de residência mais longos, apresentaram taxas de decomposição dos constituintes do meio reacional mais elevadas.

Palavras chaves: óleo residual de fritura, ácido oleico, biodiesel supercrítico, processo contínuo.

Thesis' abstract submitted to the Bioenergy Master Programme as part of the requirements to the acquirement to Master Degree.

CONTINUOUS AND NON CATALITIC SYNTHESIS OF ETHYL ESTERS: ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION

Ana Carolina de Araujo Abdala

Adivisers: Edson Antônio da Silva

Camila da Silva

The current work aimed to investigate the production of ethyl esters which result from the esterification reactions of oleic acids (AO) and transesterification of residual fried oils (ORF), both in supercritical ethanol through non-catalytic method. The experiments were carried out in a packed bed reactor operated in continuous mode. The esterification reactions were carried out under a temperature from 200 to 325°C, pressure of 15 and 20 MPa and molar ratio AO: ethanol in the range of 1:3 to 1:12. From the results on, was possible to note, that the temperature and the pressure influenced positively the conversion on the esterification reaction of oleic acid, with an income of 93, 5%, observed under 325°C and 20MPa, in a reaction that last 40 minutes. The excess of alcohol in the reactional system didn't provide significant differences in the conversions, with the optimum molar ratio, defined in 1:6 (AO: ethanol). The transesterification reactions, were carried out with pauses of temperatures from 275 to 325°C, pressure fixed of 20MPa, adopting the mass ratio of ORF to ethanol of 1:0.5 and 1:1, varying the residence time, leading the determination of great conditions to the ethyl esters synthesis. Notable results in the alcoholysis reactions were observed at 325°C, mass ratio of ORF to ethanol at 1:1 and residence time of 40 minutes. Using the molar ratio ORF: ethanol selected as the best suitable, was also evaluated the effect of the water addition to the reactional medium (0, 5 and 10% of water relative to the ethanol mass), in order to investigate the technical viability of the use of low quality and costs of the raw materials containing water in the composition. The effect of addition of decane-hexane solvent (0, 5, 10 and 20% of hexane compared to the substrates

mass), as well the effect of addition of soy bio-fuel (0, 20 and 40% of soy bio-fuel compared to substrates mass), were also investigated, in order to improve the performance of the reaction. Notable incomes were observed in the reaction with 5% of water addition and 20% of hexane. The best results related to the soy bio-fuel addition to the reactional medium were observed in the reactions carried out with 40% of soy bio-fuel, however, taking into consideration the amount of esters added to the process, the condition considered great was with 20% soy bio-fuel.. From the best conditions of the process, the kinetic daalcoholise super-critical was investigated with the reactions conducted with the residence time from 0 to 70 minutes and the notable results were: 83% in ethyl esters, obtained in 300°C, 70 minutes of reaction, using 5% of water, 87% in ethyl esters observed in 300°C, 70minutes of reaction, using 20% of hexane and 82% in ethyl esters obtained in 325°C, 50 minutes of reaction, using 20% of soy bio-fuel. Lastly, the stability of the daalcoholise reactional medium was investigated. Temperatures of reaction till to 300°C resulted in decomposition <10% with residence time of 20 minutes. However, the reactions with longer residence time, showed a higher ratio of decomposition of the constituents of the reactional medium.

Keywords: Residual fried oil, oleic acid, super-critical, bio-fuel, continuous process.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xv
	LISTA DE
TABELAS	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa	2
1.2. Objetivos	5
1.3. Estrutura do trabalho	5
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1. Biodiesel	6
2.1.2. Biodiesel no cenário brasileiro	8
2.2. Substratos para obtenção do biodiesel	10
2.2.1. Álcoois	10
2.2.2. Matriz Oleaginosa	11
2.2.2.1. Óleos residuais de fritura	13
2.2.2.2. Ácidos graxos livres	15
2.3. Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação	16
2.3.1. Catálise Homogênea	19
2.3.2. Catálise Enzimática	20
2.3.3. Catalise Heterogênea	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Produção de biodiesel pelo método supercrítico e não catalítico	23
3.1.1. Reações em modo batelada	25
3.1.2. Reações em modo contínuo	30

3.1.3. Decomposição dos compostos do meio reacional na transesterificação supercrítica	34
3.2. Tendências para o método supercrítico	36
3.2.1. Adição de co-solvente	36
3.2.2. Reações em duas etapas reacionais	39
3.2.3. Efeitos da transferência de massa	41
3.3. Considerações em relação ao estado da arte	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. Materiais	45
4.2. Reações de esterificação e transesterificação supercrítica em modo contínuo	46
4.2.1. Aparato experimental	47
4.2.2. Procedimento experimental	49
4.3. Metodologias analíticas	50
4.3.1. Ácidos graxos livres	50
4.3.2. Ésteres de ácidos graxos	51
4.3.3. Decomposição	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Produção de ésteres etílicos a partir da esterificação de ácido oleico em modo contínuo	53
5.1.1 Efeito da Razão Molar ácido oleico:etanol	53
5.1.2. Efeito da pressão	56
5.1.3. Efeito da temperatura	59
5.2. Produção de ésteres etílicos a partir da transesterificação de óleos residuais de fritura	61
5.2.1. Efeito da Razão Mássica ORF:etanol e temperatura	61
5.2.2. Efeito da adição de água	67
5.2.3. Efeito do co-solvente	72

5.2.4. Adição de biodiesel de soja	77
5.2.5. Cinética Reacional	82
6. CONCLUSÕES	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8. REFERÊNCIAS	89

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel – Perfil Nacional _____ 13
- Figura 2.2. Representação da reação de transesterificação _____ 17
- Figura 2.3. Etapas intermediárias da Transesterificação _____ 18
- Figura 4.1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica: (AG) agitador mecânico, (MR) mistura reacional, (BL) bomba de alta pressão de líquidos, (VC) válvula de via única, (T1, T2, T3) indicadores de temperatura, (RT) reator tubular, (RLE) reator de leito empacotado, (F) forno, (SR) sistema de resfriamento, (IP) indicador de pressão, (V) válvula *back pressure* _____ 48
- Figura 4.2. Vista geral dos reatores utilizados para realização da reação de transesterificação supercrítica, sendo RT (reator tubular) e RLE (reator de leito empacotado) _____ 49
- Figura 5.1. Efeito da razão molar sobre a conversão do ácido oleico para pressão de 20 MPa e temperaturas de: 300°C (a) e 325°C (b) _____ 54
- Figura 5.2. Efeito da pressão sobre a conversão do ácido oleico para razão molar 1:6 e temperaturas de: 300°C (a) e 325°C (b) _____ 58
- Figura 5.3. Efeito da temperatura sobre a conversão do ácido oleico para razão molar 1:6 e pressão de 20 Mpa _____ 59
- Figura 5.4. Efeito da razão mássica ORF:etanol e temperatura no rendimento em ésteres etílicos, a 20 Mpa _____ 63

Figura 5.5. Efeito da razão mássica (ORF:etanol) e da temperatura na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa_____67

Figura 5.6. Efeito da adição de água ao meio reacional na síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1(óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b)_____69

Figura 5.7. Efeito da adição de água e da temperatura, na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b)_____71

Figura 5.8. Efeito da adição do co-solvente hexano ao meio reacional na síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1(óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b)_____74

Figura 5.9. Efeito da utilização de co-solvente hexano e da temperatura, na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa, razão mássica 1:1(óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b)___76

Figura 5.10. Efeito da adição de biodiesel de soja ao meio reacional na síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1(óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b)___78

Figura 5.11. Efeito da adição de biodiesel de soja ao meio reacional e da temperatura, na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b)_____81

Figura 5.12. Cinética da síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1 óleo residual de fritura: etanol_____84

Figura 5.13. Decomposição dos ácidos graxos no estudo da cinética da síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa e razão mássica 1:1 óleo residual de fritura: etanol_____84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Representação da capacidade brasileira de produção de biodiesel	10
Tabela 2.2. Vantagens e desvantagens de metanol e etanol na produção de biodiesel	11
Tabela 2.3. Trabalhos publicados nos últimos 8 anos referentes a reações não catalíticas em modo batelada	28
Tabela 2.4. Trabalhos publicados nos últimos 8 anos referentes a reações não catalíticas em modo contínuo	32
Tabela 3.1. Composição do óleo residual de fritura utilizado nas reações de transesterificação	46

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial por fontes alternativas de energia vem se ampliando rapidamente, devido ao esgotamento das reservas petrolíferas, bem como os problemas ambientais gerados pelo seu processamento. Dentro do contexto de energia renovável, o biodiesel é uma alternativa notável, já que é considerado como uma fonte sustentável, limpa e biodegradável.

O biodiesel é um combustível produzido a partir dos óleos vegetais ou gordura animal, e para a sua produção existem diferentes técnicas, sendo a transesterificação o método mais utilizado atualmente e é considerado o mais fiável e viável, além de produzir biodiesel facilmente (Balat e Balat, 2010). Também chamada de alcoólise, a transesterificação consiste na reação de um triglicerídeo (de fonte vegetal ou animal) com um álcool na presença ou ausência de catalisador, da qual resulta uma mistura de ésteres de ácidos graxos, denominada biodiesel, e o glicerol como subproduto (Ma e Hanna, 1999).

Existem várias opções de matérias-primas para a produção de biodiesel. No Brasil, o óleo de soja é a principal fonte e já está dimensionado para produção de biodiesel (Pinto et al., 2005). Não obstante, intensificam-se os incentivos para a utilização de demais matérias-primas visando com otimismo uma futura liderança mundial do país na produção de biodiesel e a utilização de uma matriz oleaginosa sem fins alimentícios.

Segundo Kusdiana e Saka (2001); Demirbas (2008) a reação de transesterificação em modo batelada com o uso de catalisadores homogêneos com caráter básico é o processo mais comum, sendo simples e rápido, além de apresentar altos rendimentos. O hidróxido de sódio é o catalisador utilizado com maior frequência devido ao seu baixo custo e ao alto rendimento alcançado, porém, é sensível à matérias-primas com alto índice de acidez e ao conteúdo de água presente (reação de saponificação, resultando na formação de sabões), além de dificuldades na remoção do mesmo e na purificação e separação dos produtos.

Com o intuito de minimizar tais inconvenientes, a transesterificação homogênea com catalisadores ácidos apresenta maior tolerância a sistemas com alto teor de ácidos graxos livres e elevado conteúdo de água, porém, a cinética de reação é extremamente lenta, além de apresentar problemas na remoção do catalisador (Oliveira e Oliveira, 2000; Ma e Hanna, 1999).

O consumo elevado de energia no dispendioso processo de separação dos catalisadores homogêneos gerou uma necessidade de desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para as reações de transesterificação (Atadashi et al., 2011). No entanto, inconvenientes referentes a temperaturas de reação mais altas, tempo de reação mais longo e menor rendimento em ésteres foram observados na utilização de catalisadores heterogêneos (Chew e Bhatia, 2008).

A transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras animais também pode ser realizada por meio de catalisadores enzimáticos, que são preferidos por não apresentarem problemas de purificação, lavagem e neutralização, bem como as reações serem realizadas em condições brandas e não ocorrer formação de sabão. Os principais inconvenientes do método enzimático referem-se ao elevado custo das enzimas comerciais e os longos tempos de reação (Oliveira e Oliveira, 2001; Leung et al., 2010; Shahid e Jamal, 2011). Além das limitações já citadas, Tan et al. (2011) incluem a sensibilidade à água e ao alto teor de ácidos graxos livres, bem como os altos custos dos catalisadores como inconvenientes dos processos catalíticos.

Com o intuito de superar os problemas apresentados acima, processos não catalíticos, em condições supercríticas, têm sido investigados. Tais processos apresentam altos rendimentos em ésteres em reações mais rápidas, além da isenção de catalisadores, simplificando a separação e a purificação dos produtos formados (Vieitez et al., 2008)

1.1. Justificativa

Óleos residuais podem ser considerados uma alternativa atrativa na síntese de biodiesel, devido ao seu custo baixo e por serem fontes em potencial para a sua produção. Matérias-primas de baixa qualidade vêm sendo

utilizadas por ser comparáveis na composição, semelhante no desempenho do motor e emissões, além de terem um sistema produtivo mais econômico do que o do óleo de soja (Pinto et al., 2005). Neste contexto, óleos residuais de fritura são uma matéria-prima promissora, devido as vantagens ambientais de valorização dos resíduos bem como a diminuição dos custos do processo (Ruiz-Mendes et al., 2008; Berrios et al., 2010).

A transesterificação é o método mais utilizado para a produção de biodiesel, e a catálise alcalina a mais utilizada comercialmente, porém, a mesma é adequada apenas para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas contendo baixo nível de ácidos graxos livres (Berrios et al., 2007). Por isso, a produção de biodiesel utilizando óleos residuais de fritura pode ser considerada um desafio, devido a presença de componentes indesejáveis, tais como ácidos graxos livres e água, presentes nos mesmos (Balat e Balat, 2010).

A reação de esterificação vem ganhando destaque e importância por ser um processo alternativo, possibilitando a utilização de matérias ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos (Xu et al., 2008). Porém, a esterificação é geralmente catalisada por ácidos minerais fortes (por exemplo, ácido sulfúrico ou clorídrico), os quais são corrosivos e ambientalmente perigosos.

É de suma importância a investigação de novos métodos para a produção de biodiesel, com o intuito de proporcionar alternativas ambientalmente amigáveis e produtos de maior qualidade.

Segundo Cho et al. (2012), investigações sobre as reações de esterificação e/ou transesterificação não catalíticas foram introduzidas na literatura especializada, para superar os problemas obtidos nos processos catalíticos, apresentando processos mais simples, uma vez que o processo global não contém operações como preparação do catalisador, neutralização e purificação do produto.

A síntese de biodiesel pelo método não catalítico de óleos vegetais tem despertado um crescente interesse devido às diversas vantagens que apresenta, incluindo uma produção elevada, vantagens no ponto de vista ambiental e uma vasta gama de possíveis matérias-primas (Pinnarat e Savage, 2010; Sawangkeaw et al., 2010).

Segundo Pinnarat e Savage (2010), a esterificação não catalítica é uma possibilidade interessante, sendo um processo ambientalmente amigável para a produção de ésteres. Na literatura, os trabalhos reportam o uso do ácido oleico como ácido graxo livre nas investigações de esterificação supercrítica, por ser o ácido graxo mais comumente encontrado nos óleos vegetais.

O método supercrítico proporciona uma melhor solubilidade entre possíveis fases heterogêneas e simplifica as etapas de separação e purificação dos produtos, além de se mostrar mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres do que as técnicas com catalisadores alcalinos convencionais e, portanto, mais tolerante a diversos tipos de matérias-primas (Kusdiana e Saka, 2004; Silva et al., 2007).

Segundo Demirbas (2005) o aumento da temperatura e pressão da reação, especialmente para as condições supercríticas apresenta uma influência favorável no rendimento da conversão em éster. Akgun et al. (2010) afirmam que o método não catalítico é rápido, eficiente e simples na sua operação, permitindo rendimentos altos em poucos minutos de reação. Seu bom desempenho na presença de água e ácidos graxos livres permite o uso de matérias primas mais baratas, diminuindo consideravelmente os custos do processo.

Embora as vantagens do processo não catalítico sejam claras, existem preocupações sobre os elevados custos energéticos necessários para conduzir as reações supercríticas devido às severas condições de temperatura e pressão necessárias. Assim, existem aspectos importantes nos processos supercríticos que devem ser investigados para que essa tecnologia se torne viável (Minami e Saka, 2006; D' Ippolito et al., 2007; Tan e Lee, 2011).

Com o intuito de determinar a viabilidade de realizar as reações em condições mais amenas e criando assim uma oportunidade de redução de custos do processo, a pesquisa atual está focada na investigação do efeito das condições operacionais da produção de ésteres por transesterificação e esterificação supercríticas, bem como a investigação da cinética das reações não catalíticas, pois este conhecimento é fundamental para a concepção e controle da eficiência da produção de biodiesel pelo método supercrítico.

1.2. Objetivos

O presente trabalho propõe o estudo da produção contínua e não catalítica de ésteres de ácidos graxos pelas reações de esterificação e transesterificação utilizando etanol em condições pressurizadas. O objetivo geral do trabalho será alcançado por meio dos seguintes objetivos específicos:

- i. Avaliar o efeito das variáveis de processo nas reações de esterificação do ácido oleico (razão molar ácido oleico: etanol, temperatura, pressão e tempo de residência);
- ii. Avaliar o efeito das variáveis de processo nas reações de transesterificação do óleo residual de fritura (razão mássica óleo residual de fritura (ORF): etanol, temperatura e tempo de residência);
- iii. Avaliar o efeito da adição de água, hexano e biodiesel de soja ao meio reacional de transesterificação não catalítica de óleo residual de fritura e etanol, levando em conta a investigação das variáveis de processo;

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho apresenta uma breve fundamentação teórica no Capítulo 2, e uma revisão da literatura no Capítulo 3, com ênfase nos resultados obtidos por diversos pesquisadores, com o intuito de respaldar e justificar os objetivos do mesmo. As descrições do aparato experimental, dos materiais e das metodologias analíticas utilizadas para o estudo do efeito das variáveis de processo das reações de esterificação e transesterificação pelo método supercrítico são apresentadas no Capítulo 4. No Capítulo 5 estão apresentados os resultados obtidos na presente investigação, bem como a discussão dos mesmos. Finalizando o trabalho, o Capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas neste estudo e o Capítulo 7 sugestões para futuras investigações.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um fundamento teórico para o presente trabalho é apresentado neste capítulo, abordando os conceitos do biodiesel e a sua relevância dentre as demais fontes de energia, bem como sua posição no cenário dos biocombustíveis no Brasil e no mundo, destacando sua importância em projetos ambientais, sociais e econômicos. As matérias-primas para a produção de biodiesel, bem como as diferentes rotas para a produção do mesmo também são reportadas, dando ênfase às informações referentes à metodologia não catalítica em condições supercríticas. Revisa-se ainda algumas melhorias propostas para os processos não catalíticos, como a adição de co-solventes e diferentes configurações de reatores, com o intuito de melhorar os rendimentos, a qualidade dos produtos e as condições operacionais dos processos supercríticos.

2.1. Biodiesel

Biodiesel é o combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. É obtido por diferentes processos e pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado do petróleo, em diferentes proporções (Silva e Freitas, 2008)

A produção de biodiesel está se tornando mais relevante devido às suas vantagens ambientais em conjunto com a situação mundial do petróleo sobre diminuição da reserva e a instabilidade dos preços (Marchetti et al., 2007). Dentre os recursos renováveis disponíveis para produção de combustíveis alternativos, a modificação de óleos e gorduras tem sido amplamente investigada e muito encontrada na literatura (Ma e Hanna, 1999).

O biodiesel pode substituir o diesel de petróleo praticamente em qualquer motor, sem requerer maiores modificações. A potência do motor e o rendimento térmico do combustível são quase tão bons quanto os obtidos a partir do combustível derivado do petróleo (Plá, 2002). Ele pode ser

armazenado como o diesel mineral e, portanto, não requer infraestrutura diferenciada (Agarwal, 2007).

Para Demirbas (2009), o biodiesel é um combustível líquido, considerado uma alternativa ecológica, e o interesse no uso do mesmo a partir de óleos vegetais têm sido renovado, devido a sua natureza menos poluente, quando comparado com o combustível convencional de petróleo. Confirmando esse aspecto, Balat e Balat (2008) relatam que, em testes, o biodiesel alimentado normalmente leva a redução da emissão de material particulado, hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono.

O Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – NAE apresenta também as vantagens da produção de biodiesel no âmbito social e econômico, pois o grande mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um grande programa de geração de emprego e renda, além do mesmo ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional.

Parente (2003) levanta as principais vantagens da utilização do biodiesel comparado com diesel convencional:

- i. Nos aspectos ambientais: é livre de enxofre e aromáticos; caráter renovável e biodegradável; reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos; possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras;
- ii. Nos aspectos econômicos: reduz a dependência do óleo diesel importado; possibilita o fortalecimento do agronegócio; induz um desenvolvimento regional sustentado;
- iii. Nos aspectos sociais: gera empregos diretos e indiretos em áreas rurais; contribui para a fixação do homem no campo;
- iv. Nos aspectos técnicos: tem alto número de cetanas, o que torna melhor a combustão; apresenta boa lubricidade; possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel, portanto, é mais seguro; mistura-se prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável.

2.1.2. Biodiesel no cenário brasileiro

De acordo com Lopes e Neto (2011), o biodiesel pode ser considerado uma atividade promissora no Brasil, devido ao crescimento potencial das culturas que podem ser cultivadas no país como: pinhão manso, soja, girassol, mamona, palma, babaçu, algodão, amendoim, linhaça, macaúba, pequi, buriti, gergelim, canola e outros. A produção e comercialização de biodiesel no Brasil poderá constituir uma oportunidade para diversificar as atividades agrícolas e de energia, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis e contribuindo para o crescimento econômico de forma sustentável.

Desde 2004 o Brasil conta com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que regulamenta a produção e a distribuição do biodiesel brasileiro, produzido com oleaginosa, sendo que o país é o terceiro maior produtor dessa fonte energética do mundo. Sob o aspecto social, a ampliação do uso do biodiesel vai aumentar a geração de emprego e renda, impacto no processo de inclusão social atualmente em curso no Brasil ao promover de forma crescente a agricultura familiar. Dos 2,4 bilhões de litros que serão demandados com o programa, 80% será fornecido por unidades produtoras detentoras do Selo Combustível Social. No viés econômico, haverá uma maior agregação de valor às matérias-primas oleaginosas de origem nacional (COP 15).

O PNPB é um programa interministerial que tem como objetivo a implementação da cadeia de produção do biodiesel no Brasil. As principais diretrizes do programa são:

- i. Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social através da geração de renda e emprego;
- ii. Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento;
- iii. Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas, fortalecendo as potencialidades regionais para a produção de matéria-prima.

O PNPB é conduzido por uma Comissão Executiva Interministerial (CEIB), que tem como função elaborar, implementar e monitorar o programa, propor os atos normativos necessários à sua implantação, assim como analisar, avaliar e propor outras recomendações e ações, diretrizes e políticas públicas. O

programa possui também um Grupo Gestor a quem compete a execução das ações relativas à gestão operacional e administrativa voltadas para o cumprimento das estratégias e diretrizes estabelecidas pela CEIB. É coordenado pelo Ministério de Minas e Energia (MME) e integrado por alguns ministérios membros da CEIB e órgãos como o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Petrobras e Embrapa (MPA - Ministério do Desenvolvimento Agrário).

Atualmente existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 19.533,95 m³/dia. Destas 64 plantas, 61 possuem Autorização para Comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 18.606,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização. Há ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 8 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para Operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 4.775,79 m³/dia. Destaca-se também que atualmente há 6 solicitações de Autorização para Construção de novas plantas produtoras de biodiesel e 9 solicitações de Autorização para Construção referentes à ampliações de capacidade de plantas já existentes. Tais solicitações, encontram-se em processo de análise na ANP (ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

A Tabela 2.1, apresenta a capacidade regional de produção de biodiesel no Brasil, onde é possível observar que a região Centro-oeste lidera com 33%, seguida da região Sul com 25%. A Tabela 2.1 também apresenta a capacidade de produção de biodiesel brasileira total.

Tabela 2.1. Representação da capacidade brasileira de produção de biodiesel (COP15, 2011).

REGIÕES BRASILEIRAS	CAPACIDADE DAS REGIÕES (%)	CAPACIDADE TOTAL (LITROS/ANO)
NORTE	5%	

NORDESTE	19%	3,6 bilhões de litros/ano
CENTRO-OESTE	33%	
SUDESTE	18%	
SUL	25%	

2.2. Substratos para obtenção do biodiesel

2.2.1. Álcoois

O método de obtenção de biodiesel que o governo brasileiro incentiva é o de transesterificação, que consiste na reação química de triglicerídeos com álcoois (Silva e Freitas, 2008).

Dentre os diversos álcoois orgânicos, o metanol (CH_3OH), o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), o propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e o butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) podem ser usados para produção de biodiesel, sendo o metanol e o etanol reportados na literatura, como de maior potencial e viabilidade (Demirbas, 2005). O metanol é o álcool preferido para a produção de biodiesel devido ao seu baixo custo (Leung et al., 2010).

Como o etanol está prontamente disponível a partir de processos de fermentação que utilizam biomassa de diversas fontes, aparece como um aliado, pois apresenta uma alternativa 100% renovável. Além disso, o etanol tem sido a escolha natural porque o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, com uma tecnologia de produção bem estabelecida e uma grande capacidade de plantas industriais instaladas em todo o país. O custo do etanol, no entanto, ainda é maior do que o do metanol, em particular onde o etanol (puro) absoluto é utilizado em processos com base em métodos convencionais, com uso de catalisador (Ma e Hanna, 1999).

A Tabela 2.2, apresenta as vantagens e desvantagens do uso do etanol e do metanol.

Tabela 2.2. Vantagens e desvantagens de metanol e etanol na produção de biodiesel (Khalil, 2006).

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

2.2.2. Matriz Oleaginosa

Todos os óleos vegetais referidos como óleos fixos ou triglicerídeos podem ser usado como matéria-prima para produção de biodiesel (Parente, 2003; Lopes e Neto, 2011).

A fonte para a produção de biodiesel é escolhida de acordo com a disponibilidade de cada região ou país. Qualquer fonte de ácidos graxos pode ser usada para preparar biodiesel, o importante é que a fonte deve cumprir dois requisitos: baixo custo e grande escala de produção (Pinto et al., 2005).

No Brasil, a soja constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já se dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no país provem dessa leguminosa (Parente, 2003).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja e na safra de 2010/2011 apresentou uma produção de 75,0 milhões de toneladas, com cerca de 24,2 milhões de hectares de área plantada e uma produtividade de 3.106 Kg/ha. Na safra brasileira de grãos de 2011/2012 a produção é estimada em 66,38 milhões de toneladas. As condições climáticas adversas, caracterizada

por estiagens prolongadas causadas pelo fenômeno “La Niña” foram os responsáveis pelo resultado negativo da safra (CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento).

No entanto, recentemente intensificaram-se os incentivos para a utilização de demais matérias-primas visando com otimismo uma futura liderança mundial do país na produção de biodiesel e a utilização de uma matriz oleaginosa sem fins alimentícios.

Segundo Plá (2002), diversos óleos vegetais podem ser usados como matéria-prima para o processo de produção de biodiesel e Altiparmak et al.(2007) destacam que no Brasil são cultivadas diversas espécies de oleaginosas que possuem grande potencial.

Neste contexto, inúmeras pesquisas vêm sendo conduzidas no sentido da seleção e adaptação de outras oleaginosas para serem empregadas na produção de biodiesel. Lopes et al. (2011) destacam o pinhão manso, o dendê, o algodão, o babaçu, o amendoim e macaúba como culturas que possuem uma crescente potencialidade como matérias-primas no processo produtivo de biodiesel.

A Figura 2.1 apresenta as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil, em porcentagem, evidenciando a liderança do óleo de soja com 78%, como a principal matéria prima utilizada atualmente. A gordura bovina também se destaca perante as demais matérias-primas, mantendo-se em segundo lugar com 16%.

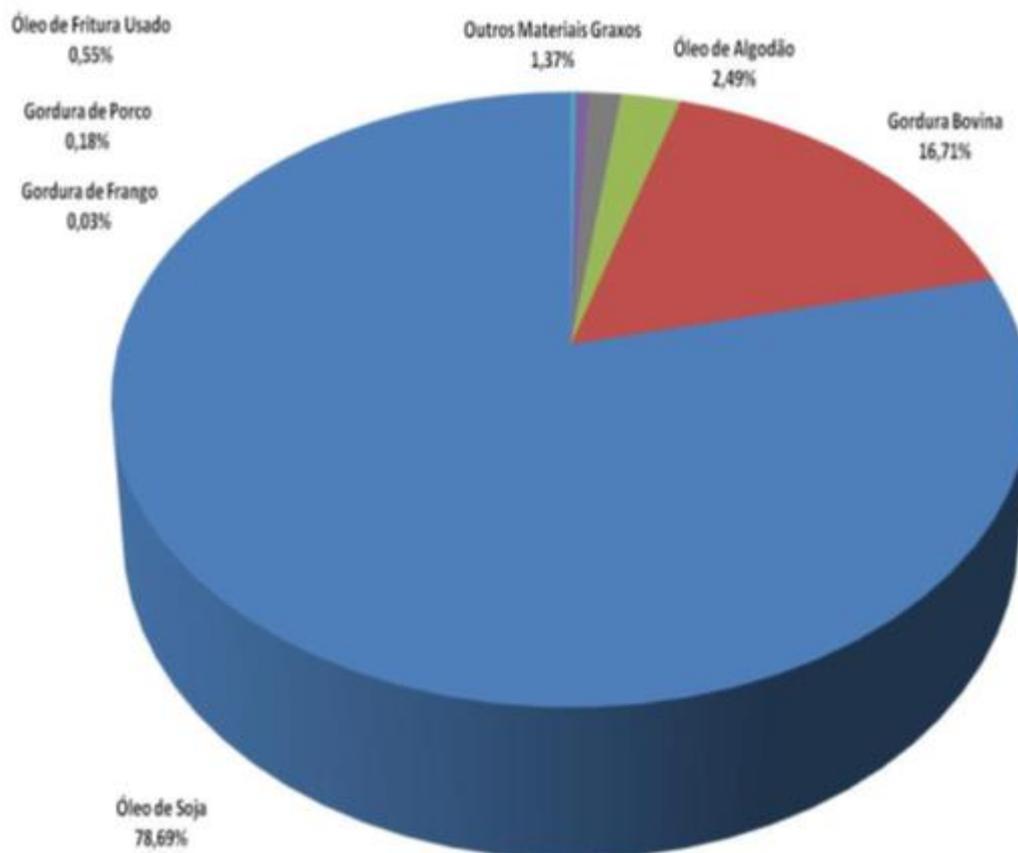


Figura 2.1. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel– Perfil Nacional (ANP – mês de referencia julho de 2012).

2.2.2.1. Óleos residuais de fritura

A maioria dos artigos científicos apresenta a soja como principal fonte para o biodiesel, porém, os óleos comestíveis apresentam preços elevados quando comparados com o óleo diesel. Devido a este fator, os óleos residuais passam a ser uma alternativa atrativa, tanto pelo baixo custo quanto por serem fontes em potencial para a produção de biodiesel. Matérias-primas de baixa qualidade vêm sendo utilizadas, pois este produto é comparável na composição, semelhante no desempenho do motor e emissões, além de ter um sistema produtivo mais econômico do que o do óleo refinado de soja (Pinto et al., 2005).

Atualmente, o custo do biodiesel é elevado em comparação ao óleo diesel convencional, pois a maior parte do biodiesel é produzida a partir de óleo

vegetal puro. No entanto, o custo do biodiesel pode ser reduzido pelo uso de matérias-primas de baixo custo (Math et al., 2010).

Meng et al. (2008) reportam que cerca de 70% a 85% do custo total da produção do biodiesel resulta do custo da matéria-prima. A maioria dos desafios atuais consiste em reduzir o custo de produção de biodiesel e a utilização do óleo residual de fritura deve facilitar a produção de um biodiesel com preço competitivo quando comparado com o diesel.

Neste sentido, óleos residuais de fritura são uma matéria-prima promissora, devido ao seu baixo custo e as vantagens ambientais da valorização dos resíduos (Ruiz-Mendes et al., 2008; Berrios et al., 2010). Segundo Math et al. (2010), a supervisão do destino do óleo residual é um desafio significativo devido a eventuais poluições dos recursos hídricos e da terra, pois importantes quantidades de óleo residual são ilegalmente despejadas em aterros e rios, causando poluição ambiental.

Segundo Costa Neto et al. (2000), a significativa redução de fumaça, obtida em teste com biodiesel de óleo usado, demonstrou que vale a pena reutilizar o óleo descartado de frituras para a produção desse combustível.

Armas et al. (2006) verificaram redução de fuligem nos gases de escape de um motor diesel quando utilizaram as misturas de 30% (B30) e 70% (B70) de biodiesel de óleo residual de fritura com óleo diesel. Meng et al. (2008) investigaram a produção de biodiesel de óleo residual de fritura por transesterificação em catálise alcalina. A mistura de 20% do biodiesel de óleo residual com diesel reduziu significativamente as emissões de partículas nos testes realizados, quando comparada com o diesel bruto.

Com isso, fica identificado um destino mais adequado a este resíduo agroindustrial que, no Brasil, é desprezado e/ou parcialmente aproveitado de maneira muitas vezes inadequada. É importante ressaltar que um programa de substituição parcial de óleo diesel por biodiesel de óleo de fritura dependeria da criação de um eficiente sistema de coleta de óleos usados, o que certamente encontra-se distante de nossa realidade. No entanto, devido à compatibilidade observada entre os ésteres obtidos de óleo novo e usado, pode-se perfeitamente recomendar que, em processos industriais de produção de biodiesel, óleos vegetais de descarte sejam diretamente incorporados ao óleo

de soja bruto, anteriormente ao processo de produção do biodiesel (Costa Neto et al., 2000).

No entanto, a produção de biodiesel utilizando óleos residuais de fritura pode ser considerada um desafio, devido a presença de componentes indesejáveis, tais como ácidos graxos livres e água (Balat e Balat, 2010).

Segundo Berrios et al. (2010), o uso de óleos de fritura residuais são uma boa alternativa para a produção de biodiesel, mas seu tratamento é mais complexo do que óleos vegetais frescos. Óleos de fritura usados contêm uma grande quantidade de ácidos graxos livres, por isso um processo de esterificação é necessário antes de transesterificação. Esta reação atua como etapa limitante da produção de biodiesel.

Os óleos residuais de fritura têm propriedades diferentes dos óleos refinados e dos óleos brutos. A presença de calor e de água acelera a hidrólise de triglicerídeos e aumenta o teor de ácidos graxos livres no óleo (Tomasevic e Marinkovic, 2003). Muitos investigadores produzem biodiesel a partir de óleo residual de fritura por um processo de transesterificação por catálise alcalina, para o qual o conteúdo de ácidos graxos livres deve estar dentro do limite aceitável (0.5 e 5%) (Kannan e Anand, 2012). Para que esse processo seja viável, etapas de pré-tratamento são necessárias para remover a excessiva quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos residuais (Lin e Lin, 2010).

2.2.2.2. Ácidos graxos livres

O uso de óleos vegetais mais baratos, não comestíveis, gorduras animais e óleos residuais como matérias-primas para o biodiesel diminuiriam de forma eficaz o custo de produção (Zhang e Jiang, 2008).

No entanto, o uso de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres, como os óleos residuais, pode causar graves problemas para as reações catalíticas convencionais, pois os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador, gerando uma perda do mesmo, além da saponificação que acelera a desativação do catalisador (Park et al., 2008).

De acordo com Kouzua et al. (2011) e Raita et al. (2011), para se atingir a produção de biodiesel economicamente razoável, tem se observado um crescente interesse na utilização de óleos de baixa qualidade contendo ácidos graxos livres. Portanto, o aprimoramento de tecnologias que permitam o uso de matérias-primas com grandes quantidades de ácidos graxos livres é muito importante.

A tecnologia existente para o uso de matérias-primas com ácidos graxos livres baseia-se na neutralização da mesma com hidróxido de sódio, mas a enorme quantidade de efluentes e os resultados de resíduos da purificação são dispendiosos. A abordagem promissora é esterificar os ácidos graxos livres com o auxílio de catalisadores ácidos (Kouzua et al., 2011).

O processo utilizando catalisadores ácidos é mais tolerante a impurezas nas matérias-primas do que o método catalítico convencional e, portanto, o mais utilizado quando se tem grandes quantidades de ácidos graxos livres. No entanto, o processo de catálise ácida requer maiores quantidades de álcool além dos altos custos dos equipamentos em aço inoxidável, devido à corrosão do equipamento (Corro et al., 2011).

Várias abordagens alternativas para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas contendo alto conteúdo de ácidos graxos livres vêm sendo relatadas, incluindo processos por catálise heterogênea ácida (Mongkolbovornkij et al., 2010) e processos não catalíticos e supercríticos (Yujaroen et al., 2009; Petchmala et al., 2010).

2.3. Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação

A transesterificação (também denominada de alcoólise) é a reação de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol. Geralmente utiliza-se um catalisador para melhorar os rendimentos da reação. Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação, encontram-se metanol, etanol, n-propanol ou n-butanol, sendo que os dois primeiros são usados mais frequentemente (Ma e Hanna, 1999).

O método de obtenção de biodiesel que o governo brasileiro incentiva é o de transesterificação. A glicerina é um subproduto da reação, e deve ser

purificada antes da venda para se aumentar a eficiência econômica do processo. A produção brasileira de biodiesel deve utilizar o etanol no processo, por ser produzido em abundância no país. Em busca de alternativas viáveis, várias espécies vegetais estão sendo estudadas para extração de óleo (Silva e Freitas, 2008).

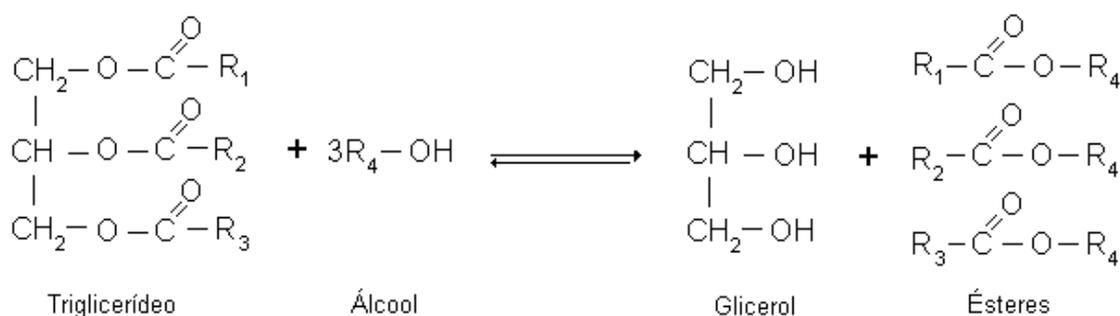
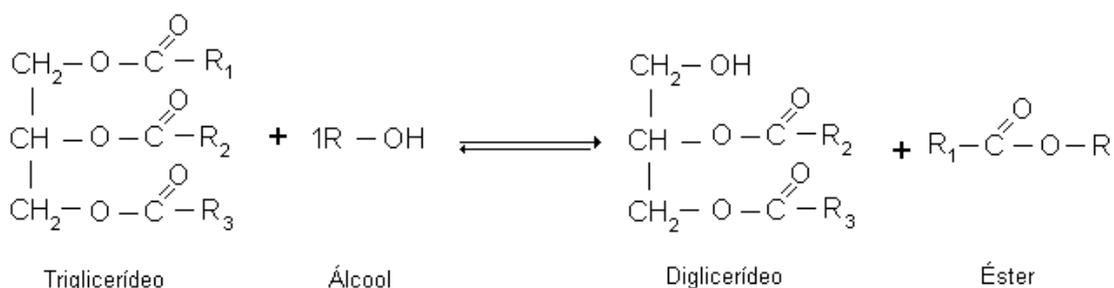


Figura 2.2. Representação da reação de transesterificação.

Todo o processo é normalmente uma sequência de três etapas reversíveis. Na primeira etapa, a partir dos triglicerídeos obtém-se os diglicerídeos, e a partir destes os monoglicerídeos. Em todas as reações ésteres são produzidos (Marchetti et al., 2007). A Figura 2.2 apresenta a reação de transesterificação, e a Figura 2.3 as etapas intermediárias da mesma.

Convencionalmente, a mistura do produto da reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, glicerina, álcool e catalisador, em diversas concentrações. Uma quantidade elevada de glicerina no combustível pode causar problemas durante o armazenamento ou no motor. Uma alta quantidade de triglicerídeos pode causar a formação de depósitos no motor. Portanto, a separação de fases é um procedimento de suma importância e indispensável (Mittelbach et al., 1996).



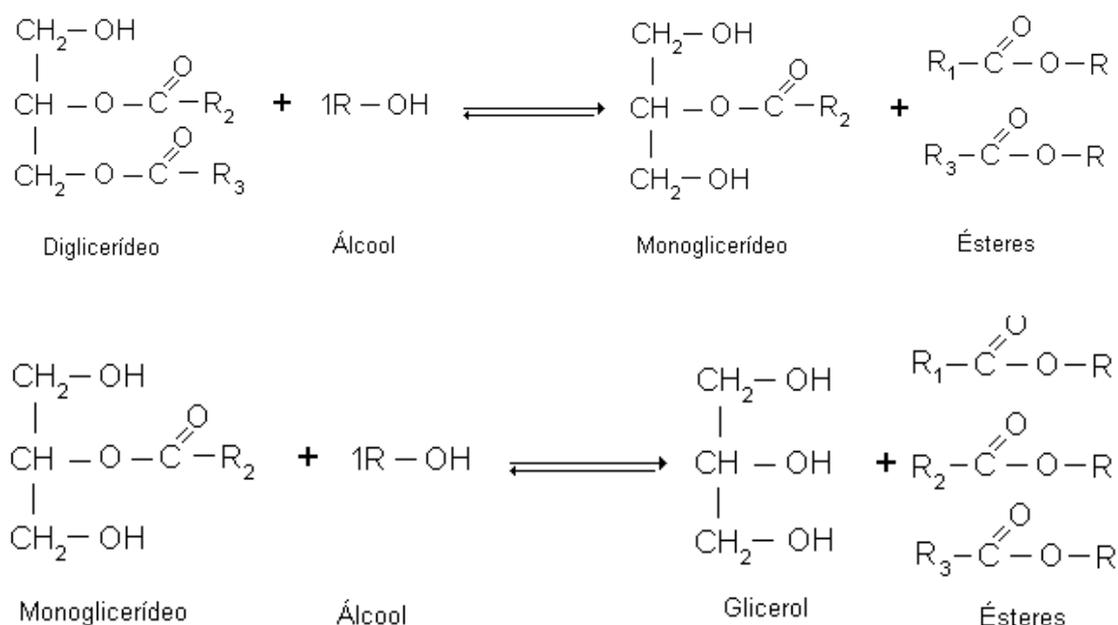


Figura 2.3. Etapas intermediárias da Transesterificação.

Segundo Schuchardt et al. (1998), um excesso de álcool é utilizado para aumentar os rendimentos em ésteres e para permitir sua separação das fases a partir do glicerol formado. Vários aspectos têm influência sobre o decurso da transesterificação, como:

- i. Tipo de catalisador;
- ii. Pureza dos reagentes (especialmente teor de água e ácidos graxos);
- iii. Quantidade de álcool em relação ao óleo;
- iv. Temperatura da reação;
- v. Tempo de reação.

No entanto, Marchetti et al. (2007) e Silva (2009) destacam que o efeito ou mesmo presença destas variáveis dependerá necessariamente da metodologia empregada.

A alcoólise de óleos vegetais ou gordura animal pode ser realizada por diferentes rotas tecnológicas, nas quais diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados (Ramos et al., 2003).

Pode-se realizar a alcoólise por processos catalíticos ou não catalíticos. Uma infinidade de catalisadores pode ser utilizada na síntese de biodiesel,

porém, eles são definidos como homogêneos, formando uma única fase com os reagentes, ou heterogêneos, em que o catalisador se encontra em fase diferente dos reagentes.

2.3.1. Catálise Homogênea

A catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica para a produção de biodiesel majoritariamente utilizada no meio industrial, devido a sua rapidez e simplicidade, prevalecendo como a rota mais viável para a alcoólise de óleos vegetais (Ma e Hanna, 1999; Ramos et al., 2003).

Hidróxido de sódio e potássio são os catalisadores alcalinos comumente utilizados devido ao baixo custo e este método é o mais utilizado comercialmente. Estes materiais são os mais econômicos, porque o processo de transesterificação por catálise alcalina é realizada sobre baixa temperatura e pressão ambiente, e os rendimentos são elevados, sem etapas intermediárias. Todavia os catalisadores alcalinos são altamente higroscópicos e absorvem água do ar durante o armazenamento (Leung et al., 2010).

Uma desvantagem significativa do uso de catalisadores básicos é a sua incapacidade para esterificar ácidos graxos livres. Estes são presente em cerca de 0,3% (em massa) no óleo de soja refinado, sendo a concentração significativamente maior resíduos de gordura devido à hidrólise do óleo com água para produzir ácidos graxos livres (Goff et al., 2004).

O uso de catalisadores básicos pode gerar problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. Também é possível verificar este problema quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes (Suarez et al., 2007).

Georgogianni et al. (2009) concluíram em seu trabalho que os catalisadores alcalinos homogêneos aceleraram significativamente a reação de transesterificação em comparação aos demais catalisadores. No entanto, o uso de catalisadores alcalinos homogêneos requer neutralização e separação a partir

da mistura de reação levando a uma série de problemas ambientais relacionados ao uso de grandes quantidades de solventes e de energia.

Como a indústria de biodiesel vem ganhando impulso, um interesse crescente no desenvolvimento de catalisadores que superam algumas das deficiências da catálise básica tradicional para produção de ésteres vem sendo observado (Goff et al., 2004).

A catálise ácida homogênea é a segunda maneira convencional de produzir o biodiesel. A ideia é usar os triglicerídeos com álcool e ao invés de uma base usa-se um ácido. O mais comumente usado é o ácido sulfúrico e alguns autores preferem ácido sulfônico (Marchetti et al., 2007). Este tipo de catalisador proporciona rendimentos elevados em ésteres e reduz os inconvenientes do processo alcalino, mas a cinética da reação é extremamente lenta, exigindo quase sempre mais de um dia para terminar (Ma e Hanna, 1999; Marchetti et al., 2007; Lam et al., 2010).

No entanto, a sensibilidade em relação ao alto teor de acidez livre e ao elevado teor de água observada no processo básico não é constatada quando o método ácido é empregado (Oliveira e Oliveira, 2001).

Além disso, a análise econômica provou que a catálise ácida, sendo um processo de etapa única, é mais econômico do que o processo de catálise básica que requer uma etapa adicional para a conversão de ácidos graxos livres em ésteres (Zhang et al., 2003).

Wang et al. (2007) e Lam et al. (2010) relatam que a catálise ácida não é uma escolha popular devido aos seguintes aspectos:

- i. Taxa de reação mais lenta;
- ii. Exigências de temperatura de reação mais elevada;
- iii. Proporção de álcool em relação ao óleo mais elevada;
- iv. Separação do catalisador;
- v. Corrosão ambiental.

2.3.2. Catálise Enzimática

Recentemente, a catálise enzimática tem se tornada atrativa, já que pode evitar a formação de sabão e pelo processo de purificação ser realizado de

forma mais simples. No entanto, este método é menos utilizado comercialmente devido ao maior tempo de reação e ao custo mais elevado (Leung et al., 2010).

Raman et al. (2011) relatam em seu trabalho os aspectos positivos do uso de catalisadores enzimáticos imobilizados, pois com este tipo de processo é possível diminuir o impacto ambiental da produção. O número de reutilizações é um fator importante quando se fala neste tipo de produção de biodiesel.

Liu et al. (2010) investigaram o uso de lípases no processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, e o processo foi considerado uma opção promissora. A produção se deu a partir de lípases combinadas e os efeitos foram positivos bem como a estabilidade da reação, que manteve a sua atividade inicial após 30 ciclos (300 horas), reafirmando a questão importante da reutilização quando se fala em catalisadores enzimáticos.

A utilização de métodos de catálise enzimática para as reações de transesterificação pode superar os problemas apresentados nos métodos catalíticos convencionais, uma vez que o glicerol pode ser facilmente recuperado, sem processos mais complexos, e os ácidos graxos livres presentes nos óleos residuais podem ser completamente convertidos em ésteres de ácidos graxos (Fukuda et al., 2001).

Marchetti et al. (2007) relatam que a catálise enzimática apresenta aspectos positivos, como a facilidade de separação do meio reacional, maior grau de pureza dos produtos, estabilidade térmica, possibilidade de reutilização do catalisador. Por outro lado, o elevado custo de produção destes biocatalisadores ainda é a principal dificuldade na utilização dos mesmos em escala industrial.

Na literatura atual existem relatos da utilização de solventes pressurizados nas reações catalisadas por enzimas. O dióxido de carbono em condições supercríticas tem sido considerado como uma alternativa em potencial ao solvente orgânico convencional (Oliveira e Oliveira, 2001; García-Junceda et al., 2004).

Dalla Rosa et al. (2008) reportam o uso de gases pressurizados como co-solventes da reação de catálise enzimática, visando incrementar a velocidade da mesma. Utilizando propano como solvente da reação, rendimentos

apreciáveis foram observados, revelando esse processo como uma alternativa em potencial.

2.3.3. Catalise Heterogênea

De acordo com Coutinho et al. (2001), os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens quando comparados aos homogêneos, como por exemplo a facilidade de isolamento do produto de reação, a possibilidade de obtenção de produtos com alto grau de pureza e de regeneração e reutilização do catalisador, além de não serem corrosivas e dispensarem a etapa de lavagem do produto, o que representa menor geração de resíduos.

Georgogianni et al. (2009) relatam que os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente separados da mistura reacional por filtrações simples. Eles são facilmente regenerados e assumem uma natureza menos corrosivos, levando a uma operação mais segura e mais barata, além de serem menos agressivos ao ambiente.

Segundo Lee e Saka (2010) e Singh Chouhan e Sarma (2011), a transesterificação por catálise heterogênea é incluída na tecnologia verde devido aos seguintes atributos:

- i. O catalisador pode ser reciclado (reutilizado);
- ii. Baixa quantidade de água residual produzida durante o processo
- iii. Separação do biodiesel a partir do glicerol facilitada.

Os catalisadores heterogêneos convertem triglicerídeos em biodiesel lentamente, mas de uma maneira economicamente viável, devido à reutilização do catalisador nos processos, tanto em batelada quanto em contínuo (West et al., 2008; Singh Chouhan e Sarma 2011).

Uma desvantagem do uso de catalisadores heterogêneos é a formação de três fases, em conjunto com o óleo e o álcool, levando a limitações e dificuldades na transferência de massa (Mbaraka e Shanks, 2006).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Produção de biodiesel pelo método supercrítico e não catalítico

Recentemente uma técnica para a transesterificação de óleos vegetais comuns sem catalisador em condições supercríticas foi proposta mantendo os benefícios e a qualidade do biodiesel, levando em conta as questões ambientais (Kusdiana e Saka, 2001; Silva et al., 2007). O biodiesel no método supercrítico não exige catalisadores ou produtos químicos auxiliares e não gera resíduos significativos (Kusdiana e Saka, 2001; Sawangkeaw et al., 2010).

De acordo com a literatura, as reações de alcoólise em condições de alta temperatura e pressão proporcionam uma melhor solubilidade, diminuem a separação e as etapas de purificação. Além disso, foi demonstrado que o denominado método supercrítico é mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres do que as técnicas com catalisadores alcalinos convencionais e, portanto, mais tolerantes a diversos tipos de óleo vegetais, até mesmo para óleos residuais de fritura (Kusdiana e Saka, 2004; Silva et al., 2007). Essa tolerância é extremamente interessante, uma vez que permite eliminar etapas de pré-tratamento da matéria-prima como no caso dos processos convencionais de produção (Kusdiana e Saka, 2004). Tan et al. (2011) relatam que o uso do método supercrítico permite reduzir significativamente os custos totais do processo, já que as exigências com relação à qualidade das matérias-primas são menores.

Glisic e Skala (2009) compararam o método de produção de biodiesel utilizando catálise homogênea alcalina e o método supercrítico. É possível constatar que o consumo em energia é bastante similar em ambos os processos, visto que na fase de aquecimento do método supercrítico ocorre um alto consumo de energia, que é compensado pela etapa de purificação simplificada dos produtos gerados, requerendo baixo consumo de energia nesta etapa, na qual no processo catalítico é gerado um alto custo. A venda dos co-produtos gerados também minimiza custos no processo de transesterificação e devido a ausência de catalisador no método supercrítico a glicerina apresenta facilidade de purificação e separação do biodiesel produzido, aumentando seu grau de pureza. Esse aspecto não pode ser notado no método convencional, já que vestígios de catalisador podem ser encontrados na glicerina, limitando seu uso e requerendo etapas de purificação da mesma.

He et al. (2007), citado por Silva (2009), destacam as vantagens do método supercrítico em relação às demais metodologias apresentadas para produção de biodiesel:

- i. Nenhum catalisador é utilizado na reação, assim, os processos de purificação são muito mais simples, desde que o processo de separação do catalisador e dos produtos saponificados não é necessário;

- ii. A reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional de transesterificação e a conversão é muito elevada. A reação de transesterificação catalítica requer, em alguns casos, horas para alcance do equilíbrio da reação, enquanto o método supercrítico somente minutos;
- iii. Matérias-primas de baixa qualidade podem ser usadas no método supercrítico, uma vez que elevados teores de ácidos graxos livres e água não acarretam efeito negativo na reação.

Segundo Demirbas (2005), o aumento da temperatura e pressão da reação, especialmente para as condições supercríticas, apresenta uma influência favorável no rendimento da conversão em éster.

No entanto, o método supercrítico exige elevadas quantidades de álcool e óleo e a necessidade de altas temperaturas e pressões para a reação apresentar níveis satisfatórios de conversão, que elevam os custos de processamento e, em muitos casos, podem causar a degradação dos ésteres de ácidos graxos formados (Imahara et al., 2008).

3.1.1. Reações em modo batelada

Os principais parâmetros de funcionamento que podem influenciar a reação supercrítica em reatores em batelada são: a temperatura, razão molar e o tempo de reação. Outras variáveis que influenciam são: a pressão de operação (diretamente relacionada com a temperatura de reação e o volume do enchimento do reator) e a velocidade de agitação do meio reacional (Carrillo e Medina, 2011).

Como principais desvantagens deste processo destacam-se: o elevado tempo total de processamento, alto custo do processo e problemas no controle de qualidade do produto (He et al., 2007). A Tabela 3.1 apresenta alguns resultados de trabalhos realizados em reatores em modo batelada nos último 8 anos.

A produção de biodiesel em metanol supercrítico sem a utilização de catalisador em batelada foi estudada por Rathore e Madras (2007) utilizando óleo de amendoim e óleo de palma. Com reações conduzidas na faixa de 200 e

400°C e pressão constante de 20 MPa os autores observaram cerca de 80% de conversão em 10 minutos de reação. Conversões quase completas foram observadas a 40 minutos para ambos os óleos investigados.

Sawangkeaw et al. (2007) reportaram o uso de hexano e tetrahidrofurano como solventes na síntese de biodiesel por transesterificação supercrítica em um reator descontínuo. Utilizando temperatura na faixa de 290 e 350°C, razão molar óleo: metanol de 1:12 a 1:42 e razão molar óleo: co-solvente de 1:0,05, rendimentos na ordem de 95% foram observados após 30 minutos de reação.

Yin et al. (2008) apresentaram uma investigação em relação à transesterificação não catalítica de óleos vegetais utilizando metanol supercrítico e óleo de soja em modo batelada. Os experimentos foram conduzidos com temperatura na faixa de 260 e 350°C, obtendo conversões apreciáveis na temperatura de 350°C, com rendimentos em ésteres na ordem de 95%.

Um estudo da reação utilizando óleo de palma e metanol em condições supercríticas na reação não catalítica em batelada foi apresentado por Tan et al. (2009). As reações foram conduzidas com temperatura na faixa de 270 e 420°C, pressão constante de 8,1 MPa, razão molar 1:30 (óleo:metanol) e tempo da reação de 20 minutos. Rendimentos na ordem de 72% em ésteres metílicos foram observados a 360°C, pois temperaturas mais elevadas causara degradação dos compostos do meio reacional.

A esterificação não catalítica de ácidos graxos livres com metanol supercrítico foi estudada por Alenezi et al. (2010) em condições de reação de 250 a 320°C e a 10 MPa. A investigação foi feita sobre a influência da temperatura, da taxa de agitação e da razão molar ácidos graxos livres: metanol na alimentação, em um reator em batelada. A razão molar ácidos graxos livres: metanol variou de 1:0,7 a 1:7,0 durante os experimentos. O rendimento em ésteres metílicos foi maior com o aumento da temperatura, e com um aumento na razão molar de ácidos graxos livres: metanol. Em 320°C, apenas 5 minutos foram necessários para atingir um rendimento de 97% de biodiesel.

Os experimentos de Marulanda et al. (2010) foram realizados com metanol e gordura de frango, em temperaturas entre 300 e 400°C, pressões de

até 41,1 MPa, razão molar gordura de frango: metanol de 1:3 a 1:6 e tempos de reação de 2 a 6 minutos. Os resultados mostraram que o processo de transesterificação para produzir biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo é promissor e 88% de rendimento em ésteres foi observado a 400°C, 41,1 MPa, razão molar 1:6 em 6 minutos de reação.

Valle et al. (2010) investigaram as reações de transesterificação não catalítica de óleo de nabo forrageiro com álcoois supercríticos. Os experimentos foram realizados com razão molar óleo: álcool na faixa de 1:30 a 1:40 e temperatura entre 310 e 319°C. A pressão foi operada na faixa de 11 a 14 MPa, para o etanol e metanol supercríticos, respectivamente. Conversões na ordem de 97,5% foram observadas a 319°C, razão molar 1:39, 11 MPa, em 20 minutos de reação utilizando etanol e 97% a 317°C, razão molar 1:39, 14 MPa, em 20 minutos de reação utilizando metanol.

Ding et al. (2011) reportaram a produção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos livres do ácido oleico, utilizando a rota do metanol supercrítico que ocorre simultaneamente com a reação de transesterificação. O efeito da razão mássica ácido oleico: metanol (1:0.125 a 1:2) e a temperatura de operação (250 a 350°C) foram as variáveis investigadas. Os resultados indicam que a conversão atingida nas reações de esterificação com razão mássica 1:1 (óleo: metanol), 310°C e 15 minutos de reação foi de 98,7% sendo este o ponto ótimo da reação.

Tabela 3.1. Trabalhos publicados nos últimos 8 anos referentes a reações não catalíticas em modo batelada.

Substratos Óleo e Álcool	Temperatura(°C)	Pressão (MPa)	Razão Molar(óleo:álcool)	Tempo(min)	Rendimento em ésteres	Referência
Palma, Metanol	400	20	1:50	30	95%	Rathore e Madras (2007)
Palma; Metanol	350	20	1:42	30	95%	Sawangkeaw et al.(2007)
Girassol; Etanol	280	NR	1:40	5	80%	Balat et al. (2008)
Soja;Metanol	350	20	1:42	30	95%	Yin et al. (2008)
Palma;Metanol	360	8,1	1:30	20	72%	Tan et al. (2009)
AGL; Metanol	320	10	1:7	5	97%	Alenezi et al. (2010)
Gordura de Frango; Metanol	400	41,1	1:6	6	88%	Marulanda et al. (2010)
Nabo Forrajeiro; Etanol	319	11	1:39	22	97,5%	Valle et al. (2010)
Ácido oleico; metanol	310	25	1:1	15	98,7%	Ding et al. (2011)
Soja; Metanol	325	35	1:43	60	84%	Carrillo e Medina (2011)
Palma; Metanol	300	10-15	1:25	50	95,1%	Jomtib et al. (2011),
Palma; Etanol, Metanol	400	15	1:15; 1:12	10	99%	Sawangkeaw et al. (2011) *
Palma residual;Palma refinado; Metanol	360	NR	1:40	20	79%;81%	Tan et al. (2011)**

(*) Valores para etanol e metanol, respectivamente; (**) Valores para Óleo residual e óleo refinado de palma, respectivamente; (NR) Não relatado

Carrillo e Medina (2011) utilizaram óleo de soja e metanol como substratos para a reação supercrítica em modo batelada. A faixa de temperatura estudada foi de 250 a 350°C, a pressão esteve entre 12 e 43MPa, razão molar 1:43 (óleo:etanol) e o tempo de reação variou de 15 a 90 minutos. A 325°C e 35 MPa foram obtidos resultados apreciáveis em torno de 84% de ésteres metílicos, em 60 minutos de reação.

Avaliando o efeito do uso de co-solventes na transesterificação não catalítica de óleo de palma refinado em um reator em modo batelada, utilizando metanol em condições supercríticas, Jomtib et al. (2011) conduziram os experimentos com temperatura na faixa de 250 e 300°C, razão molar óleo: metanol de 1:6 a 1:45, pressão entre 10 e 15MPa, e tempo de reação de 10 a 60 minutos. Rendimentos na ordem de 95,1% foram observados a 300°C, razão molar óleo: metanol 1:25, 10% v/v de tolueno para óleo após 50 minutos de reação. Sem a adição de co-solvente, rendimentos na ordem de 89,4% em ésteres metílicos foram observados a 300°C e razão molar óleo: metanol 1:45 a 50 minutos de reação.

Sawangkeaw et al. (2011), reportaram a produção de biodiesel por transesterificação de óleo de palma, utilizando etanol e metanol supercrítico. Para os experimentos a temperatura e a pressão foram mantidas constantes em 400°C e 15 MPa, respectivamente. A razão molar óleo: álcool esteve na faixa de 1:12 a 1:18, em 10 minutos de reação. As conversões de triglicerídeos foram quase completas na razão molar óleo:álcool de 1:12 e 1:15 para metanol e etanol, respectivamente. No entanto, o conteúdo das amostras estava fora das especificações internacionais de biodiesel.

Tan et al. (2011) investigaram o potencial do óleo residual de palma no processo de produção de biodiesel, utilizando metanol em condições supercríticas. Os experimentos foram conduzidos com temperatura entre 300 e 380°C, razão molar óleo: etanol 1:20 a 1:60, pressão de 15 a 25MPa, tempo de reação de 5 a 20 minutos, realizando uma comparação do óleo residual com o óleo refinado de palma. Rendimentos na ordem de 80% foram observados tanto para o óleo de palma refinado quanto para o óleo residual, confirmando o potencial do uso de matérias-primas de menor qualidade nos processos supercríticos.

3.1.2. Reações em modo contínuo

A maioria dos relatos encontrados usando método supercrítico adota o método em batelada para a produção de biodiesel. As desvantagens desse processo são bem conhecidas: longo tempo total de processamento, baixa qualidade dos produtos e alto custo de processo. Por isso, a viabilidade de um processo em modo contínuo tem uma importância fundamental para garantir um custo realmente competitivo, melhorando o desempenho da reação e tornando possível produzir um produto de qualidade (Kusdiana e Saka, 2004; He et al., 2007; Silva et al., 2007).

Por propiciar um controle de qualidade efetivo e por permitir um controle de qualidade mais eficaz, o modo contínuo é mais vantajoso para um processo industrial (Silva et al., 2007). Vários estudos vêm sendo reportados na literatura atual, como pode ser visualizado na Tabela 3.2.

Bunyakiat et al. (2006) relataram a produção contínua de ésteres metílicos, em meio a reação de transesterificação de óleo de coco e óleo de semente de palma. Os experimentos foram realizados em um reator tubular contínuo, com temperatura na faixa de 270 e 350°C, pressão de 10 a 19 MPa, e razão molar óleo: metanol de 1:6 a 1:42. Verificaram-se rendimentos na ordem de 95% para ambos os processos a 350°C, razão molar óleo: metanol 1:42 em 7 minutos de reação.

Silva et al. (2007) investigaram a reação de transesterificação supercrítica em modo contínuo utilizando óleo de soja e etanol como substratos. Os experimentos foram realizados em um reator tubular na faixa de temperatura de 200 e 375°C e pressão de 7 e 20 MPa, adotando razão molar de 1:10 a 1:100. Rendimentos apreciáveis na ordem de 80% em ésteres etílicos foram observados a 350°C e 20 MPa utilizando uma razão molar óleo: metanol de 1:40, com 15 minutos de reação.

He et al. (2007), reportaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol em um sistema contínuo utilizando um reator tubular. A condição da reação ideal foi: razão molar óleo: álcool de 1:40, 25 minutos de tempo de residência, 35 MPa e 310°C. No entanto, o rendimento máximo de ésteres metílicos foi de 77%, devido à perda causada pelas reações colaterais nas temperaturas elevadas. Para resolver este problema, foi proposta uma

nova tecnologia de aquecimento gradual que pode efetivamente reduzir a perda causada na temperatura de reação elevada. Com a nova tecnologia, os rendimentos em ésteres metílicos foi superior a 96%.

Vieitez et al. (2008) investigaram a eficiência da reação de transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico com adição de água em um processo contínuo. As experiências foram realizadas a 350°C, 20 MPa e razão molar óleo: etanol 1:40. Em torno de 77,5% de rendimento em ésteres etílicos foi observado em 28 minutos de reação, sem adição de água. Enquanto que a concentração máxima de ésteres etílicos alcançada para os experimentos realizados com 10% de água em massa, foi de 68,1% em 42 minutos de reação.

Akgun et al. (2010) realizaram um estudo no qual um óleo de oliva foi esterificado utilizando metanol supercrítico pelo método não catalítico. Para a realização das experiências as variáveis estudadas foram: pressão (20-28 MPa), temperatura (300-380°C), proporção volumétrica metanol ao óleo de oliva (0,7-1,5), por 180 minutos. As melhores condições de processo foram a temperatura de 380 °C, a pressão de 24 MPa e razão volumétrica de óleo de oliva à solução de metanol de 1,12 (razão molar 9,45). O teor de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos foi de 92,30%.

Vieitez et al. (2010) compararam o desempenho da reação de transesterificação do óleo de soja em metanol e etanol supercríticos. As reações foram realizadas em um reator tubular, a 20 MPa, razão molar óleo: álcool 1:40, variando a temperatura na faixa de 250 a 350°C, com adição de 10% de água. Embora ambos os processos obtiveram rendimentos apreciáveis, a conversão alcançada pela metanólise foi maior do que a obtida pela etanólise. A água afetou positivamente o processo, pois o maior teor de ésteres ocorreu com a adição de 10% de água.

Tabela 3.2. Trabalhos publicados nos últimos 8 anos referentes a reações não catalíticas em modo contínuo.

Substratos Óleo e Álcool	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão Molar (óleo: álcool)	Tempo (min)	Rendimento em ésteres	Tipo de reator	Informações adicionais	Referência
Coco, Palma; Metanol	350	19	1:42	7	95%	Tubular		Bunyakiat et al.(2006)
Soja;Etanol	350	20	1:40	15	80%	Tubular		Silva et al. (2007).
Soja; Metanol	310	35	1:40	25	96%	Tubular		He et al. (2007).
Soja; Etanol	350	20	1:40	28	77,5%	Tubular		Vieitez et al. (2008)
Óleo de oliva; metanol	380	24	9:45	180	92,3%	Tubular		Akgun et al. (2010)
Soja; Etanol	300	20	1:40	28	78%	Tubular	Água 10% em massa	Vieitez et al. (2010).
Soja; Metanol	375	15	1:40	20	92%	Tubular		Zhou et al. (2010).
Mamona; Etanol	300	20	1:40	52,5	74,2%	Tubular	Água 5% em massa	Vieitez et al. (2011).
Soja; Etanol	300	20	1:1	25	80%	Microtubo		Silva et al. (2011)
Soja; Etanol	324 5	20	1:20	47,3	78%	Microtubo	Razão Mássica Substrato: CO ₂ 1:0,2	Trentin et al. (2011).
Palma; Metanol	350	35	1:40	20	94,96%	Tubular		Choi et al. (2011).
Óleo pinheiro; Metanol	300	10,4	1:5	14	75%	Tubular		White et al. (2011).

Zhou et al. (2010) propuseram a utilização de metanol e óleo de soja para produção de biodiesel em condições supercríticas em um reator tubular vertical. Os experimentos foram conduzidos com temperatura na faixa de 275 e 375°C, 15 MPa e razão molar óleo: metanol 1:40. Rendimentos médios na ordem de 75%, 85% e 92% foram observados a 325°C, 350°C, e 375°C, respectivamente. No entanto, o rendimento de ésteres metílicos diminuiu após 24 minutos a 350°C e depois de 20 minutos a 375°C, porque os mesmos decompõem-se a temperaturas elevadas.

Vieitez et al. (2011a) investigaram a transesterificação do óleo de mamona em etanol supercrítico em um processo contínuo. Quando o reator foi operado a 300°C, 20 MPa, taxa de alimentação dos substratos de 0,8 mL/min e 5% de água, obtiveram-se cerca de 74,2% de ésteres etílicos. O teor de ésteres do produto aumentou com a temperatura de operação, mas após o nível determinado, foi observado um efeito inverso. Este efeito negativo foi atribuído à degradação do óleo. A 375°C a degradação foi observada.

Silva et al. (2011), descreveram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos, a partir da transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico, com reatores em diferentes configurações. As experiências foram realizadas em um reator de microtubo, com a simulação de dois reatores operados em série e um reator operado com sistema de reciclo. Em ambas as configurações, os experimentos foram conduzidos a 300°C, 20 MPa e razão mássica óleo: etanol de 1:1. Nas condições experimentais investigadas, atingiu-se cerca de 77% de ésteres etílicos para o processo de reatores em série e cerca de 80% de ésteres etílicos para a configuração de reciclo.

Trentin et al. (2011) investigaram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico, em um processo contínuo, com dióxido de carbono como co-solvente. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 250 a 325°C, pressão de 10 e 20 MPa, razão molar óleo: etanol de 1:20 e 1:40 e co-solvente para relação de massa dos substratos de 0,05:1 para 0,2:1. Rendimentos apreciáveis foram alcançados a 325°C, 20 MPa, e razão molar substratos: CO₂ 1:20, usando 1:0,2. O reator de microtubo com o menor diâmetro interno levou a rendimentos ligeiramente superiores nas condições de reação especificadas em comparação com o de maior diâmetro interno.

Choi et al. (2011) investigaram a transesterificação de óleo de palma com metanol supercrítico em modo contínuo. As variáveis estudadas foram temperatura de reação (270-350°C), pressão (20-40 MPa) e tempo de residência (5-25 min), com uma proporção molar óleo:metanol de 1:40. O rendimento máximo de ésteres metílicos foi de 94,96%, obtido a 350°C, 35 MPa, tempo de residência de 20 minutos e razão molar óleo: metanol de 1:40.

White et al. (2011) tiveram como objetivo investigar a reação de metanol com óleo de pinheiro (resíduo da indústria de papeis), para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos. Ao longo do estudo a temperatura foi mantida na faixa de 240 e 340°C, a pressão entre 4,2 e 17,3 MPa, a razão molar de óleo: metanol de 1:5 a 1:36 e o tempo de residência de 10 minutos a 33 minutos. Conversões em pressões subcríticas de 4,2 MPa e 6,6 MPa foram de 81% e 75%, respectivamente.

3.1.3. Decomposição dos compostos do meio reacional na transesterificação supercrítica

As tecnologias não catalíticas para a produção de biodiesel necessitam de condições de alta temperatura e alta pressão do fluido supercrítico. Silva et al. (2007) destacaram que em condições reacionais de transesterificação supercrítica reações paralelas com o glicerol formado como subproduto com o decorrer da reação podem ocasionar a degradação dos demais componentes presentes no meio reacional.

Song et al. (2008) reportaram a produção de ésteres metílicos a partir de óleo de palma em condições supercríticas em modo batelada. Os experimentos foram realizados com temperatura na faixa de 200 a 400°C, razão molar de óleo de palma: metanol de 1:30 a 1:80 e o tempo de reação de 0,5 a 20 minutos. Os resultados obtidos permitiram observar que os rendimentos em ésteres metílicos aumentaram com o aumento da temperatura, no entanto, as reações conduzidas acima de 300°C apresentaram decomposição dos mesmos.

Imahara et al. (2008) estudaram o metanol supercrítico em um intervalo entre 270°C/ 17 MPa e 380°C/ 56 MPa. Verificaram-se que os ésteres se

mantiveram estáveis em 270°C/ 17 MPa, mas a 350°C/ 43 MPa foram parcialmente decompostos. A partir desses resultados, foi esclarecido que a temperatura de reação no processo de metanol supercrítico deve ser inferior a 300°C, de preferência 270°C, com uma pressão supercrítica maior do que 8,09 MPa, em termos de estabilização térmica de alta qualidade de produção de biodiesel.

De acordo com Vieitez et al. (2010) o aumento da temperatura na sua investigação favoreceu a conversão do óleo de soja para os ésteres correspondentes (etílicos e metílicos), embora acima de 300°C foi perceptível o aumento do grau de degradação, um fenômeno responsável pelo conteúdo baixo de ésteres obtidos em temperaturas mais elevadas e em vazões mais baixas.

Marulanda et al. (2010) realizaram experimentos em temperaturas de 300 a 400°C, pressões de até 41,1 MPa, razão molar de 1:3 e 1:6 (triglicerídeos: metanol), e tempos de reação 2 a 6 min. Os substratos foram metanol e gordura de frango. Verificou-se que a decomposição térmica da gordura de frango não foi significativa se aquecida até 350°C, que permitiram o pré-aquecimento da matéria-prima até esta temperatura em um processo de fluxo mais prático. Experimentos adicionais mostraram que a transesterificação geral nestas condições não é reversível e que o glicerol, subproduto termicamente decomposto, reagiu com metanol para formar ésteres e componentes de outros combustíveis.

Dando continuidade aos estudos do grupo, Vieitez et al. (2011b) publicaram um trabalho afim de estudar os fenômenos de decomposição que ocorrem simultaneamente com a principal reação do biodiesel (transesterificação). Os relatos mostraram que as severas condições necessárias para desenvolver o método supercrítico poderiam provocar a ocorrência de processos de degradação no material lipídico. Tal fenômeno pôde ser identificado como a principal razão pela qual os produtos a partir da transesterificação supercrítica de óleos foram menores que as matérias-primas.

Carrilo e Medina (2011) investigaram a decomposição dos ésteres metílicos durante a produção de biodiesel de óleo de soja com metanol supercrítico em batelada. Os experimentos foram conduzidos com temperatura na faixa de 250 e 350°C, pressão de 12 e 43 MPa e tempo de reação de 15 a

90 minutos. Os resultados obtidos permitiram observar que a degradação térmica ocorreu na temperatura de 300°C e 26 MPa, e nas condições mais severas se intensificou.

Investigando a decomposição térmica dos ésteres metílicos, Hee et al. (2011) conduziram as reações com temperatura na faixa de 325 a 420 °C e pressão de 23 MPa. Segundo os resultados, os ácidos graxos com cadeia carbônica mais curta e mais saturada são mais estáveis no processo supercrítico utilizando metanol.

Utilizando óleo de mamona e etanol Vieitez et al. (2011a) reportaram em seu trabalho a degradação ocorrida na reação de transesterificação supercrítica em processo contínuo. Assim como em outros trabalhos do grupo, o aumento da temperatura levou a um aumento na conversão em ésteres etílicos, porém, após determinado nível o efeito observado foi inverso. Este efeito negativo foi atribuído à degradação do óleo, que aumentou para 88,7% em 375°C na vazão de 0,8 mL/min.

3.2. Tendências para o método supercrítico

Como já citado anteriormente, o método supercrítico possui desvantagens como condições de processo severas (temperatura e pressão elevadas) e quantidade de álcool elevada, gerando altos custos e elevando o consumo de energia. Devido a esses aspectos e visando produtos de melhor qualidade, alterações no processo supercrítico são necessárias.

3.2.1. Adição de co-solvente

Segundo Anitescu et al. (2008) um co-solvente é um material que é adicionado à mistura reacional, nos processos supercríticos, para ajustar o ponto crítico para condições mais suaves.

A adição de co-solventes ao processo supercrítico pode oferecer condições mais brandas para o mesmo, pois diminui as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas, aumentando a solubilidade do óleo no álcool e facilitando a separação dos componentes da mistura (Ginosar et al., 2006).

Outro aspecto positivo consiste no uso dos co-solventes líquidos nas reações supercríticas contínuas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, a fim de sanar possíveis problemas no bombeamento dos substratos (Sawangkeaw et al., 2007).

Boer e Bahri (2011) fizeram uma comparação com resultados obtidos na literatura com o uso de diferentes co-solventes. Utilizando propano, a 280°C, 12,8 MPa, razão molar óleo: metanol, 95% de rendimento em ésteres foi observado em 10 minutos de reação. Utilizando CO₂, a 280°C, pressão de 14,3 MPa, razão molar óleo: metanol 1:10, rendimento de 98% em ésteres metílicos foram obtidos em 10 minutos de reação. Esses resultados foram comparados com uma reação sem co-solvente, a 350°C, pressão de 19 MPa, razão molar óleo: metanol 1:21 em 8 minutos de reação, em que apenas 80% de conversão foi observada.

Cao et al. (2005) reportaram a produção de biodiesel de soja utilizando metanol supercrítico e propano como co-solvente. Os pesquisadores relataram que a utilização de um co-solvente adequado pode diminuir o ponto crítico do metanol, e permitir que a reação possa ser realizada em condições mais suaves. Os resultados obtidos demonstraram que a utilização do propano em comparação com o método supercrítico convencional necessita de menor quantidade de energia, pois a pressão e a temperatura foram significativamente reduzidas. Além disso, por causa da ausência de catalisador, a purificação dos produtos é muito mais simples e o propano pode ser facilmente acrescentado ao sistema e removido do mesmo, após a reação.

Hegel et al. (2007) investigaram as transições de fases em um reator de produção de biodiesel, avaliando o efeito do propano como co-solvente em um processo a partir de óleo de soja e metanol. A utilização do propano apresentou fase única em temperaturas menores, de acordo com o aumento da quantidade do co-solvente no sistema.

Tan et al. (2010) relataram a utilização de heptano como co-solvente em um processo empregando óleo de palma e metanol supercrítico. Segundo os resultados obtidos, o heptano aumentou a solubilidade mútua entre o metanol e os triglicerídeos e ajudou a reduzir os pontos críticos da mistura. Isto foi possível graças a uma excelente solubilidade entre os triglicerídeos e o heptano que subsequentemente formam uma fase homogênea e esta fase pode reagir com o metanol mesmo em condições mais suaves. Foi possível observar que a condição operacional ideal diminuiu significativamente com a utilização do heptano no processo, permitindo assim concluir que o mesmo possui elevado potencial para ser utilizado como co-solvente na tecnologia supercrítica.

Jomtib et al. (2011) investigaram a transesterificação não catalítica de óleo de palma refinado, utilizando metanol em condições supercríticas, com e sem a presença de co-solvente (tolueno, benzeno e hexano). Sem a presença de um co-solvente, cerca de 89,4% de ésteres metílicos foram produzidos pela transesterificação não catalítica de óleo de palma a 300°C, usando razão molar óleo: metanol de 1:45, após 50 minutos de reação. O desempenho da reação foi otimizado por meio da adição de tolueno ou benzeno, com rendimentos na ordem de 92,1 e 95,1%, respectivamente. Além disso, o uso dos co-solventes reduziu a quantidade de álcool necessária de 1:45 para a 1:25 (óleo: metanol).

Investigando o efeito do uso de CO₂ como co-solvente nas reações de transesterificação de óleo de soja e etanol em condições supercríticas, Bertoldi et al. (2009) utilizaram temperatura na faixa de 300 e 350°C, pressão entre 75 e 20MPa e razão molar óleo: etanol 1:10 a 1:40. A razão mássica substrato:CO₂ foi de 1:0 até 1:0,5. Os resultados obtidos permitiram observar que o rendimento em ésteres etílicos diminuiu com o aumento do teor de CO₂ na mistura reacional. Obtiveram-se 60% em ésteres etílicos a 350°C, 10 MPa, razão molar óleo: etanol 1:40, razão mássica substrato: CO₂ 1:0,05.

Visando diminuir as condições operacionais em um processo de transesterificação do óleo de soja em metanol supercrítico Han et al. (2005) reportaram a utilização de dióxido de carbono como co-solvente. Os resultados demonstraram que a utilização do co-solvente promoveu rendimentos apreciáveis com condições de reacionais mais brandas.

Trentin et al. (2011) relataram um processo de produção de biodiesel a partir de óleo de soja e etanol supercrítico utilizando dióxido de carbono como co-solvente. Os experimentos foram conduzidos em um reator de microtubo, com temperatura na faixa de 250 a 325°C pressão entre 10 e 20 MPa , razão molar óleo etanol de 1:20 a 1:40 e razão mássica substrato: CO₂ de 1:0,05 a 1:0,2. Os resultados obtidos demonstraram que a produção de ésteres etílicos foi elevada com o aumento da concentração de dióxido de carbono. As melhores condições operacionais foram: 325°C, 20 MPa, razão molar óleo: etanol 1:20 e razão mássica substrato: CO₂.

Condições reacionais relativamente mais suaves e rendimentos elevados em ésteres utilizando o método supercrítico com adição de co-solvente tornam o método ambientalmente amigável e mais viável para o uso prático na indústria (Cao et al., 2005).

3.2.2. Reações em duas etapas reacionais

Como relatado na literatura científica, o processo supercrítico apresenta algumas limitações e afim de superar as mesmas, processos em duas etapas se tornam atrativos com o intuito de diminuir os custos do processo.

A fim de minimizar o calor e o consumo de energia que são muito elevados no método supercrítico tradicional D'Ippolito et al. (2007) relataram a utilização de dois reatores com remoção de glicerol intermediário, em um sistema de recuperação de calor. Os autores definiram as condições de processo com base na minimização do consumo de energia e o cumprimento das restrições de qualidade do produto. Os resultados indicaram que a realização da reação de transesterificação em duas etapas permite a utilização de uma proporção menor de metanol para óleo e diminuiu o consumo de calor do processo.

Saka et al. (2006) reportaram em seu trabalho um processo de produção de biodiesel não catalítico usando duas etapas, a hidrólise de triglicerídeos em água supercrítica com posterior esterificação, utilizando 290°C e 20 MPa para a primeira etapa e 300°C e 20 MPa para a segunda etapa. Obtiveram-se 90% de

ésteres metílicos na primeira etapa e 70% de ésteres metílicos para a segunda etapa.

Ilham e Saka (2010) realizaram um estudo no qual foi relatado um processo de duas etapas para a produção de biodiesel, composto por hidrólise de óleos em água sub-crítica e carbonato de dimetila para subsequente esterificação supercrítica. A temperatura de 270°C e a pressão de 27 MPa foram consideradas as condições ótimas no processo de água sub-crítica por 25 minutos. Um posterior tratamento de carbonato de dimetila supercrítico foi realizado a 300°C e 9 MPa por 15 minutos, para conseguir um rendimento elevado em ésteres metílicos de ácidos graxos, em mais de 97% em massa. Além disso, os ésteres metílicos de ácidos graxos produzidos apresentaram as especificações de padrão internacional para uso como combustível. Este novo processo para produção de biodiesel oferece condições de reação mais brandas (menor temperatura e baixa pressão), não utiliza catalisador e é aplicável a matéria-prima com elevada quantidade de ácidos graxos livres, como o óleo bruto de pinhão manso.

Silva et al. (2011) relataram o uso de reatores em série, com a separação intermediária de glicerol. Observaram-se valores baixos de decomposição do produto em tempos de residência elevado, o que resulta na obtenção de rendimentos mais elevados em baixa temperatura (300°C) e quantidades relativamente pequenas de álcool na razão molar, quando comparado com o processo operado em uma única etapa.

Na tentativa de reduzir o custo operacional e as altas taxas de decomposição o processo de reciclo foi adotado, com a remoção do glicerol gerado na primeira etapa. Este tipo de reação, com a retirada intermediária do glicerol, pode aumentar o rendimento na reação, diminuindo as proporções de álcool para óleo, isto porque as reações do glicerol formado no processo com outros componentes da reação podem levar a uma diminuição nos rendimentos e o consumo indesejável do álcool (Silva et al., 2011).

Busto et al. (2006) relataram a utilização de reatores com reciclo. Segundo o trabalho, os ésteres formados podem atuar como co-solventes em meio reacional aumentando a solubilidade entre as fases e reduzindo as limitações de transferência de massa, gerando um aumento na conversão de reação.

Silva et al. (2011) realizaram testes em reatores com reciclo e obtiveram resultados que indicam rendimentos em ésteres muito melhores utilizando este tipo de processo, além da redução da decomposição ter sido observada.

3.2.3.Efeitos da transferência de massa

Com o intuito de diminuir as limitações a transferência de massa no processo de produção de biodiesel supercrítico, a utilização de reatores de microtubo e o leito empacotado são adaptações interessantes que vem sendo amplamente investigadas.

Os sistemas de microreatores projetados para a produção contínua têm sido estudados nos últimos anos para a transesterificação de óleos vegetais. No reator de microtubo, a transferência de massa e de calor pode ser bastante intensificado pela condição de fluxo rápido de líquidos e, portanto, diminui as limitações a transferência de massa, evitando a separação de fases, proporcionando processos de altos rendimentos, diminuindo a decomposição dos ácidos graxos e diminuindo as condições de funcionamento (Guan et al., 2008; Trentin et al., 2011).

O uso de reatores de microtubo foi relatado por Trentin et al. (2011) e apresenta a abertura de um campo interessante dentro do método supercrítico sem catalisador de transesterificação de óleos vegetais.

Silva et al. (2010) relataram a síntese de biodiesel de óleo de soja, utilizando reator de micro tubo (0,76mm de diâmetro interno) em um processo contínuo pelo método supercrítico. Os experimentos foram realizados com temperatura na faixa de 250 e 325°C, pressão de 10 a 20 MPa e razão molar óleo para etanol de 1:10 a 1:40. Os resultados permitiram observar que o rendimento em ésteres etílicos obtidos em reator micro tubo foram elevados quando comparados ao reator tubular devido ao efeito positivo realizado na transferência de massa.

Guan et al. (2009) investigaram a síntese de biodiesel por transesterificação alcalina de óleo de girassol a baixa pressão. Reatores com diâmetros internos na faixa de 0,04 a 0,1 cm foram utilizados. Maiores taxas de

conversão e seletividade foram obtidas em um tempo de reação mais curto nos reatores de microtubo, sendo que bons resultados foram obtidos com os reatores de menor diâmetro. Confirmando esse fato, Sun et al. (2008) reportaram a síntese de biodiesel por catálise alcalina em micro reatores de diâmetros internos entre 0,025 e 0,053 cm. Os resultados obtidos mostraram que o diâmetro interno do microreator influenciou significativamente a síntese de biodiesel por catálise alcalina, pois os microreatores de menor canal propiciaram um maior rendimento em ésteres em um menor tempo de residência, devido a intensificação da transferência de massa.

Segundo Ma et al. (1998), o sistema reacional de produção de ésteres é essencialmente heterogêneo devido a fase apolar dos triglicerídeos e polar do metanol, sendo imiscíveis. O processo envolve transferência simultânea de massa e o resultado é uma taxa de reação lenta.

Segundo Hegel et al. (2007), a temperaturas moderadas, a imiscibilidade do óleo e do álcool não pode ser evitada, sendo que este efeito dificulta a velocidade de reação. Processos com altas temperaturas e pressões propiciam uma melhor miscibilidade na mistura, tornando os processos em condições supercríticas mais eficazes.

Augier et al. (2010) destacaram que as propriedades de transporte são de interesse fundamental para os projetos se tornarem viáveis industrialmente. Por exemplo, a transferência de partículas de líquido e as propriedades de dispersão no interior do leito de enchimento são de grande importância, a fim de controlar a eficiência do processo.

Uma abordagem para superar esta taxa de reação reduzida é a busca por metodologias eficazes de mistura para aumentar o coeficiente de transferência de massa e a área de superfície interfacial de contato, melhorando assim a reação global. Uma solução seria expor maiores áreas de superfície, com o fluxo de duas fases através das aberturas entre as partículas, como seria encontrado em um reator de leito empacotado (Ataya et al., 2008).

Ataya et al. (2008) relataram experimentos utilizando leito empacotado em reações de transesterificação de óleo de canola com metanol. Foi possível observar que a conversão aumentou com as partículas menores no leito empacotado. Os resultados indicaram que as limitações a transferência de

massa podem ser eficazmente diminuídas utilizando um reator de leito empacotado

3.3. Considerações em relação ao estado da arte

Nesta revisão bibliográfica buscou-se relatar o estado da arte com relação a produção de ésteres etílicos por esterificação de ácido oleico e transesterificação de óleos residuais de fritura, utilizando diferentes meios para produção do mesmo, dando ênfase ao método não catalítico.

A maioria dos artigos da literatura apresenta a soja como principal óleo vegetal utilizado para a produção de biodiesel. No entanto, intensificam-se os incentivos para a utilização de demais matérias-primas visando à produção de biodiesel a partir de uma matriz oleaginosa sem fins alimentícios.

Os óleos residuais apresentam aspectos interessantes, tanto pelo baixo custo quanto por serem fontes em potencial para a produção de biodiesel. No ponto de vista ambiental, a utilização de óleos residuais pode ser uma alternativa atrativa, já que possibilita que este resíduo seja reutilizado e evita descartes inadequados.

De acordo com a literatura, as reações utilizando o método supercrítico apresentam várias vantagens quando comparado ao método convencional. Em relação às questões ambientais, a metodologia supercrítica apresenta benefícios, pois não são utilizados catalisadores no processo e as etapas de purificação e separação são facilitadas, gerando um menor volume de efluentes. Baixos tempos e altos rendimentos das reações também são aspectos interessantes deste tipo de produção de biodiesel. Além disso, foi mostrado que o método denominado de supercrítico é mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres que a técnica convencional utilizando catálise alcalina e, conseqüentemente, mais tolerante a vários tipos de óleos, podendo ser utilizadas matérias-primas de menor qualidade, como os óleos residuais de fritura.

O modo contínuo foi abordado neste trabalho, pois quando comparado à configuração em batelada (comumente utilizada) permite que se faça um controle de qualidade mais eficaz, além de aumentar a eficiência da produção.

Contudo, a metodologia supercrítica em modo contínuo também apresenta aspectos negativos, como as elevadas condições de temperatura e pressão e a adição de grandes quantidades de álcool no meio reacional, o que ocasiona elevados custos energéticos ao processo e pode comprometer a qualidade dos ésteres gerados e demais constituintes do meio reacional.

A utilização de condições operacionais mais brandas passa a ser um aspecto interessante na produção contínua e supercrítica de biodiesel. Mediante a isso, um crescente interesse é despertado para novas investigações utilizando o método não catalítico, a fim de minimizar os pontos negativos que o mesmo apresenta e motivando a realização do presente trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais, a descrição do aparato experimental montado para as reações não catalíticas de esterificação do ácido oleico e transesterificação de óleo residual de fritura, ambas realizadas em modo contínuo, e a descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais do presente trabalho.

4.1. Materiais

Para as reações de esterificação utilizou-se ácido oleico (Nuclear) e para as reações de transesterificação utilizaram-se óleos residuais de fritura, coletados em um restaurante da cidade de Maringá, PR, com composição apresentada na Tabela 4.1. Utilizou-se álcool etílico (JT Baker) em ambas as reações. As propriedades críticas do etanol, segundo Reid et al. (1987) são: 240,8°C e 6,14 MPa. O teor de água foi determinado utilizando o método Karl Fisher através de um titulador volumétrico Orion (Modelo AF 8), e o teor de ácidos graxos livres com base ao método Ca 5a-40 (AOCS, 1998).

Nas análises para quantificar a conversão da reação de esterificação utilizou-se éter etílico (JT Baker), álcool etílico (JT Baker), KOH (Synth) e fenolftaleína (Nuclear) e para as análises para quantificar a conversão da reação de transesterificação por cromatografia em fase gasosa foram utilizados padrões com procedência Sigma-Aldrich (99,9% de pureza) e heptano (JT Baker).

Para as reações de transesterificação de óleo residual de fritura, com adição de biodiesel de soja, ésteres etílicos a partir de óleo de soja foram preparados utilizando o método clássico, por catálise química, com razão mássica óleo:etanol:catalisador(KOH) 100:31:1. O óleo (100g) e o álcool com o catalisador foram colocados em um balão de reação, e mantidos em agitação magnética. A temperatura do balão de reação foi mantida em 60°C utilizando um banho com a temperatura da água controlada. Depois de um período de

reação de 60 minutos, 100 mL de água destilada foram adicionados ao balão de reação. A mistura foi mantida em agitação durante 10 min, e transferida para tubos de centrífuga e centrifugada a 3000 rpm durante 10 min. A fase aquosa foi descartada e o procedimento de lavagem foi repetido quatro vezes. Os ésteres etílicos foram secos em Na_2SO_4 durante a noite, filtrados, e armazenados a -20°C antes de serem utilizados. O perfil purificado do biodiesel de soja foi de 97,3% de pureza.

Tabela 4.1. Composição do óleo residual de fritura utilizado nas reações de transesterificação.

Composto	Percentual [%]
Ácido palmítico (C16:0)	15,25 ± 0,97
Ácido palmitoleico (C16:1)	0,95 ± 0,11
Ácido esteárico (C18:0)	4,10 ± 0,02
Ácido oleico (C18:1)	33,89 ± 0,20
Ácido linoleico (C18:2)	41,51 ± 0,21
Ácido linolênico (C18:3)	4,30 ± 0,88
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,10 ± 0,02
Teor de ácidos graxos livres (% m/m)	5,26 ± 0,1
Teor de água (% m/m)	0,175 ± 0,01

4.2. Reações de esterificação e transesterificação supercrítica em modo contínuo

Para as reações, o aparato experimental utilizado foi baseado na pesquisa de produção de biodiesel em modo contínuo desenvolvido por Silva et al. (2007).

4.2.1. Aparato experimental

A Figura 4.1 corresponde ao diagrama do aparato experimental utilizado para as reações de transesterificação supercrítica em modo contínuo, o qual é constituído de:

AG – Agitador mecânico (MARCA IKA, RW 20 DIGITAL) inserido em frasco contendo a mistura reacional, utilizado para a homogeneização da mistura;

MR - Mistura reacional constituída de óleo vegetal e álcool etílico em proporções molares determinadas previamente para cada condição reacional;

BL - Bomba de alta pressão de líquidos (WATERS 515 HPLC PUMP) utilizada para alimentar a mistura ao reator e auxiliar a manter a pressão do sistema;

VC - Válvula de Via Única (BRAS SOLUTION). Permite o fluxo em apenas um sentido;

T1, T2, T3 - Termopares (TIPO "J" ISOLAÇÃO MINERAL) previamente calibrados, sendo acoplados respectivamente no início, no centro e antes da saída da zona reacional, visando o monitoramento da temperatura;

RT - Reator tubular de aço inoxidável 316, com diâmetro externo e interno de 6,3 mm e 3,2 mm, respectivamente. Seu comprimento é de 634,9 cm e o volume de 51,0 mL;

RLE – Reator com leito empacotado feito com aço inox 304, com 30,5 mm de diâmetro externo, 13 mm de diâmetro interno, 20 cm de comprimento e 21 mL de volume. Utilizou-se pérolas de vidro com 4,5 mm de diâmetro para o recheio do reator e, com elas, o volume do mesmo passou para 9,5 mL;

F – Forno, com potência elétrica de 6000 Watts; o forno era o responsável pelo aquecimento do sistema;

SR - Sistema de resfriamento com volume de 1200 mL, responsável pelo arrefecimento do produto da reação para posterior amostragem;

IP - Sensor de pressão (MARCA RECORD) que atua na faixa de 0 a 40 MPa, utilizado para o monitoramento da pressão do sistema;

V – Válvula *back pressure* (SWAGELOK), válvula de contra pressão, utilizada para ajuste da pressão;

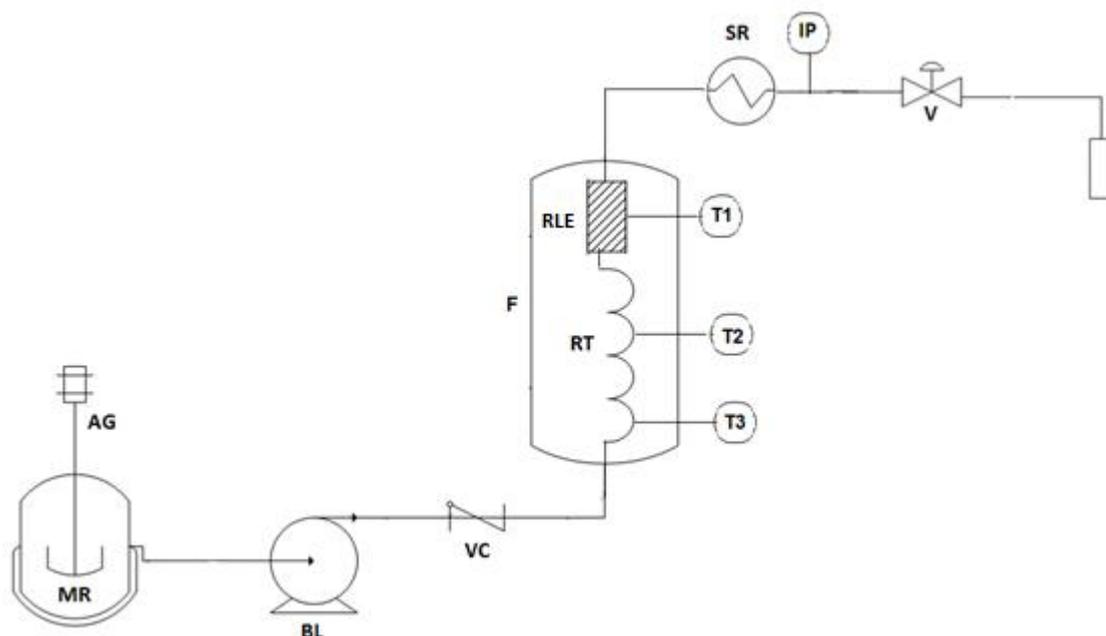


Figura 4.1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica: (AG) agitador mecânico, (MR) mistura reacional, (BL) bomba de alta pressão de líquidos, (VC) válvula de via única, (T1, T2, T3) indicadores de temperatura, (RT) reator tubular, (RLE) reator de leito empacotado, (F) forno, (SR) sistema de resfriamento, (IP) indicador de pressão, (V) válvula *back pressure*.

A Figura 4.2 apresenta uma vista geral dos reatores da unidade experimental, conforme está disposto dentro do forno de aquecimento.

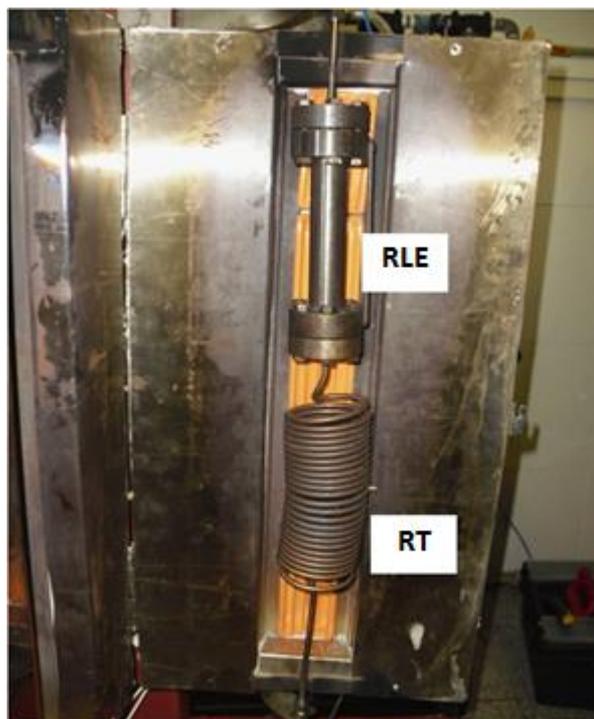


Figura 4.2. Vista geral dos reatores utilizados para realização da reação de transesterificação supercrítica, sendo RT (reator tubular) e RLE (reator de leito empacotado).

4.2.2. Procedimento experimental

O procedimento experimental baseia-se no bombeamento contínuo dos substratos óleo vegetal/ácido graxo e álcool em proporções pré-determinadas (razão molar dos substratos), sendo que os mesmos são homogeneizados por agitação mecânica (600 rpm). Com o intuito de bombear água para o recipiente de resfriamento, utiliza-se um banho, com temperatura em torno de 20°C.

A alimentação dos substratos no sistema é controlada por uma vazão volumétrica também determinada anteriormente, ajustada na bomba, e é a partir deste mecanismo que controla-se o tempo necessário para que todo o sistema seja preenchido com a mistura, levando em consideração o volume do reator (60,5 mL). Durante o preenchimento do reator, o processo de aquecimento do forno é, então, iniciado e o controle desta temperatura é realizado por 3 termopares, previamente calibrados, instalados no reator.

Realiza-se uma rampa de aquecimento, que consiste na programação do forno até 100 °C. Aguarda-se os 3 termopares se estabilizarem na temperatura indicada e programa-se os mesmos para 200°C. Quando os termopares estabilizam-se na temperatura, uma nova programação é realizada até a condição da reação. Ainda durante o processo de aquecimento do sistema, quando o tempo necessário para o preenchimento do reator com a mistura reacional já estiver concluído, inicia-se a pressurização do sistema. A partir do ajuste da válvula *back pressure*, o sistema é então pressurizado até adquirir a pressão da reação, sendo que esta é monitorada por meio da bomba de alimentação e pelo indicador de pressão.

Assim que as variáveis da reação se encontram estabilizadas, espera-se dois tempos de residência da mistura na zona reacional, sendo que este é calculado conforme a Equação 4.1. A mistura então passa pelo sistema de resfriamento e após essa etapa realizam-se as coletas em frascos de amostragem, sempre em duplicata. Então, os frascos são enviados para a estufa (80°C), para a evaporação do álcool não reagido.

$$Tr = \frac{V_{\text{reator}}}{Q_V} \quad (4.1)$$

Sendo que, (V_{reator}) é o volume do reator (mL) dividido pela (Q_V) vazão volumétrica dos substratos mL/min.

4.3. Metodologias analíticas

4.3.1. Ácidos graxos livres

Em estufa, com circulação de ar a 80°C realizou-se a evaporação do etanol não reagido das amostras, até massa constante. Foram adicionados 2 mL de hexano e as amostras foram transferidas para tubos de centrifuga. A centrifuga foi programada a 3000 rpm por 10 minutos. A parte superior foi transferida para um frasco previamente pesado, e procedeu-se a evaporação do solvente a 80°C até massa constante.

O percentual de ácidos graxos livres foi determinado conforme o método Ca 5a-40 (AOCS, 1998), em que 1g de amostra foi dissolvida em 25 mL de solução éter etílico:álcool etílico (2:1 v/v). Adicionara-se 3 gotas de

fenolftaleína, utilizada como indicador para determinar as alterações de pH nas reações de esterificação. A titulação foi realizada contra uma solução aquosa de hidróxido de sódio até apresentar a coloração rósea. O volume (mL) da solução de hidróxido de sódio utilizado na titulação foi registrado para posteriormente ser realizado o cálculo do percentual de acidez.

A determinação da acidez foi realizada de acordo com a Equação 4.2, e o resultado foi expresso em % de ácido oleico (m/m).

$$A = \frac{282 \times M \times V}{m} \quad (4.2)$$

Em que, M é a molaridade do titulante; V corresponde ao volume da solução utilizada para a titulação em mL; m é a massa da amostra em gramas.

A conversão de ácidos graxos livres foi calculada por:

$$\text{Conversão [\%]} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad (4.3)$$

Em que, A_i é a acidez inicial da mistura e A_t é a acidez após o tempo de reação.

4.3.2. Ésteres de ácidos graxos

Em estufa, com circulação de ar a 80°C realizou-se a evaporação do etanol não reagido das amostras, até massa constante. Foram adicionados 2 mL de água e 2mL de hexano e as amostras foram transferidas para tubos de centrifuga. A centrifuga foi programada a 3000 rpm por 10 minutos. A parte superior foi transferida para um frasco previamente pesado e procedeu-se a evaporação do solvente a 80°C até massa constante. Realizou-se, então, a pesagem de aproximadamente 400mg de amostras em um balão volumétrico de 10 mL e o volume do mesmo foi completo com n-heptano. Após esse procedimento, 80 μ L da amostra preparada foram transferidos para um balão de 1 mL, juntamente com 80 μ L de solução de heptadecanoato de metila

(padrão interno) na concentração de 20 000 mg/L. O volume do balão foi novamente completo com n-heptano.

O percentual de ésteres foi determinado conforme a EN 14 103 (2001), que consiste na injeção de amostras em um cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A com detector de ionização de chama, coluna capilar ZB-WAX (Zebron), (30 m x 0,25 mm d.i.), injeção split, 1:50, temperatura da coluna: de 160 °C a 230 °C, numa taxa de 4 °C/min e foi mantida na temperatura final por 3 minutos. Gás de arraste: hélio, a 1,5 mL/min, temperatura do injetor: 250 °C.

O teor de ésteres foi calculado de acordo com Equação 4.4.

$$\text{Ésteres (\%)} = \left(\frac{\sum A - API}{API} \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (4.4)$$

Sendo que, $\sum A$ = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 a C24:0) e do padrão interno (C17:0), API = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila), CPI = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada [mg/L] e $C_{amostra}$ = Concentração da amostra injetada [mg/L].

4.3.3. Decomposição

Para a avaliação da porcentagem de decomposição dos ácidos graxos, as amostras foram tratadas com BF_3/MeOH (AOCS, 1990) e analisadas por cromatografia gasosa. A porcentagem de decomposição foi determinada conforme a EN 14 103 (2001) e as condições foram as mesmas citadas no item 3.3.2. Admitiu-se que o éster etílico do ácido palmítico não sofreu qualquer processo de decomposição durante o tratamento supercrítico, considerando sua alta estabilidade.

A Decomposição foi calculada de acordo com:

$$\text{Decomposição Total [\%]} = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum Pi}{P_{16:0}_s} \right) \times \left(\frac{P_{16:0}_o}{\sum Pi} \right) \right] \quad (4.5)$$

Em que, $\sum Pi$ é o somatório da porcentagem de todos os ésteres etílicos de ácidos graxos, $P_{16:0}$ é a porcentagem de C:16, e o “s” e “o” subscritos indicam que as expressões entre ambos foram calculadas considerando a composição do produto das amostras e o óleo original, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produção de ésteres etílicos a partir da esterificação de ácido oleico em modo contínuo

A seguir, serão apresentados os dados experimentais obtidos nas reações de esterificação do ácido oleico em etanol em condições pressurizadas. Todas as amostras foram analisadas conforme o método Ca 5a-40 (AOCS, 1998), sendo realizadas em duplicata. Os resultados referentes à reação são apresentados em termos de conversão dos ácidosgraxos livres.

5.1.1 Efeito da Razão Molar ácido oleico:etanol

Como já destacado anteriormente, Imahara et al. (2008) relatam que uma das principais desvantagens do método supercrítico consiste na sua exigência de elevadas quantidades de álcool para a reação apresentar níveis satisfatórios de conversão, elevando os custos de processamento. De acordo com Akgun et al. (2010), uma vez que a reação de esterificação é uma reação de equilíbrio, a proporção de álcool para ácidos graxos livres é um dos fatores principais no desenvolvimento da reação.

A investigação do efeito da razão molar nos processos supercríticos é de suma importância para minimizar os problemas apresentados pelo método.

Para o estudo do efeito da variável razão molar ácido oleico:etanol os experimentos foram conduzidos a 20 MPa e temperaturas na faixa de 300 e 325°C. Foram avaliadas as razões molares ácido oleico:etanol na faixa de 1:3a 1:12, em diferentes tempos de residência. A Figura 5.1 apresenta os resultados da conversão do ácido oleico para o estudo de diferentes razões molares ácido oleico:etanol, nas temperaturas de 300°C e 325°C, respectivamente

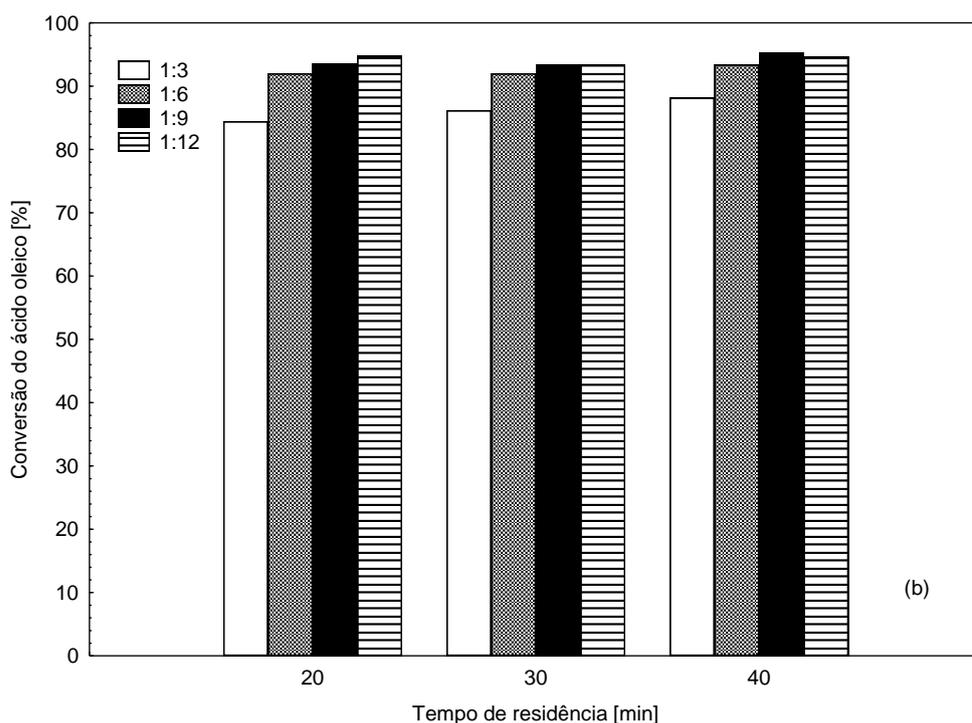
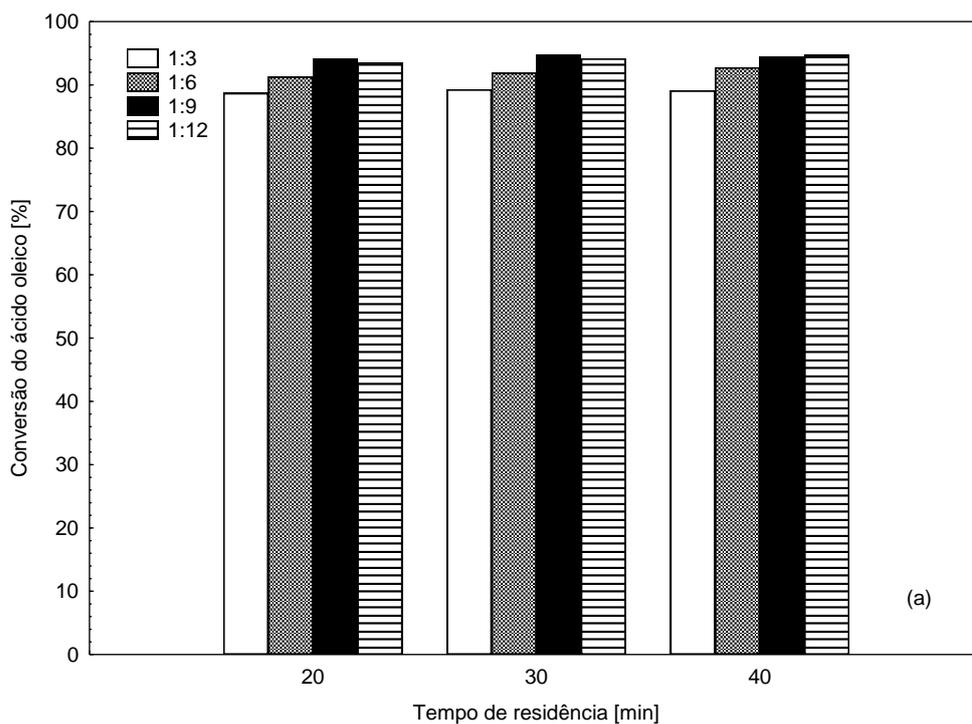


Figura 5.1. Efeito da razão molar sobre a conversão do ácido oleico para pressão de 20 MPa e temperaturas de: 300°C (a) e 325°C (b).

O excesso de álcool no sistema não proporcionou diferenças significativas no rendimento das reações, como pode ser observado na Figura 5.1. Na Figura 5.1(a) resultados na ordem de 88% e foram observados para a razão molar 1:3

e 91%, para a razão molar 1:6, em 20 minutos de reação. Para as demais razões molares investigadas (1:9 e 1:12 ácido oleico:etanol), obteve-se 93% de conversão do ácido oleico, em 20 minutos de reação. A pouca influencia da razão molar fica ainda mais evidenciada nos demais tempos investigados. Em 30 minutos, a conversão da reação passa de 89% na razão molar 1:3 para 92% na razão de 1:6 e para 94% na razão de 1:9, permanecendo em 94% para a razão de 1:12. O melhor resultado a 300°C foi observado na razão molar 1:12, em 40 minutos de reação (95% de conversão), porém, o aumento nos rendimentos não foi significativo quando comparado com as menores quantidades de álcool investigadas.

As reações conduzidas a 325°C apresentaram resultados similares aos experimentos realizados a 300°C. Em 20 minutos de reação, obteve-se 84% de conversão do ácido oleico para a razão molar 1:3, 92% de conversão do ácido oleico para a razão molar 1:6 e para a razão molar 1:12 observou-se cerca de 94% de conversão. O melhor resultado apresentou-se na razão molar 1:9, em 40 minutos, com cerca de 95,5% de conversão, sendo que nesse mesmo tempo de residência, na razão molar 1:6 observou-se cerca de 94% de conversão do ácido oleico, comprovando o fato de que a razão molar não influenciou significativamente os resultados.

O trabalho apresentado por Pinnarat e Savage (2010) sobre o efeito da razão molar na esterificação do ácido oleico com etanol em batelada confirma este fato, já que a conversão máxima observada pelos autores foi de 70%, em 30 minutos de reação, a 250°C, a 5,2 MPa, na razão molar de 1:3 e o excesso de álcool acima deste ponto ótimo não apresentou efeitos significativos nos resultados.

De acordo com a literatura, o aumento da quantidade de álcool pode melhorar os rendimentos em ésteres das reações, no entanto, é necessário um ponto ótimo para que este não venha a afetar negativamente o sistema. Ding et al. (2011) relataram os efeitos da razão molar nas reações de esterificação de ácido oleico com metanol supercrítico em batelada. Os autores observaram um rendimento de 98,7%, quando a razão molar utilizada foi de 1:6, temperatura 310°C, 25 MPa em 15 minutos de reação, no entanto, a conversão de ácidos graxos livres diminuiu ligeiramente quando um excesso de quantidade de

metanol ultrapassou este valor. No presente trabalho este aspecto pode ser observado, pois a razão molar 1:9 apresentou cerca de 95,5% de conversão do ácido oleico e quando elevada para 1:12 a conversão obtida caiu para 94,5% em 325°C e 40 minutos de tempo de residência.

Como os resultados não apresentaram diferenças significativas nos rendimentos, o uso de quantidades de álcool em excesso se torna desnecessário, afinal os custos da reação aumentam quando se utiliza uma razão molar mais alta. Alenezi et al. (2010) reportaram o efeito da variável razão molar na esterificação não catalítica de ácidos graxos livres com metanol supercrítico em um processo em batelada. Utilizando temperatura fixa em 320°C, os autores observaram que o aumento de metanol favoreceu a conversão até a razão molar de 1:1,6, atingindo 97% de conversão. Quando a razão molar foi elevada para 1:3 o rendimento não excedeu 97%, e quando atingiu 1:7 caiu para 93% de ésteres metílicos, em 30 minutos de reação.

Minami e Saka (2006) reportam que, de um modo geral, a metodologia supercrítica necessita de uma quantidade excessiva de álcool. Porém, na investigação da esterificação utilizando metanol supercrítico os rendimentos mais elevados foram observados quando a menor quantidade de álcool foi adicionada à reação. Rendimentos de 94% de ésteres metílicos foram obtidos com razão volumétrica ácido graxo:metanol de 1:0,9, enquanto apenas 80% de ésteres metílicos foram observados na razão 1:5,4, ambas as reações a 270°C, 20Mpa e 30 minutos. Segundo os autores, esse fato ocorre devido ao ácido graxo atuar como catalisador, de modo que a concentração mais elevada, resultante da menor quantidade de metanol utilizado no sistema, pode melhorar a reação de esterificação.

5.1.2.Efeito da pressão

O efeito da pressão foi avaliado para valores de 15 e 20 Mpa, com a razão molar ácido oleico:etanol fixa em 1:6, temperatura na faixa de 300 e 325°C e tempo de reação entre 20 e 40 minutos.

O efeito positivo da pressão na conversão do ácido oleico é evidenciado na Figura 5.2, em que é possível observar que a condição de 20 MPa foi a que proporcionou as melhores conversões. A 300°C e tempo de reação de 20 minutos, 83,6% de conversão do ácido oleico é obtida a 15 MPa e 91,3% a 20 MPa. Observa-se um ligeiro aumento na conversão de ácido oleico para as mesmas condições em 40 minutos de reação, com conversões em torno de 85 e 92,7% para 15 e 20 MPa, respectivamente. Já na temperatura de 325°C, em 20 minutos de reação, rendimentos na ordem de 90,7 e 92% foram observados a 15 e 20 MPa. Em 40 minutos, rendimentos de 90,3 e 93,3% foram obtidos, para 15 e 20 MPa, respectivamente, como pode ser observado na Figura 5.2(b).

Akgun et al. (2010) investigaram o efeito da pressão na esterificação de óleo de oliva com metanol supercrítico em modo batelada, obtendo no trabalho apresentado a pressão ótima de 24 MPa, com cerca de 92,3% de conversão. No entanto, são reportadas conversões em ácido oleico na ordem de 55% para as reações conduzidas a 20 MPa, temperatura de 300°C, razão molar óleo:metanol 1:5, em 180 minutos.

Com a pressão mantida entre 10 e 15 MPa, Yujaroen et al. (2009) reportam rendimentos na ordem de 95% para um processo de esterificação de ácidos graxos com metanol supercrítico em batelada. Esse rendimento foi observado a 300°C, utilizando razão molar ácido graxo:metanol de 1:6, em aproximadamente 30 minutos de tempo de reação.

Investigando o método não catalítico de duas etapas, Minami e Saka (2006) obtiveram rendimentos na ordem de 94% no processo de esterificação do ácido oleico, utilizando 20 MPa. Esse rendimento foi observado em 270°C, 1:0,9 (razão volumétrica ácido oleico: metanol) e 20 Mpa em 30 minutos.

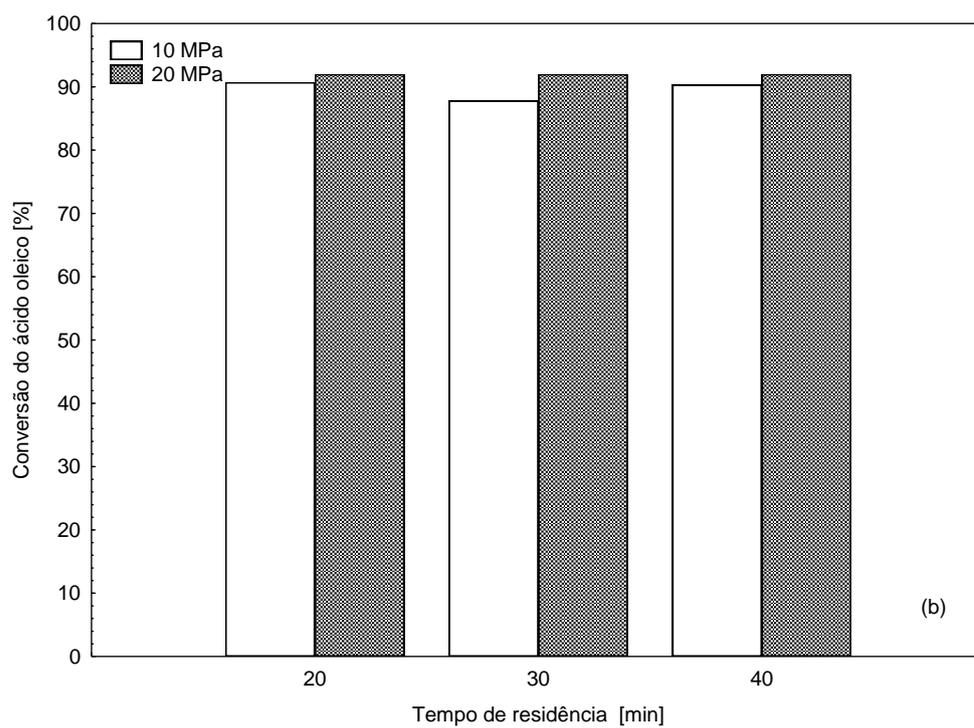
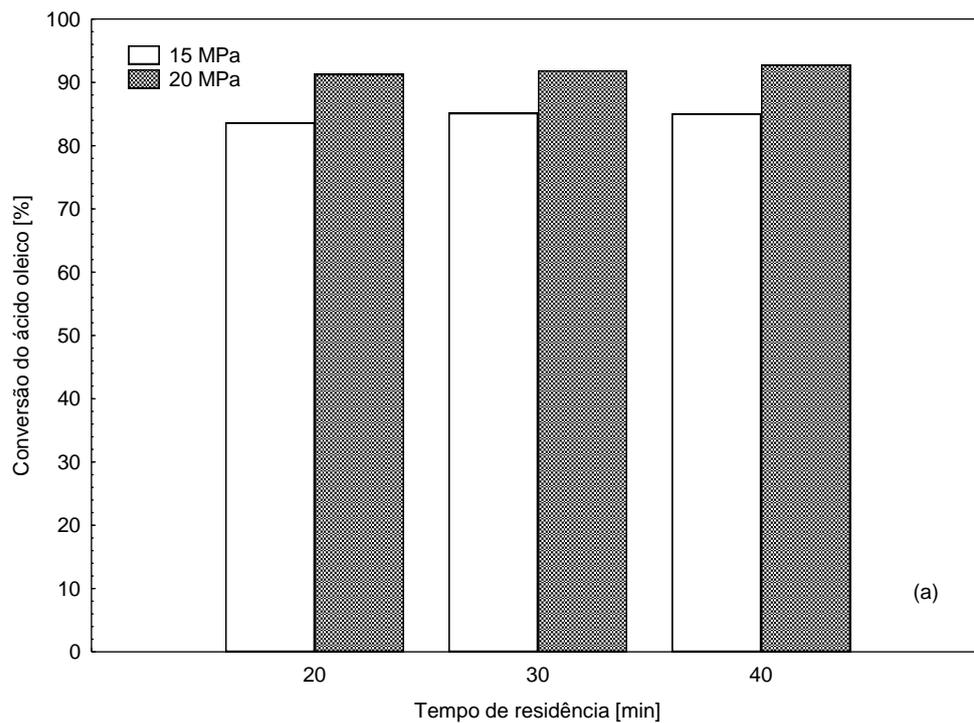


Figura 5.2. Efeito da pressão sobre a conversão do ácido oleico para razão molar 1:6 e temperaturas de:300°C (a) e 325°C (b)

5.1.3. Efeito da temperatura

Com base nos resultados apresentados nas etapas anteriores, a investigação do efeito da temperatura foi realizada com a pressão fixa em 20 Mpa e a razão molar ácido oleico: etanol em 1:6. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5.3.

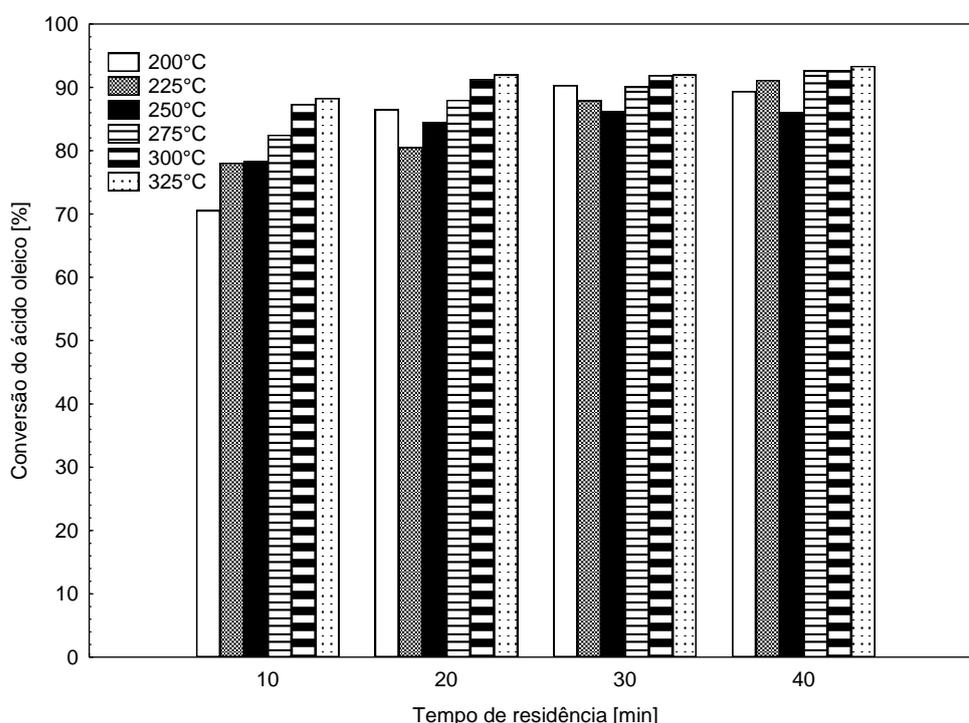


Figura 5.3. Efeito da temperatura sobre a conversão do ácido oleico para razão molar 1:6 e pressão de 20 Mpa.

A partir dos resultados apresentados na Figura 5.3, nota-se que, com o aumento da temperatura, maiores conversões foram observadas. Com tempo de residência de 10 minutos, as reações conduzidas a 200, 225 e 250°C obtiveram rendimentos inferiores a 80%, já as reações conduzidas a 275, 300 e 325°C obtiveram rendimentos na ordem de 82, 87 e 88%, respectivamente. Na temperatura de 200°C atingem-se conversões na ordem de 86% em 20

minutos de reação, enquanto obtêm-se 92% para o mesmo período de tratamento supercrítico a 325°C.

Em 30 minutos de reação, observaram-se cerca de 89, 90, 86, 90, 91 e 92% de conversão do ácido oleico para 200, 225, 250, 275, 300 e 325°C, respectivamente. A conversão máxima foi em torno de 94% encontrada a 325°C, em 40 minutos de reação, sendo que nesse mesmo período de reação, a 250°C, apenas 86% de conversão em ácido oleico foi observada.

Reportando o efeito da temperatura em reações de esterificação, Minami e Saka (2006) e Cho et al. (2012) observaram que o aumento da temperatura proporciona maiores conversões, assim como no presente trabalho. O estudo apresentado por Minami e Saka (2006) observaram 94% de conversão em 30 minutos de reação, pressão de 20 MPa e razão volumétrica 1:0,9 (ácido oleico:metanol).

Alenezi et al. (2010) investigaram a esterificação do ácido oleico em um processo batelada com metanol supercrítico e rendimentos na ordem de 97% foram observados, para temperatura de 320 °C, pressão de 10 MPa, razão molar ácido graxo:metanol de 1:7 em 5 minutos de reação, e este resultado permaneceu nos demais tempos investigados.

Ding et al. (2011) avaliaram a influencia da temperatura na esterificação de ácido oleico utilizando metanol supercrítico em um processo em batelada e obtiveram os melhores resultados em termos de conversão do ácido oleico para 310°C. Esta condição levou a 98,9% de conversão em 15 minutos de reação na pressão de 25 MPa e razão molar 1:6 (ácido oleico:metanol).

Akgun *et al.* (2010) realizaram um estudo no qual um óleo de oliva foi esterificado utilizando metanol supercrítico pelo método não catalítico. Os experimentos foram conduzidos com pressão entre 20 e 28 MPa, temperatura entre 300 e 380°C, proporção volumétrica óleo:metanol 1:0,7 a 1:1,5, por 180 minutos. Rendimentos na ordem de 92,3% em ésteres metílicos de ácidos graxos foram obtidos a 380°C confirmando o efeito positivo da temperatura nas conversões bem como na presente investigação. As condições ótimas foram: pressão de 24 MPa e razão volumétrica de óleo de oliva à solução de metanol de 1.12 (razão molar 9:45).

Yujaroen et al.(2009) investigaram a esterificação de ácidos graxos de palma, em metanol supercrítico. Os experimentos foram conduzidos com temperatura na faixa de 250 a 300°C, a razão molar de 1:1 a 1:12 (ácidos graxos de palma:metanol) e o tempo de reação de 10 a 80 minutos. Nessas condições, a pressão do sistema foi mantida entre 10 e 15 MPa. Assim como no apresentado no presente trabalho, o aumento da temperatura favoreceu os rendimentos da reação. As condições ótimas foram: temperatura de 300 °C, razão molar ácidos graxos de palma:metanol de 1:6 e tempo de reação de 30 min. A esterificação em metanol supercrítico apresentou rendimentos na ordem de 95% de ésteres metílicos.

5.2.Produção de ésteres etílicos a partir da transesterificação de óleos residuais de fritura

Os dados experimentais apresentados a seguir foram obtidos a partir das reações de transesterificação de óleos residuais de fritura com etanol em condições supercríticas. Todas as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com injeção em duplicata. Os resultados coletados são apresentados em rendimentos em ésteres etílicos.

De acordo com Silva et al (2007) e Silva et al. (2011) a pressão de 20 MPa apresentou rendimentos apreciáveis nas respectivas investigações e, por isso, foi mantida fixa nos experimentos realizados.

5.2.1.Efeito da Razão Mássica ORF:etanol e temperatura

O efeito da razão mássica foi investigado com reações conduzidas com razão mássica óleo residual de fritura:etanol de 1:0,5 e 1:1, temperatura na faixa de 275 a 325°C em 20 e 40 minutos de reação.

A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos com relação ao efeito da razão mássica e da temperatura. A 325°C rendimentos na ordem de 32% foram observados na razão mássica óleo residual de fritura:etanol de 1:1, nessas

mesmas condições, 23% de conversão foi obtida para razão mássica de 1:0,5 com tempo de residência de 20 minutos.

Em 40 minutos de reação, a conversão máxima constatada foi de 40% em ésteres etílicos, tendo sido alcançada na razão mássica óleo residual de fritura:etanol de 1:1, em 300°C. Nessas mesmas condições, rendimentos na ordem de 35% em ésteres foram observados para a razão mássica óleo residual de fritura:etanol de 1:0,5. Nas reações a 325°C, foram observados rendimentos na ordem de 45% para a razão mássica óleo residual de fritura:etanol de 1:1, sendo este o melhor resultado obtido na investigação.

Desta forma, pode-se observar que o excesso de álcool no sistema favoreceu os rendimentos em ésteres etílicos até a razão mássica ORF: etanol de 1:1, considerada como a proporção ótima dentro da faixa estudada.

Para Boer e Bahri (2011) e Ngamprasertsith e Sawangkeaw (2011), a proporção de álcool no sistema influencia significativamente a reação devido ao fato de que o ponto crítico da mistura de reação diminui com o aumento da quantidade de álcool. Assim, as condições ótimas de temperatura e a pressão são sempre mais brandas quando a proporção de álcool no sistema é mais elevada. No entanto, a grande quantidade de álcool não só exige reatores com volume maior, mas consomem uma grande quantidade de energia para aquecer o reagente e, também, para subsequentemente se recuperar o excesso de álcool, além de aumentar os custos do processo. Devido a esses aspectos, a investigação do efeito da quantidade de álcool nos sistemas em condições supercríticas é grande importância para aperfeiçoar essa forma de produção de biodiesel.

Tan et al. (2011) reportam o efeito da proporção óleo residual de palma: metanol no processo de transesterificação supercrítica em modo batelada, mantendo fixa a temperatura em 360°C em 20 minutos de reação. A razão molar foi avaliada na faixa 1:20 a 1:60 ORF: metanol e a proporção ideal foi de 1:40 ORF:metanol, com cerca de 80% de rendimento. O excesso do álcool a essa condição reduziu gradualmente os rendimentos.

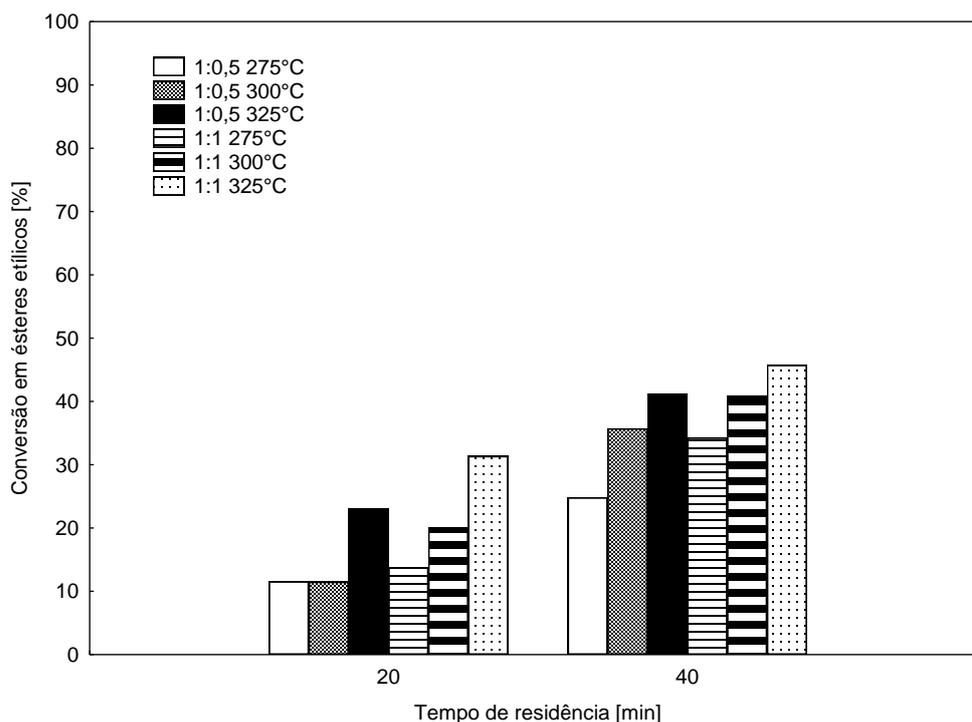


Figura 5.4. Efeito da razão mássica ORF:etanol e temperatura no rendimento em ésteres etílicos, a 20 Mpa.

Devido aos problemas citados anteriormente, causados pelo excesso de álcool no sistema e com o intuito de reduzir os mesmos, Bunyakiat et al. (2011) investigaram as reações de transesterificação em um reator contínuo, com temperatura fixa em 350°C, pressão de 19 MPa e variando a razão molar entre 1:6 a 1:42. Um aumento considerável nos rendimentos foi observado com o aumento da razão molar, por exemplo, na razão molar 1:12, rendimentos na ordem de 52% foram observados enquanto a razão molar 1:24 proporcionou rendimentos na ordem de 93%. Embora o rendimento tenha sido mais elevado na proporção 1:42 (cerca de 95%), é necessário quase que o dobro de álcool do que o utilizado na razão de 1:24, que obteve rendimentos ligeiramente mais baixos, não justificando os custos adicionais associados ao excesso de álcool.

O efeito positivo da temperatura no rendimento da reação é evidenciado na Figura 5.4, na qual é possível observar que os melhores resultados são encontrados a 325°C. Confirmando este fato, Demirbas (2009) avaliou o efeito da temperatura na reação de transesterificação supercrítica de óleo residual de fritura e metanol. Foi observado que o aumento da temperatura de reação tem influência favorável na produção de biodiesel sem catalisador. Os resultados

permitiram observar que os rendimentos de produção de biodiesel eram relativamente baixos, mesmo após 30 minutos de reação para 246°C, razão molar ORF:etanol 1:42. À medida que a temperatura foi elevada, o rendimento melhorou significativamente e os melhores resultados foram obtidos a 286°C.

He et al. (2007) observaram que temperatura é um parâmetro de suma importância no desempenho da reação. A 28 MPa, razão molar óleo: metanol 1:42 e avaliando a temperatura na faixa de 210 a 280°C, foi possível observar que a velocidade da reação aumentou drasticamente (cerca de 7 vezes) com o aumento da temperatura. Silva et al. (2011) também observaram esse efeito na sua investigação, em que o aumento na temperatura conduziu a um aumento acentuado no rendimento de ésteres etílicos e aumento na velocidade da reação.

Silva et al. (2007) investigaram a produção de ésteres etílicos a partir de óleo de soja utilizando etanol em condições supercríticas. Com razão molar 1:20 e pressão fixa em 20 MPa, obteve-se conversão de 65% para a temperatura de 350°C, sendo essa a condição favorável de temperatura determinada pelos autores. Baixos rendimentos foram obtidos para os experimentos conduzidos com temperaturas inferiores a 240°C.

Investigando a transesterificação supercrítica do óleo de pinhão manso e metanol, Hawash et al. (2009) reportaram o efeito da temperatura sobre as reações. Os autores concluíram que o aumento da temperatura propiciou o aumento dos rendimentos das reações. Na temperatura de 320°C foi obtido um rendimento de 100%, pressão de 8,4 MPa e razão molar de óleo:metanol de 1:43, em 4 minutos de reação.

No estudo da transesterificação de gordura animal refinada em metanol supercrítico, Hee et al. (2011) investigaram o efeito da temperatura no processo. Conversões na ordem de 89,9% foram observadas na temperatura de 335°C, razão molar de óleo: metanol de 1:45, pressão de 20 MPa e tempo de residência de 15 minutos. A utilização da gordura animal, assim como os óleos residuais utilizados na presente investigação, mostrou-se satisfatória para produção de ésteres pelo processo supercrítico, possibilitando a redução de custos na síntese de biodiesel, com a possibilidade de utilizar matérias-primas mais baratas.

A Figura 5.5 apresenta as porcentagens de decomposição dos ésteres etílicos nas reações de transesterificação de óleo residual de fritura. Observou-se que, de acordo com o aumento da temperatura, maiores taxas de decomposição foram obtidas. Em 20 minutos de reação, observaram-se 2, 10 e 16% de decomposição a 275, 300 e 325°C, respectivamente, para as reações com razão mássica ORF:etanol de 1:0,5. Para a mesma razão molar, as taxas de decomposição obtidas foram de 7, 18 e 28% no tempo de residência de 40 minutos, para respectivamente 275, 300 e 325°C. As reações conduzidas com razão mássica ORF:etanol de 1:1 apresentaram menores taxas de decomposição. Em 20 minutos de reação, observou-se 0, 8 e 13% de decomposição e em 40 minutos 7, 15 e 18% de decomposição, para 275, 300 e 325°C, respectivamente.

Reportando a transesterificação supercrítica a partir de óleo de palma e metanol, Song et al. (2008) investigaram os efeitos da temperatura na produção de ésteres metílicos. Os experimentos foram conduzidos com temperatura na faixa de 200 a 400°C, razão molar de óleo de palma: metanol de 1:30 a 1:80 e o tempo de reação de 0,5 a 20 minutos. As reações acima de 300°C apresentaram decomposição térmica dos ésteres metílicos produzidos.

Choi et al. (2011) reportam o efeito da temperatura na transesterificação de óleo de palma e metanol em condições supercríticas. As reações foram conduzidas com temperatura na faixa de 270 a 350°C, tempos de residência na faixa de 5 a 25 min, usando uma proporção molar fixa de óleo: metanol 1:40 e uma pressão de 35 MPa. À medida que a temperatura aumentou de 270°C a 350°C, o rendimento global de ésteres metílicos também aumentou. Rendimentos na ordem de 95% em ésteres metílicos foram obtidos entre 340 e 350°C. A decomposição térmica pode ser observada após exposição prolongada (25 min) nas temperaturas elevadas, bem como foi observado no presente trabalho, confirmando que os tempos de residência mais longos contribuem para o aumento da degradação.

Utilizando gordura de frango e metanol, Marulanda et al. (2010) investigaram a decomposição térmica nas reações de transesterificação supercrítica. Com temperatura na faixa de 300 a 400°C, pressões de até 41,1 MPa, razão molar gordura de frango:metanol de 1:3 e 1:6 e tempos de

residência de 2 a 6 min. Os resultados obtidos permitiram observar que até 350°C a decomposição térmica da gordura de frango não foi significativa.

Shin et al (2011) realizaram o estudo da decomposição térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos em metanol supercrítico, com reações conduzidas em 325 e 420°C e pressão de 23 MPa. Os autores observaram que a 325°C todos os ésteres metílicos de ácidos graxos permaneceram estáveis. Com base nesses resultados, os autores recomendam que as reações de transesterificação em metanol supercrítico devem ser realizada abaixo de 325°C, (a 23 MPa e 20 min), temperatura à qual a decomposição térmica dos ésteres começa a ocorrer, otimizando a produção de biodiesel.

Medina e Carrillo (2011) reportaram a investigação da degradação térmica dos ésteres metílicos durante a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol supercrítico. As reações foram conduzidas com temperatura na faixa de 250 a 350°C, pressão de 12 a 43 MPa e tempo de residência de 15 a 90 minutos. Os autores relatam que a decomposição térmica começou a ocorrer na temperatura de 300°C e 26 MPa e se intensificou nas temperaturas mais elevadas e nos tempos de residência mais longos, assim como foi observado na presente investigação.

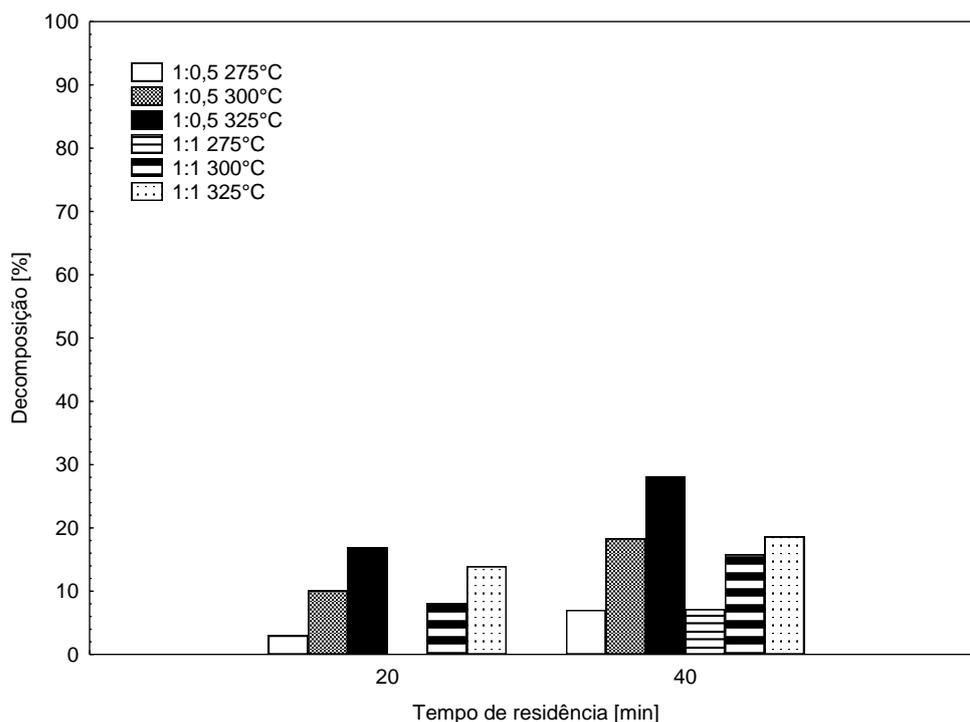


Figura 5.5. Efeito da razão mássica (ORF:etanol) e da temperatura na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa.

5.2.2. Efeito da adição de água

O efeito da adição de água nas reações de transesterificação de óleo residual de fritura e etanol em condições supercríticas foi avaliado com a razão mássica ORF:etanol de 1:1, temperatura na faixa de 275 a 325°C, com níveis de 0, 5 e 10% m/m de água em relação a massa do etanol.

A Figura 5.6 apresenta os resultados obtidos em relação à adição de água no meio reacional e os melhores resultados obtidos foram observados nas reações com 5% de água. A Figura 5.6 (a) apresenta os resultados obtidos em 20 minutos de reação, em que é possível constatar que as reações sem adição de água apresentaram rendimentos na ordem de 14, 20 e 31% em ésteres, já as amostras com 5% de água apresentaram conversões de 33, 41, 47% em ésteres, em 275, 300 e 325°C, respectivamente. As reações com 10% de água

apresentaram conversões na ordem de 17, 30 e 43% em ésteres, em 275, 300 e 325°C, respectivamente, constatando-se que o excesso de água à condição ótima de 5%, proporcionou um decréscimo nos rendimentos.

A Figura 5.6(b) apresenta os resultados obtidos em relação ao efeito da adição de água para as reações conduzidas em 40 minutos. Assim como nos resultados obtidos em 20 minutos, a adição de água de 5% foi a que apresentou os melhores índices de rendimentos. Em 275°C observou-se 34, 45 e 37% de rendimento em ésteres, respectivamente para as reações com 0, 5 e 10% de água.

Com tempo de residência de 40 minutos, em 300°C, obtiveram-se 40 e 52% de rendimento em ésteres para as reações com 0 e 5% de água, respectivamente, e observou-se novamente um decréscimo nos rendimentos no experimento realizado com 10% de água, obtendo-se 45% de conversão em ésteres. Assim como os experimentos realizados nas demais temperaturas investigadas, os experimentos realizados a 325°C apresentaram a maior conversão na reação com 5% de água adicionada ao meio reacional, com 60% de rendimento em ésteres etílicos. Rendimentos na ordem de 46 e 51 % em ésteres etílicos foram observados para as reações com 0 e 10% de adição de água ao meio reacional.

Investigando o efeito da água nas reações de transesterificação de óleo de colza com metanol em condições supercríticas, Kusdiana e Saka (2004) adicionaram diferentes níveis de água (10%, 18%, 25% e 36% em massa) no meio reacional. No fim da reação, os produtos obtidos estavam completamente convertidos em ésteres metílicos, mesmo com o teor de água elevado de 35%. Os resultados permitiram observar que a adição da água no processo não teve qualquer efeito significativo sobre a conversão, em todas as concentrações investigadas.

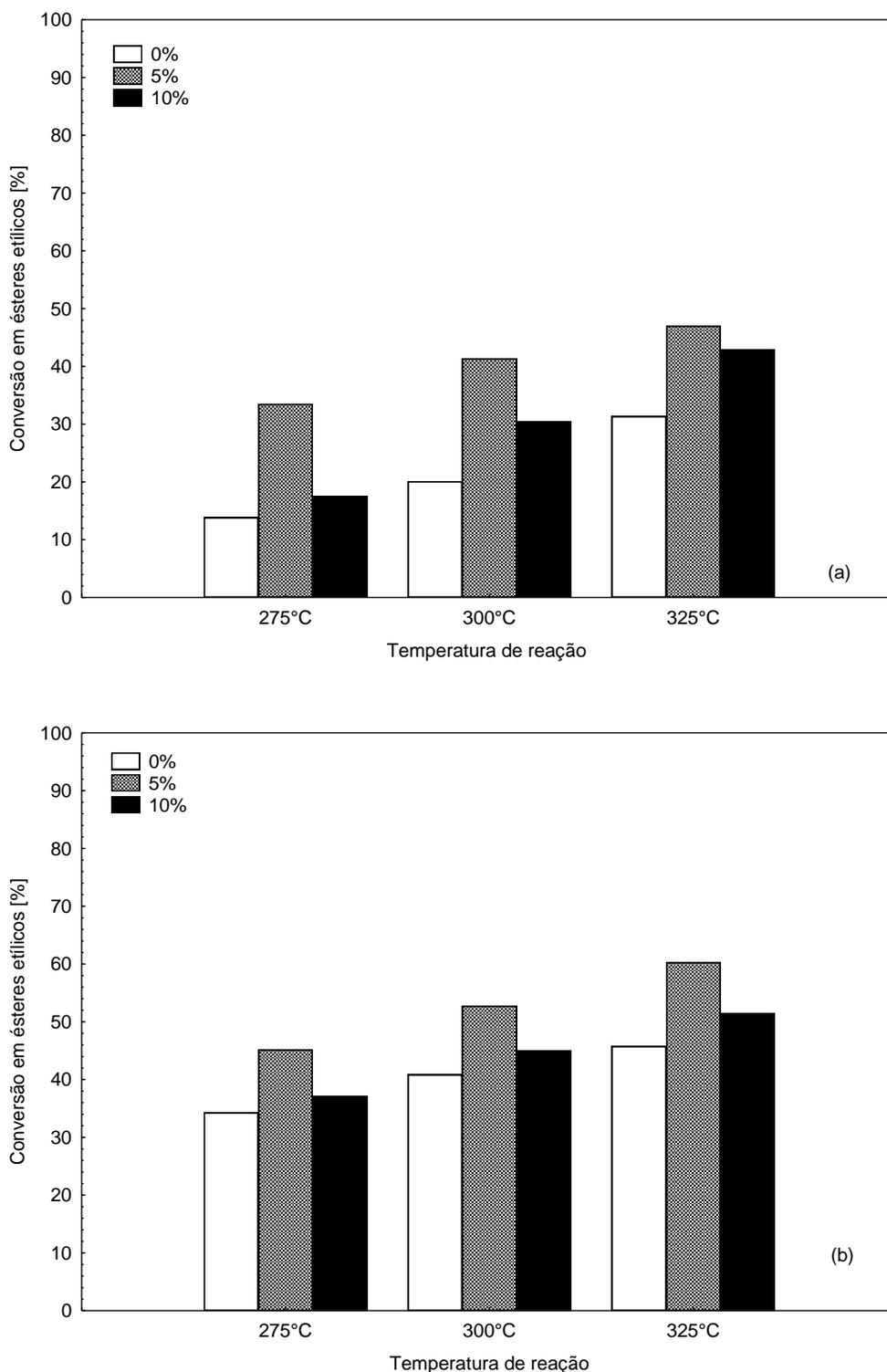


Figura 5.6.Efeito da adição de água ao meio reacional na síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1(óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b).

Vieitez et al. (2009) reportam a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico, avaliando o efeito da adição de água ao meio

reacional. Segundo os resultados obtidos, a produção de ésteres foi favorecida com a adição de água ao meio reacional. Rendimentos na ordem de 70% foram observados a 325°C, 20 MPa razão molar óleo de soja: etanol 1:40, 10% de água em 42 minutos.

A Figura 5.7 apresenta os resultados referentes às taxas de decomposição obtidas nas reações de transesterificação supercrítica com adição de água. De acordo com os resultados, a adição de água ao meio reacional exerceu efeito positivo sobre a diminuição do percentual de decomposição dos ésteres etílicos.

Os resultados obtidos permitem observar que as taxas de decomposição foram reduzidas nas reações com maior teor de água. Na Figura 5.7(a), a 300°C, obteve-se 8% de decomposição para as reações conduzidas sem adição de água, sendo que nas reações com 10% de água, a decomposição não foi observada. Nesta mesma temperatura, em 40 minutos de reação (Figura 5.7(b)), obteve-se 16% de decomposição para as reações com 0% de água, sendo que este valor caiu para 8% para as reações com 10% de água.

A maior taxa de decomposição obtida na investigação do efeito da adição de água nas reações de transesterificação supercrítica de óleo residual de fritura foi de 18%, observada na reação com tempo de residência de 40 minutos, 325°C, conduzida com 0% de água sendo que, nessas mesmas condições, o percentual de decomposição foi de 13% para as reações com 10% de água.

Assim como no presente trabalho, Vieitez et al. (2008) investigaram a decomposição dos ésteres etílicos nas reações de transesterificação supercrítica de óleo de soja e etanol, em um processo contínuo e não catalítico com adição de água no processo. As reações foram conduzidas a 350°C, 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e com teor de água variando entre 0 e 10% em relação a massa do óleo. Os resultados obtidos pelos autores permitem observar que a decomposição foi mais elevada com a diminuição das vazões, ou seja, nos maiores tempos de residência. A decomposição mínima observada foi de 5,7%, encontrada para o teor de água de 10%, em 16,8 minutos de tempo de residência, enquanto que a taxa de decomposição mais

elevada foi de 29,5%, observada nas reações com 2,5% de água, em 52,5 minutos de tempo de residência.

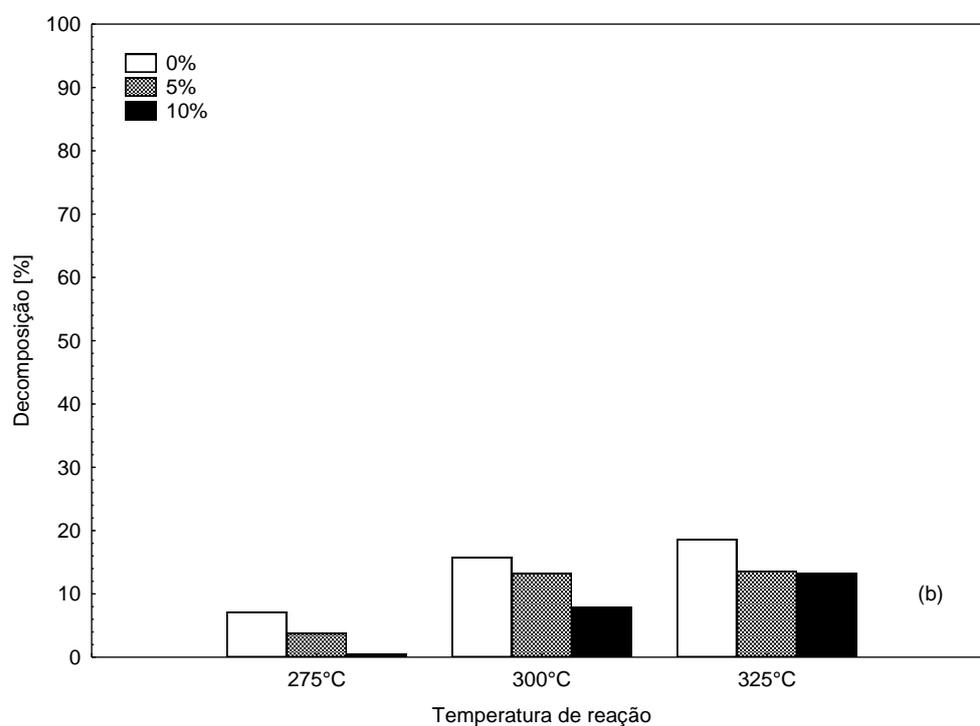
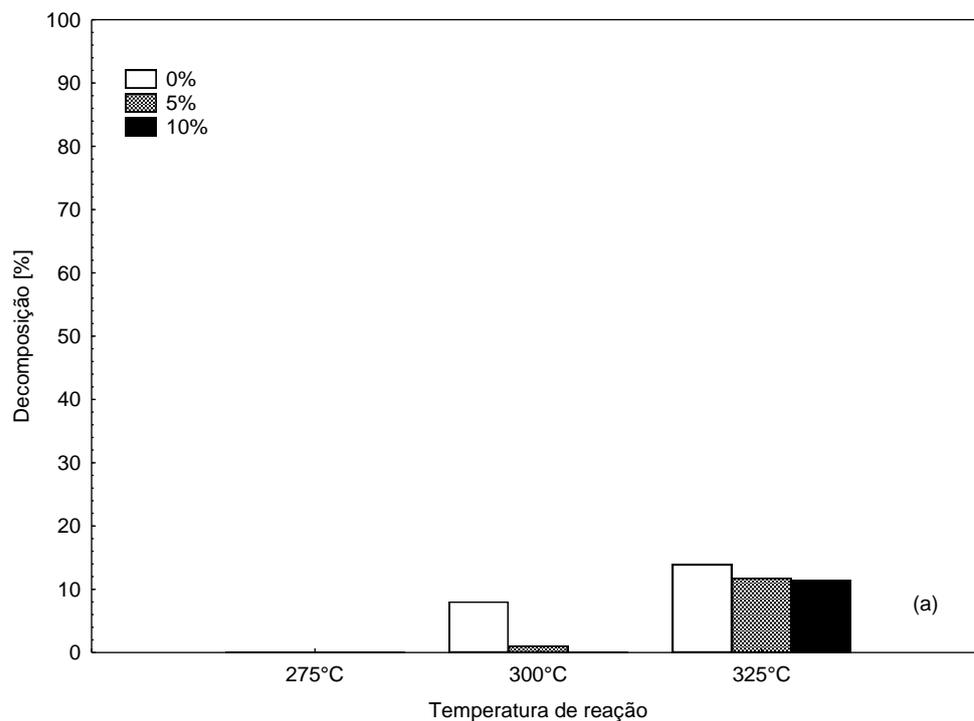


Figura 5.7. Efeito da adição de água e da temperatura, na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b).

Confirmando os resultados obtidos na presente investigação, Vieitez et al. (2009) reportaram a decomposição dos ésteres etílicos nas reações de transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico com diferentes teores de água. As reações foram conduzidas a 20 MPa, razão molar óleo:etanol 1:40 e temperaturas na faixa de 250 a 325°C. No que diz respeito ao efeito da concentração de água no meio reacional sobre a decomposição dos ésteres, os autores verificaram que as porcentagens de decomposição diminuíram conforme o teor de água aumentou. Esta redução mostra que a adição de água proporciona níveis de decomposição inferiores e, conseqüentemente, maiores taxas de conversões.

5.2.3.Efeito do co-solvente

No presente trabalho, avaliou-se o efeito da adição de hexano como co-solvente nas reações de transesterificação de óleo residual de fritura com etanol supercrítico. Os experimentos foram conduzidos com razão mássica ORF:etanol de 1:1, temperatura na faixa de 275 a 325°C, com níveis de hexano de 0, 5, 10 e 20% em relação à massa de óleo.

A Figura 5.8 apresenta os resultados obtidos com relação a adição de hexano como co-solvente, na qual é possível observar que o uso do hexano favoreceu o aumento nos rendimentos em ésteres etílicos. Os melhores resultados foram observados nas reações com 20% de hexano, em que a 275°C obteve-se 36 e 42% de conversão em ésteres etílicos para 20 e 40 minutos de reação, respectivamente. Para as reações com 10% de hexano obtiveram-se 14 e 33% de rendimentos em ésteres, em 20 e 40 minutos, respectivamente. As reações com 5% de hexano apresentaram 11% de rendimento em ésteres etílicos em 20 minutos de reação e 34% de rendimento em ésteres etílicos em 40 minutos de reação. As reações sem co-solvente apresentaram rendimentos na ordem de 13 e 34% em ésteres etílicos para 20 e 40 minutos de reação, respectivamente.

Com o uso de co-solvente, a 300°C obteve 20% de ésteres etílicos para as reações com 0 e 5% de adição de co-solvente, em 20 minutos de reação. Nesse mesmo tempo de reação, observaram-se resultados na ordem de 38 e 47% para as reações com 10 e 20% de hexano, respectivamente. Em 40 minutos de reação, obteve-se 40, 44 e 53% de ésteres etílicos para as reações conduzidas com 0, 5 e 10% de hexano. O melhor resultado observado em 300°C foi de 65% de ésteres etílicos, utilizando 20% de hexano, em 40 minutos de reação.

Nas reações conduzidas a 325°C, observou-se que, em 20 minutos de reação foram obtidos rendimentos na ordem de 31, 33, 51 e 60% de ésteres etílicos para 0, 5, 10 e 20% de hexano, respectivamente. Em 40 minutos obtiveram-se 45, 48 e 67% de ésteres etílicos para 0, 5 e 10% de hexano. O melhor resultado observado em 325°C foi de 72% de ésteres etílicos, utilizando 20% de hexano, em 40 minutos de reação.

A principal razão para este fenômeno é que a solubilidade mútua entre metanol e óleo de soja foi otimizada com a adição de hexano, aumentando a velocidade de reação.

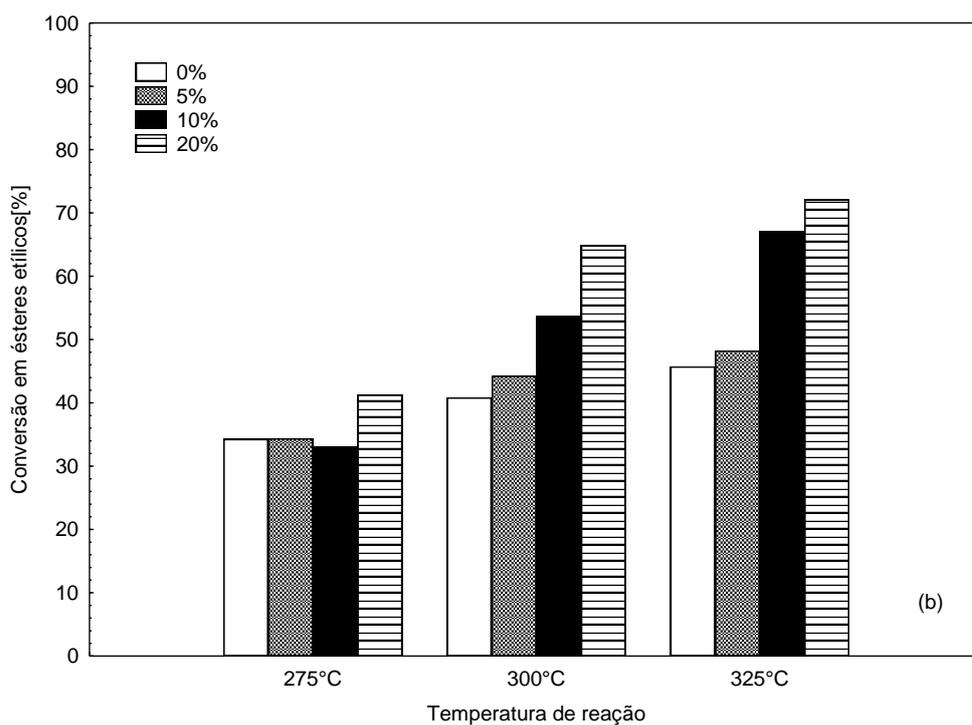
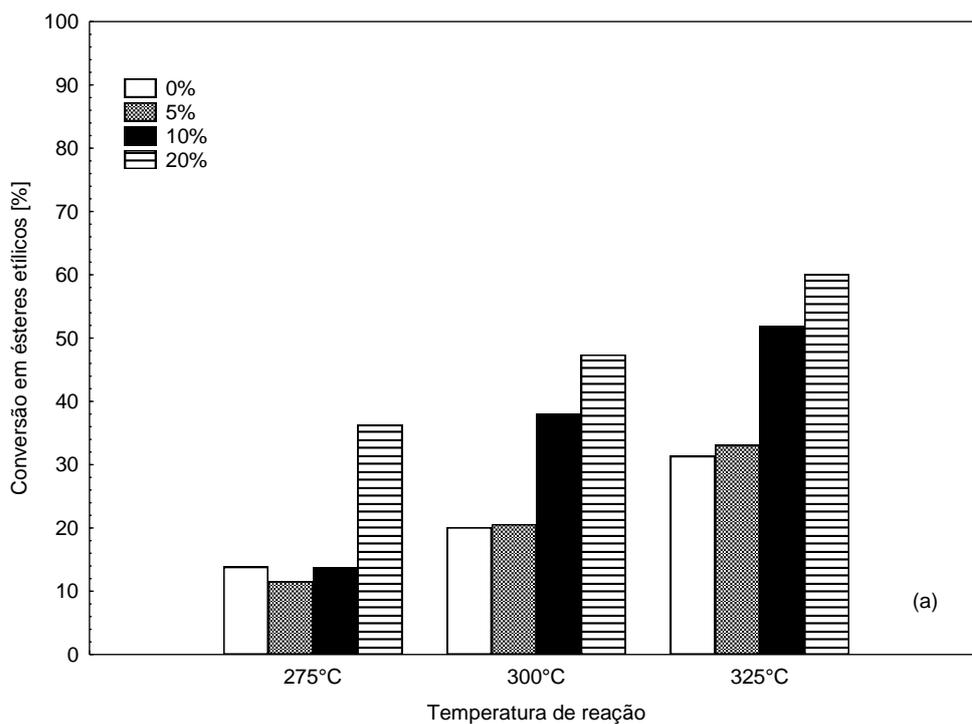


Figura 5.8. Efeito da adição do co-solvente hexano ao meio reacional na síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1 (óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b).

Confirmando os resultados obtidos no presente trabalho, Yin et al. (2008) utilizaram hexano como co-solvente na síntese de biodiesel a partir de óleo de soja com metanol em condições supercríticas. Os resultados obtidos indicaram que o rendimento em ésteres metílicos aumentou significativamente com o uso do hexano no sistema. Nas reações conduzidas a 300°C, o rendimento em ésteres metílicos foi de 67,7%, sem o hexano, enquanto que rendimentos na ordem de 85,5% foram obtidos com 2,5% em massa de hexano.

Imahara et al. (2009) investigaram o efeito da utilização de hexano como co-solvente na produção de biodiesel de óleo de colza e metanol supercrítico. Os resultados obtidos pelos autores foram distintos aos obtidos na presente investigação, pois o uso de hexano diminuiu os rendimentos em ésteres etílicos, embora um pequeno aumento foi observado com 0,05 de hexano/ metanol a 270°C. Os rendimentos máximos observados foram de 84,8, 42,9 e 13,7% de ésteres metílicos, para 270, 310 e 350°C, respectivamente.

Silva et al. (2011) investigaram o efeito da adição de diferentes quantidades de dióxido de carbono no rendimento em ésteres etílicos, mantendo a razão molar óleo: etanol em 1:20, pressão de 20 MPa, temperatura na faixa de 240 a 325°C, variando a relação massa de substrato: co-solvente em 1:0,05 a 1:0,20.

A Figura 5.9 apresenta os percentuais de decomposição nas reações de transesterificação supercrítica de óleo residual de fritura com hexano como co-solvente. De acordo com os resultados, o uso do hexano diminuiu as taxas de decomposição e, conseqüentemente, elevou os rendimentos. No tempo de residência de 40 minutos, obteve-se 15% de decomposição a 300°C para as reações sem hexano, sendo que a taxa caiu para 5% de decomposição nas reações com 20% de hexano.

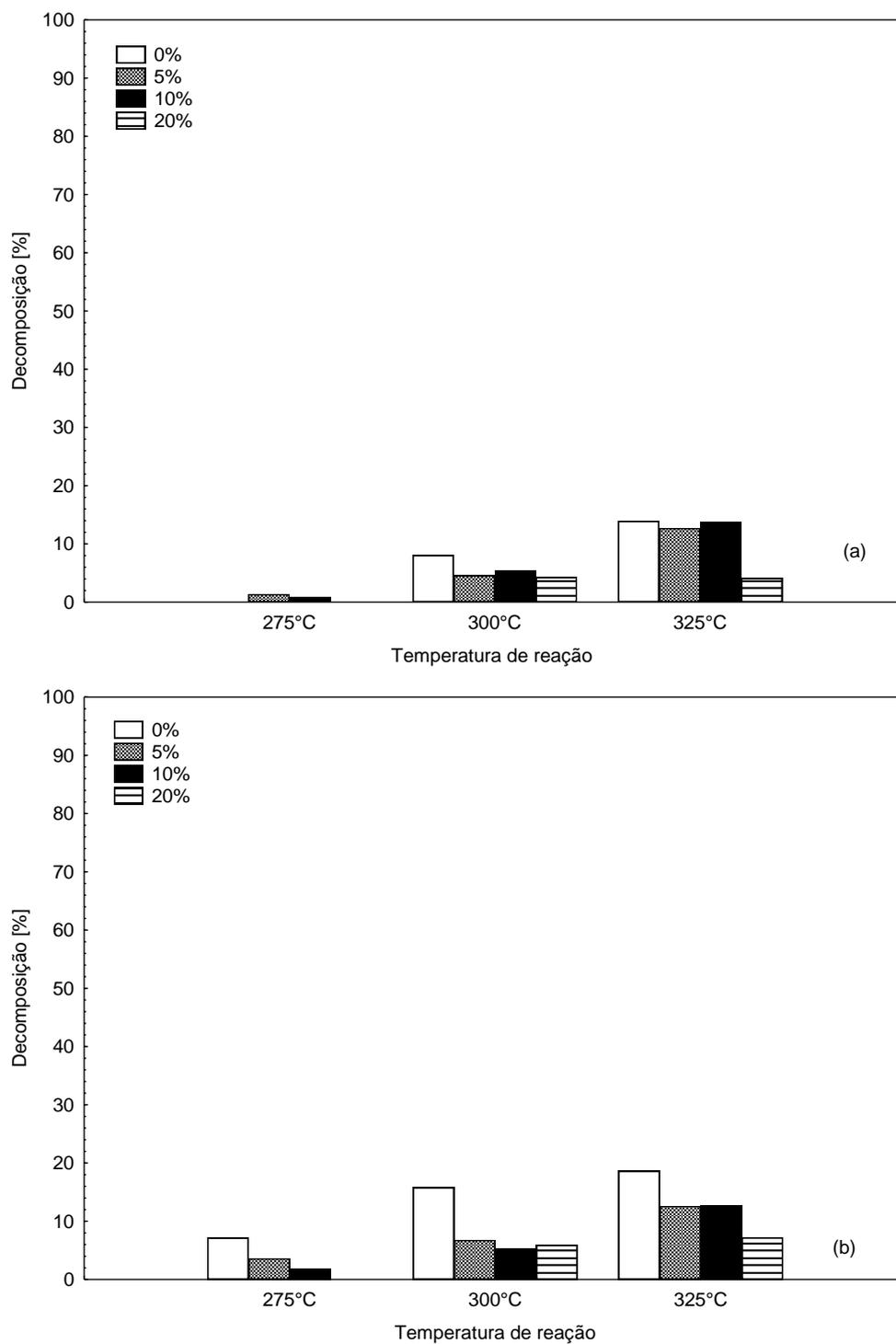


Figura 5.9. Efeito da utilização de co-solvente hexano e da temperatura, na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa, razão mássica 1:1(óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b).

A maior taxa de decomposição obtida na investigação do uso de hexano foi de 18%, observada a 325°C, tempo de residência de 40 minutos, na reação conduzida sem hexano. Nessas mesmas condições, observou-se 7% de decomposição, para as reações com 20% de hexano, evidenciando o efeito positivo do co-solvente no desempenho da reação.

5.2.4. Adição de biodiesel de soja

O sistema com adição de biodiesel de soja nas reações de transesterificação de óleo residual de fritura e etanol em condições supercríticas foi investigado no presente trabalho com reações conduzidas com a razão mássica ORF:etanol mantida fixa em 1:1, temperatura na faixa de 275 a 325°C, com níveis de biodiesel de soja de 0, 20 e 40%, em relação à massa dos substratos.

A Figura 5.10 apresenta os resultados referentes à adição de biodiesel de soja, pode ser verificado que, a 275°C, rendimentos apreciáveis foram observados nas reações conduzidas com 40% de adição de biodiesel, com conversões de 42 e 64% de ésteres etílicos em 20 e 40 minutos de reação, respectivamente. Nas reações com 20% de biodiesel, obteve-se 33% de ésteres em 20 minutos de reação e 56% de ésteres em 40 minutos de reação. As reações sem adição de biodiesel apresentaram 14 e 34% de ésteres em 20 e 40 minutos de reação.

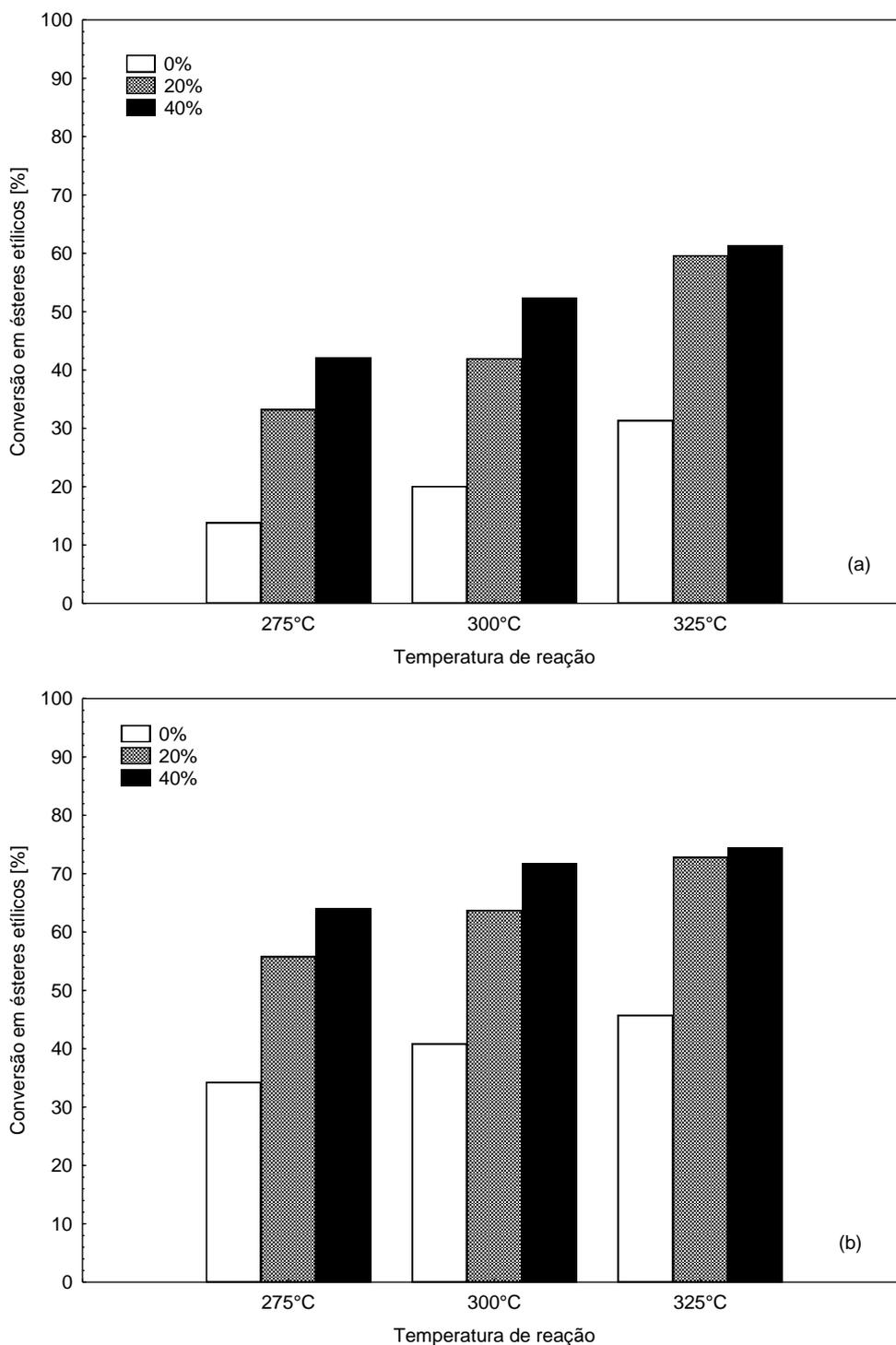


Figura 5.10. Efeito da adição de biodiesel de soja ao meio reacional na síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1 (óleo residual de fritura: etanol) e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b).

As reações conduzidas em 300°C, assim como as reações conduzidas a 275°C, obtiveram os melhores rendimentos nas reações com 40% de biodiesel de soja. Rendimentos de 52% e 71% de ésteres foram observados em 20 e 40

minutos de reação, respectivamente, nas reações com 40% de biodiesel. As reações conduzidas com 20% de biodiesel apresentaram 42 e 63% de ésteres em 20 e 40 minutos de reação. Já as reações sem adição de biodiesel obtiveram rendimentos de 20% em ésteres para 20 minutos de reação e 40% em ésteres para 40 minutos de reação.

Confirmando o efeito positivo da adição de biodiesel de soja ao processo de transesterificação de óleo residual de fritura, observado nas demais temperaturas estudadas, a investigação a 325°C apresenta os melhores resultados utilizando 40% de biodiesel de soja, com rendimentos apreciáveis na ordem de 74% de ésteres etílicos, em 40 minutos de reação (Figura 5.10 (b)).

A Figura 5.10(a) mostra que em 20 minutos de reação, conversões de 31, 60 e 61% em ésteres etílicos foram observadas com 0, 20 e 40% de adição de biodiesel de soja, respectivamente. A Figura 5.10 (b) apresenta os resultados em 40 minutos de reação, onde observou-se respectivamente 46, 72 e 74% de ésteres para as reações conduzidas com 0, 20 e 40% de adição de biodiesel de soja.

Os melhores rendimentos obtidos foram observados nas reações com 40% de biodiesel, todavia, a adição de biodiesel de soja no sistema reacional já integra 16% de ésteres etílicos ao meio. Devido a este aspecto, a condição considerada ótima foi a de 20% de adição de biodiesel de soja.

Granados et al. (2009) reportaram a reação de transesterificação catalisada por CaO em um processo em batelada. Os autores sugerem a adição de biodiesel ao sistema, com o intuito de proteger o catalisador e aumentar os rendimentos em ésteres. A presença de uma pequena quantidade de biodiesel na mistura reacional inicial (3% em massa, referido ao óleo) resulta em um aumento significativo da taxa da metanólise dos triglicerídeos realizada. Uma notável proteção do catalisador, também foi observada com a adição dessa pequena porcentagem de biodiesel.

Vieitez et al. (2011) investigaram os efeitos da adição de ésteres etílicos produzidos a partir de óleo de soja, na transesterificação supercrítica de óleo de soja e etanol. Os ésteres foram adicionados na proporção 3:40 (ésteres etílicos: etanol) e expostos a diferentes períodos de tratamento, em um

processo contínuo. A temperatura foi mantida entre 250 e 375°C e a pressão fixa em 20 MPa. Foi observado experimentalmente que o teor de ésteres das amostras processadas foi menor do que os correspondentes as amostras de ésteres originais, indicando a ocorrência de processos de decomposição.

A Figura 5.11 apresenta os resultados referentes às taxas de decomposição obtidas nas reações com adição de biodiesel de soja. As reações com 20% de biodiesel apresentaram taxas menores de decomposição quando comparadas as reações sem adição de biodiesel, contudo, observou-se um aumento no percentual de decomposição nas reações com 40% de biodiesel.

No tempo de residência de 40 minutos para a reação conduzida a 300°C foram observados 15% de decomposição para as reações com 0% de biodiesel, sendo que esse percentual foi reduzido para 6% com o uso de 20% de biodiesel. Já a reação com 40% de biodiesel apresentou 14% de decomposição nas mesmas condições. Esse mesmo efeito foi observado nas reações com tempo de residência de 20 minutos, com percentuais de decomposição de 8, 5 e 10% nas reações conduzidas com 0, 20 e 40% de biodiesel de soja, respectivamente.

A maior taxa de decomposição obtida nos experimentos foi de 18% observada na reação conduzida sem adição de biodiesel, a 325°C e 40 minutos de tempo de residência.

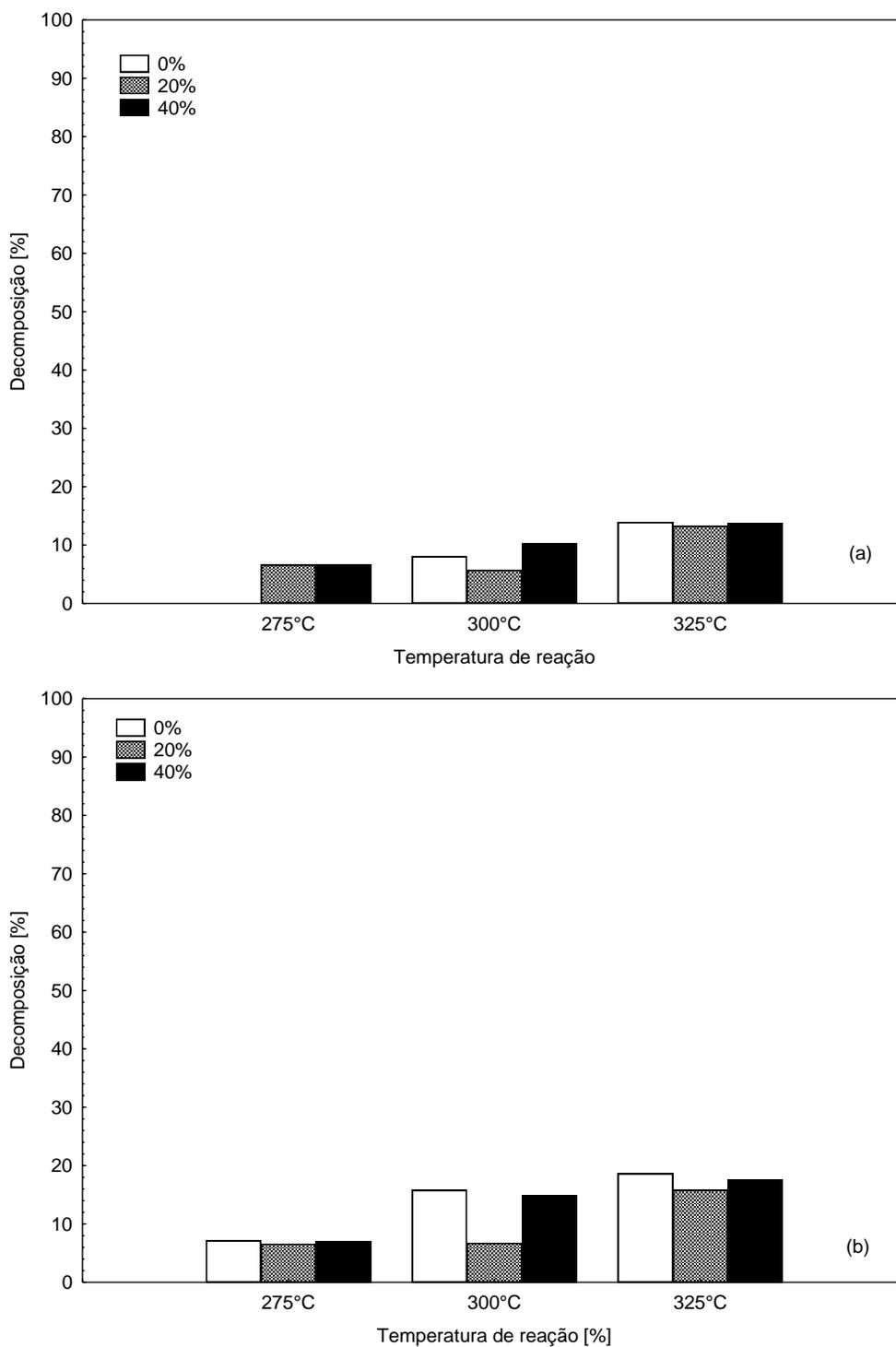


Figura 5.11. Efeito da adição de biodiesel de soja ao meio reacional e da temperatura, na decomposição dos ácidos graxos durante a síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa e tempo de residência de: 20 minutos (a) e 40 minutos (b).

5.2.5. Cinética Reacional

A Figura 5.12 apresenta a cinética das reações de transesterificação de óleo residual de fritura e etanol em condições supercríticas e a Figura 5.13 os percentuais de decomposição obtidos nas mesmas. As reações foram conduzidas com pressão fixa em 20 Mpa, razão mássica 1:1 óleo residual de fritura:etanol, para as melhores condições estabelecidas nos testes anteriores.

Em relação à adição de água, observou-se o aumento nos rendimentos de acordo com o aumento do tempo de reação. Em 300°C, rendimentos apreciáveis na ordem de 84% foram observados em 70 minutos de reação. As reações conduzidas a 325 °C apresentaram um aumento nos rendimentos de acordo com o aumento do tempo de residência, até 60 minutos de reação, com conversões de 81% em ésteres. No entanto, uma queda no rendimento foi observada após esse período de tratamento, com rendimentos na ordem de 78% em ésteres etílicos em 70 minutos de reação.

Esta queda nos rendimentos está ligada à decomposição. Nos experimentos com adição de água, a maior taxa de decomposição foi de 20%, observada em 70 minutos de reação e 325°C. Essa taxa foi reduzida de acordo com a diminuição dos tempos de residência, chegando a 11% na mesma temperatura, em 20 minutos de reação. Já a temperatura de 300°C apresentou porcentagens de decomposição ligeiramente mais baixas, chegando a 1% na reação com tempo de residência de 20 minutos.

Nas reações conduzidas com adição de 20% hexano, observou-se que os rendimentos aumentaram gradativamente de acordo com o aumento do tempo de residência. O melhor resultado foi observado em 70 minutos de reação, com conversão de 87% em ésteres etílicos, a 300°C. Os resultados obtidos nas reações conduzidas a 325°C apresentaram um aumento nos rendimentos de acordo com o aumento do tempo de residência até 60 minutos de reação, com rendimentos na ordem de 83% em ésteres etílicos. Todavia, uma queda nas conversões foi observada após esse período de tratamento, com rendimentos na ordem de 79% em ésteres etílicos em 70 minutos de reação.

Essa diminuição dos rendimentos está relacionada ao aumento da decomposição nos períodos mais longos de tratamento. Nas reações com adição de hexano, observou-se 20% de decomposição a 325°C e 70 minutos de reação. Nesta mesma temperatura, obtiveram-se 4% de decomposição para a reação com tempo de residência de 20 minutos. Na temperatura de 300°C, as taxas de decomposição se mantiveram <10% nos períodos de tratamento de até 50 minutos.

Os resultados obtidos nas reações conduzidas com 20% de biodiesel de soja adicionado ao meio reacional permitiram observar que os rendimentos aumentaram gradativamente até o período de tratamento de 60 minutos, com rendimentos máximos de 80% em ésteres etílicos neste tempo de residência a 300°C. Porém, após esse período de tratamento, uma queda nas conversões foi observada, com rendimentos na ordem de 70% em ésteres em 70 minutos de reação.

As reações conduzidas a 325°C apresentaram rendimentos ótimos em 50 minutos de reação, com conversões de 82% em ésteres etílicos. Contudo, os rendimentos apresentaram um decréscimo com os períodos de tratamento superiores a 50 minutos. Rendimentos de 75 e 65% em ésteres etílicos foram observados em 60 e 70 minutos de reação. Este decréscimo pode ser justificado, pois os percentuais de decomposição obtidos foram elevados, chegando a 26 e 34% respectivamente para 60 e 70 minutos, respectivamente.

Os tempos de residência mais elevados proporcionaram um aumento nos rendimentos em ésteres até certos períodos de tratamento, porém, um decréscimo nos rendimentos foi observado na maioria das reações realizadas. Esse decréscimo foi observado quando as taxas de decomposição obtidas foram $\geq 20\%$. Esse aspecto era previsto, pois os reagentes foram expostos às condições severas de reação por um período mais longo.

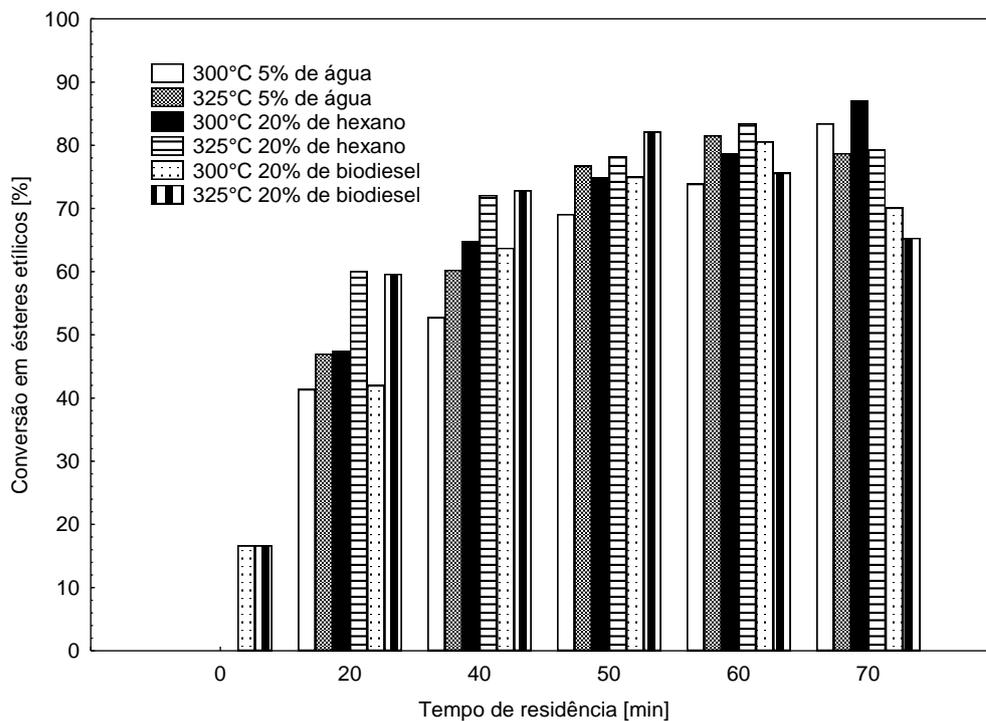


Figura 5.12. Cinética da síntese supercrítica de ésteres etílicos a 20 Mpa, razão mássica 1:1 óleo residual de fritura: etanol.

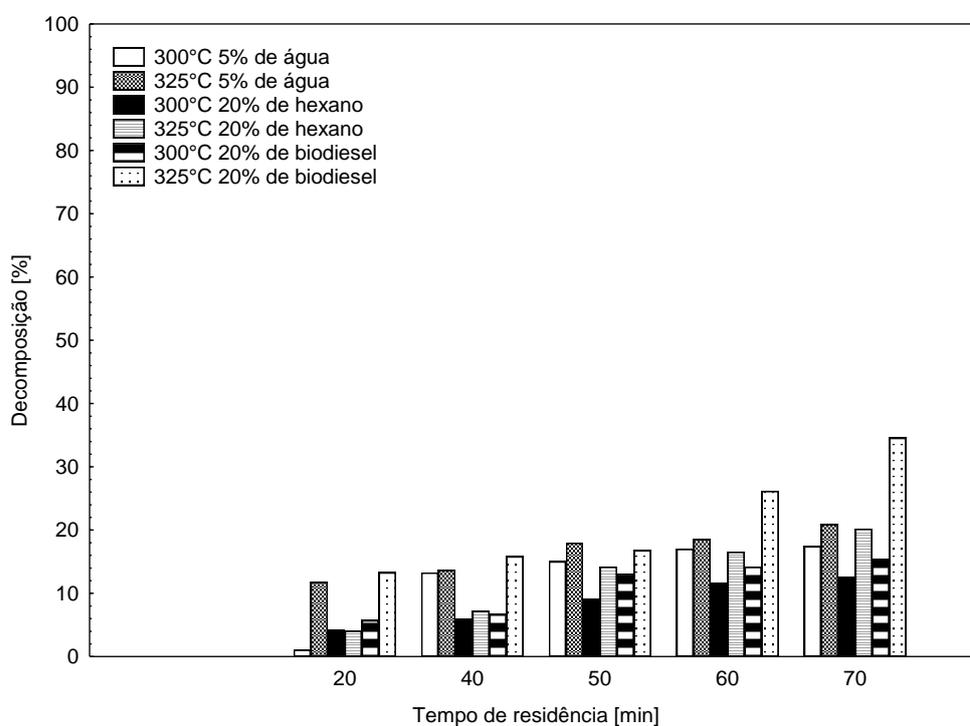


Figura 5.13. Decomposição dos ácidos graxos no estudo da cinética da síntese supercrítica de ésteres etílicos de óleo residual de fritura a 20 Mpa e razão mássica 1:1 óleo residual de fritura: etanol.

Vieitez et al. (2008) destacaram que em seus experimentos na investigação da reação de transesterificação supercrítica a 350°C os melhores rendimentos em ésteres foram apresentados em 28 minutos de reação, com uma redução do teor de ésteres para períodos de tratamento maiores. Segundo os autores, este resultado foi observado devido a degradação dos ácidos graxos ter sido favorecida nos tempos de residência mais longos.

Assim como na presente investigação, Vieitez et al.(2009) destacaram que em sua pesquisa ocorreram dois fenômenos concorrentes, relacionados aos tempos de residência. Os períodos de tratamento prolongados aumentaram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos e também levaram a maiores perdas de ésteres etílicos insaturados, devida à reação de decomposição dos mesmos.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi investigada a produção de ésteres etílicos a partir da esterificação do ácido oleico e da transesterificação de óleo residual de fritura, ambas realizadas com etanol em condições supercríticas em um processo contínuo e não catalítico, bem como a influência das variáveis de processo na conversão em ésteres e a decomposição dos constituintes do meio reacional. Os efeitos da adição de água, co-solvente e biodiesel de soja ao meio reacional, também foram avaliados, além da cinética da reação.

A presente investigação permitiu avaliar a influência da razão molar, pressão e temperatura para reações não catalíticas de esterificação do ácido oleico em modo contínuo, concluindo-se que:

- i. O excesso de álcool no sistema de esterificação do ácido oleico não proporcionou diferenças significativas no rendimento das reações. O melhor resultado apresentou-se na razão molar 1:9, em 40 minutos, e foi de 95,5% de conversão do ácido oleico. Porém, a razão molar definida como ótima, foi de 1:6, pois a diferença nos resultados não foi expressiva, não justificando o aumento dos custos do processo ao utilizar maiores quantidades de etanol;
- ii. A pressão influenciou positivamente as reações de esterificação do ácido oleico com conversões máximas de 93,3% de conversão do ácido oleico, obtidas a 20 MPa, razão molar ácido oleico:etanol 1:6 e 325°C, em 40 minutos de reação;
- iii. A temperatura exerceu um efeito positivo nas reações, pois, de acordo com o aumento da mesma, a taxa de reação dos componentes do meio reacional foi elevada, proporcionando maiores conversões. Resultados apreciáveis na ordem de 93,3% de conversão do ácido oleico foram obtidos a 325°C, razão molar ácido oleico:etanol 1:6, 20MPa, em 40 minutos de reação

A presente investigação avaliou a influência da razão mássica ORF:etanol e da temperatura, bem como o efeito da adição de água, co-solvente hexano e

biodiesel de soja ao meio reacional no processo de transesterificação de óleo residual de fritura e etanol em condições supercríticas, concluindo-se que:

- i. Dentre as razões mássicas óleo residual de fritura: etanol investigadas, a condição ideal para as reações de transesterificação foi a de 1:1;
- ii. Assim como nas reações de esterificação, a temperatura influenciou positivamente as reações de álcoolise de óleo residual de fritura, devido ao aumento da taxa de reação, sendo que os melhores rendimentos foram observados a 325°C;
- iii. A adição de água no processo de transesterificação supercrítica foi avaliada a fim de investigar a viabilidade da utilização de matérias-primas de menor qualidade. Os melhores rendimentos foram observados utilizando 5% de água no processo;
- iv. O uso de hexano como co-solvente na síntese de biodiesel de óleo residual de fritura e etanol supercrítico foi investigado com o intuito de melhorar a solubilidade entre o etanol e óleo, além de ajudar a reduzir as condições operacionais severas das reações supercríticas. O aumento nos rendimentos foi favorecido com o uso do hexano, sendo que os melhores resultados foram observados utilizando 20% de hexano;
- v. A adição de biodiesel de soja no processo de transesterificação supercrítica proporcionou conversões mais elevadas, com os melhores resultados observados nas reações com 40% de biodiesel, porém, foi levada em conta a porcentagem inicial de ésteres adicionados ao sistema, sendo que a condição ótima foi definida na adição de 20% de biodiesel de soja.

A partir das condições ótimas obtidas, o estudo da cinética das reações de transesterificação foi realizado. Os resultados mostraram que os períodos de tratamento mais longos proporcionam um aumento na quantidade de ésteres. Resultados apreciáveis foram observados para as reações conduzidas a 300°C e 70 minutos, tanto nas reações com adição de água quanto para as reações com adição de hexano. No entanto, as reações conduzidas a 325°C apresentaram aumento gradativo nos rendimentos até o tempo de residência de 60 minutos, apresentando um decréscimo na conversão no tempo de residência de 70 minutos. Esse decréscimo

aconteceu devido ao aumento nas taxas de decomposição, que ocorreram, pois os reagentes foram expostos às condições severas de reação por um período mais longo. Nas reações com adição de biodiesel esse aspecto foi ainda mais visível, pois as taxas de decomposição obtidas foram maiores, e o decréscimo nos rendimentos foi observado a partir do tempo de residência de 50 minutos. Quando as taxas de decomposição obtidas foram $\geq 20\%$ o decréscimo nos rendimentos foi mais evidente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos na presente pesquisa as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- i) Conduzir e avaliar as reações com as variáveis de processo em diferentes faixas de operação;
- ii) Estudar as propriedades do biodiesel produzido dentro das normas estabelecidas pela ANP (Agencia Nacional do Petróleo).
- iii) Estudar a utilização de diferentes co-solventes na síntese supercrítica de ésteres etílicos;
- iv) Avaliar o processo com diferentes configurações de reatores como, por exemplo, o processo com reciclo a fim de melhorar os rendimentos das reações;
- v) Avaliar a transferência de fase entre o óleo residual de fritura e o etanol nas condições de temperatura, pressão, razão mássica, adição água, adição de hexano e adição de biodiesel de soja investigadas.

8. REFERÊNCIAS

AGARWAL, A.K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines.** Progress in Energy and Combustion Science v. 33, p. 233-271, 2007.

AKGUN, N.; YAPTAKÇI, A.; CANDEMIR, C. **Esterification of olive acid oil in supercritical methanol.**The European Journal of Lipid Science and Technology, v. 112, p. 593- 599, 2010.

ALENEZI, R.; LEEKE, G.A.; WINTERBOTTOM, J.M.; SANTOS, R.C.D.; KHAN, A.R. **Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production.** Energy Conversion and Management, v. 51, p. 1055–1059, 2010.

ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A.; KOCA, A.; GURU, M. **Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends.** Bioresource Technology, v. 98, p. 241-246, 2007.

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

ANITESCU, G.; BRUNO, T.J. **Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review.**The Journal of Supercritical Fluids, v. 63, p. 133-149, 2012.

ANP: **Agência Nacional de Petróleo.** www.anp.gov.br. Acessado em agosto de 2012.

AOCS - **American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the AOCS.** Champaign: A.O.C.S., 1998.

ARANDA, D.A.G.; GONÇALVEZ, J.A.; PERES, J.S.; RAMOS, A.L.D.; MELO, C.A.R.J.; ANTUNES, O.A.C.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A. **The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reaction.** *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 22, p. 709–716, 2009.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A. **Biodiesel separation and purification: A review.** *Renewable Energy*, v.36 p. 437- 443, 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.

BALAT, M.; BALAT, H. **A critical review of bio-petrodiesel as a vehicular fuel.** *Energy Conversion and Management*, v.49, p. 2727–2741, 2008.

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

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTIN, M.A.; MARTIN, A. **A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil.** *Fuel*, v. 86 p. 2383–2388, 2007.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M.A.; CHICA, A.F.; MARTIN, A. **Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system.** Chemical Engineering Journal, v. 160, p. 473–479, 2010.

BERTOLDI, C., SILVA, C., BERNARDON, J.P., CORAZZA, M.L., FILHO, L.C., OLIVEIRA, J.V. e CORAZZA, F.C., **Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Cosolvent,** Energy Fuels, v. 23, p. 5165-5172, 2009.

BOELY, P.L.; GANESAN, S.; MANIAM, P.G.; KHAIRUDDEAN, M.; LEE, S.E. **A new heterogeneous acid catalyst system for esterification of free fatty acids into methyl esters.** Applied Catalysis A: General, v. 433, p. 12-17, 2012.

BOER, K.; BAHRI, P.A. **Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review.** Biomass and Bioenergy, v.35, p. 983- 991, 2011.

BOUAID, A.; EL BOULIFI, N.; MARTINEZ, M.A. ARACIL, J. **Optimization of a two-step process for biodiesel production from Jatropha curcas crude oil.** International Journal of Low-Carbon Technologies, v. 0, p. 1–7, 2012.

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

BUSTO, M.; D'IPPOLITO, S.A.; YORI, J.C.; ITURRIA, M.E.; PIECK, C.L.; GRAU, J.M. **Influence of the axial dispersion on the performance of tubular reactors during the noncatalytic supercritical transesterification of triglycerides.** Energy Fuels, v. 20, p. 2642, 2006.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids.** Transactions of the ASAE, v. 44, p. 1429–1436, 2001.

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.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 58, p. 378-384, 2011.

CHEW, T.L.; BHATIA, S. **Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery.** Bioresource Technology, v.99, p. 7911- 7922, 2008.

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

CHO, H.J.; KIM, S.H.; HONG, S.W.; YEO, Y. **A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production.** Fuel, v. 93, p. 373–380, 2012.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH. **Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process.** Renewable Energy, v. 34, p.1059–1063, 2009.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

COP15. Disponível em: <http://www.cop15brasil.gov.br/pt-BR/?page=panorama/biocombustiveis>. Acesso em julho de 2011.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; CUCHILO, O. V. **Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step.** *Catalysis Today*, v. 166, p. 116–122, 2011.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. **Produção de Biocombustível Alternativo Ao Óleo Diesel Através Da Transesterificação De Óleo De Soja Usado em Frituras.** *Química Nova*, v. 23, p. 4, 2000.

COUTINHO, F. M. B. **Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, no. 4, p. 222-233, 2001.

DALLA ROSA, C., MORANDIM, M. B., NINOW, J. L., OLIVEIRA, D., TREICHEL, H., OLIVEIRA, J.V. **Lipase-catalized production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed propane.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 49-53, 2008.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol.** *Journal of Scientific e Industrial Research*, v. 64, p. 858-865, 2005.

DEMIRBAS, A. **Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions.** *Biomass and Bioenergy*, v.33, p. 113-118, 2008.

DEMIRBAS, A. **Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review.** *Applied Energy*, v. 86, p. S108–S117, 2009.

DING, J.; HE, B.; LI, J. **Biodiesel production from acidified oils via supercritical methanol.** *Energies*, v. 4, p. 2212-2223, 2011.

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

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

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

GARCÍA-JUNCEDA, E.; GARCÍA-GARCÍA, J.F.; BASTIDA, A.; FERNÁNDEZ-MAYORALAS, A. **Enzymes in the synthesis of bioactive compounds—the prodigious decades.** *Bioorganic e Medicinal Chemistry*, v.12, p. 1817, 2004.

GEORGOGIANNI, K.G.; KATSOULIDIS, A.K.; POMONIS, P.J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M.G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis.** *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1016 – 1022, 2009.

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.

GRANADOS, M.L.; ALONSO, C.M.; ALBA-RUBIO, A.C.; MARISCAL, R.; OJEDA, M; BRETTEES, P. **Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition.**Energy & Fuels, v.23, p. 2259–2263, 2009.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; MORIYAMA, K.; SAKURAI, N. **Continuous production of biodiesel using a microtube reactor.** Chemical Engineering Translation, v. 14, p. 237–244, 2008.

GUAN, G., KUSAKABE, K., MORIYAMA, K., SAKURAI, N. **Transesterification of sunflower oil with methanol in a microtube reactor.** Industrial e Engineering Chemistry Research, v.48,pp. 1357–1363, 2009.

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.

HAYYAN, A.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; HAYYAN, M. **Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production.** Bioresource Technology, v. 102, p. 9564–9570 , 2011.

HE, H., TAO, W., ZHU, S. **Continuons production of biodiesel 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 e 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.

JOMTIB, N.; PROMMUAK, C.; GOTO, M.; SASAKI, M.; SHOTIPRUK, A. **Effect of Co-solvents on Transesterification of Refined Palm Oil in Supercritical Methanol.**Engineering journal, v.15, p. 49- 58, n 3 2011.

KHALIL, C. N. **As tecnologias de produção de biodiesel. In: O Futuro da Indústria: Biodiesel.** Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, nº 14 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central, p. 83-90, 2006.

KOUZUA, M.; NAKAGAITOA, A.; HIDAKAB, J. **Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin.** Applied Catalysis A: General, v. 405 p. 36– 44, 2011.

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

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

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review.** Biotechnology Advances, v. 28, p .500–518, 2010.

LEE, J.S.; SAKA, S. **Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies: review.** Bioresource Technology, v. 101, p. 7191–200, 2010.

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

LIN, Y.; LIN, H. **Study on the spray characteristics of methyl esters from waste cooking oil at elevated temperature.** Renewable Energy, v. 35, p. 1900-1907, 2010.

LIU, Y.; YAN, Y.; HU, F. YAO, A.; WANG, Z.; WEI, F. **Transesterification for Biodiesel Production Catalyzed by Combined Lipases: Optimization and Kinetics.** AIChE journal, v. 56, p. 1659-1665, 2010.

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

MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M. **Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow.** Industrial Engineering Chemistry Research, v. 37, p. 3768, 1998.

MA, F.; HANNA, M. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology, v.70, p. 1-15, 1999.

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.

MARULANDA, V.F.; ANITESCUA, G.; TAVLARIDESA, L.L. **Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks.** The Journal of supercritical fluids, v. 54, p.53 - 60, 2010.

MATH, M.C; KUMAR, S. P.; CHETTY, S.V. **Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review.** Energy for Sustainable Development, v. 14, p. 339–345, 2010.

MBARAKA, I.K.; SHANKS, B.H.; **Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 83, p. 79–91, 2006.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. **Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test.** Fuel Processing Technology, v.89, p. 851- 857, 2008.

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.

MITTELBAACH, M. **Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel.** Bioresource Technology, v. 56, p. 7-11, 1996.

MONGKOLBOVORNKIJ, P.; CHAMPREDA, V.; SUTTHISRIPOK, W.; LAOSIRIPOJANA,N. **Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ (with WO₃–, SO₄ –and TiO₂–): Effects of co-solvent adding and water removal.** Fuel Processing Technology, v. 91, p. 1510–1516, 2010.

NAE - **Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República.** Caderno número 2, 2005. Disponível em:

<http://www.sae.gov.br/site/wpcontent/uploads/02biocombustiveis.pdf>. Acessado em outubro de 2011.

NGAMPRASERTSITH, S.; SAWANGKEAN, R. **Transesterification in Supercritical Conditions, Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies**. 2011. Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-713-0, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-and-processingtechnologies/transesterification-in-supercritical-conditions>.

OLIVEIRA, D., OLIVEIRA, J.V. **Kinetics of the enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO₂**. Industrial & Engineering Chemistry. Research, v.39, p.4450, 2000.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V. **Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in n-hexane and SCCO₂**. Journal Supercritical Fluids, v. 19 p. 141, 2001.

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

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

PETCHMALA, A.; LAOSIRIPOJANA, N.; JONGSOMJIT, B.; GOTO, M.; PANPRANOT, J.; MEKASUWANDUMRONG, O. SHOTIPRUK, A. **Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO₄-ZrO₂ catalysts**. Fuel, v. 89, p.2387–2392, 2010.

PLÁ, J.A. **Perspectivas do biodiesel no Brasil**. Indic Econ, FEE, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 179-190, set, 2002.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P.E. **Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol.** Journal of Supercritical Fluids, v. 53, p. 53–59, 2010.

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

RAITA, M.; LAOTHANACHAREON, T.; CHAMPREDA, V.; LAOSIRIPOJANA, N. **Biocatalytic esterification of palm oil fatty acids for biodiesel production using glycine-based cross-linked protein coated microcrystalline lipase.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 73, p. 74– 79, 2011.

RAMAN, J.K.; TING, V.F.W.; POGAKU,R. **Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes.**Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 4221-4229, 2011.

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

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

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. *The Properties of Gases and Liquid*. 4th ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

RUIZ-MENDEZ, M.V.; MARMESAT, S.; LIOTTA, A.; DOBARGANES, M.C. **Analysis of used frying fats for the production of biodiesel**. *Grasas y Aceites*, v. 59, p. 45-50, 2008.

SAKA, S.; KUSDIANA, D.; MINAMI, E. **Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies**. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 65, p. 420-425, 2006.

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

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

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

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y.; **Production of Biodiesel: a Technical Review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4732-4745, 2011.

SHIN, H.; LIM, S.; BAE, S.; OH, S.C. **Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, p. 332–338, 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 e Engineering Chemistry Research, v. 46, p. 5304-5309, 2007.

SILVA, P.R.F.; FREITAS, T.F.S., **Biodiesel: O ônus e o Bônus de Produzir Combustível.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SILVA, C. **PRODUÇÃO CONTÍNUA DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá, 2009.

SILVA, C.; LIMA, A.P.; CASTILHOS, F.; CARDOZO FILHO, L.; OLIVEIRA, V.J. **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.3 5, p. 526 – 532, 2011.

SINGH CHOUHAN, A.P.; SARMA, A.K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15, p. 4378– 4399, 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.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. **Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Química Nova, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUN, J.; JU, J.; JI, L.; ZHANG, L.; XU, N. **Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactors.** Industrial e 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, T.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 53, p. 88-91, 2010.

TAN, K.T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production.** Energy, v.36, p. 2085 -2088, 2011.

TOMASEVIC, A.V.; SILER- MARINKOVIC, S.S. **Methanolysis of used frying oil.** Fuel Processing Technology, v. 81, p. 1 – 6, 2003.

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

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.

VELJKOVIC, V.B.; LAKICEVIC, S.H.; SRAMENKOVIC, O.S.; TODOROVIC, Z.B.; LAZIC, M.L. **Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum*) seed oil with a high content of free fatty acids.** Fuel v. 85, p. 2671–2675, 2006.

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

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKIM, I.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIAN, 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.; PARDOA, 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.** The Journal of Supercritical Fluids, v.56, p.271–276, 2011a.

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

WANG, Y.; PENGZHAN, S.O.; ZHANG, Z. **Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process.** Energy Conversion and Management, v.48, p. 184–188, 2007.

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

WEST, A.H.; DUSKP, D.; ELLIS, N. **Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS. Plant.** Bioresource Technology, v. 99, p. 6587–601, 2008.

WHITE, K.; LORENZ, N.; POTTS, T.; ROY PENNEY, W.; BABCOCK R.; HARDISON, A.; CANUEL, E.A.; HESTEKIN, L.A. **Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction.** Fuel, v. 90, p. 3193-3199, 2011.

YUJAROEN, D.; GOTO, M.; SASAKI, M.; SHOTIPRUK, A. **Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity.** Fuel, v. 88, p. 2011–2016, 2009.

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

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.** Bioresource Technology, v. 90, p. 229–240, 2003

ZHANG, J.; JIANG, L., **Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production.** Bioresource Technology, v. 99, p. 8995–8998, 2008

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