



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA EMPREGANDO
ETANOL SUBCRÍTICO**

Julie Katerine Rodríguez Guerrero

Autora

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Co-orientador

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Junho 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R618s Rodríguez Guerrero, Julie Katerine
 Síntese de biodiesel a partir de óleo de mamona
 empregando etanol subcrítico / Julie Katerine Rodríguez
 Guerrero. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientadores: Rubens Maciel Filho, Paulo de Tarso
 Vieira e Rosa.

 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Transesterificação. 2. Biodiesel. 3. Óleo de
 mamona. 4. Álcool. 5. Catalisadores. I. Maciel Filho,
 Rubens. II. Rosa, Paulo de Tarso Vieira e. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Synthesis of biodiesel from castor oil using subcritical ethanol

Palavras-chave em Inglês: Transesterification, Biodiesel, Castor oil, Ethanol,
Catalysts

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

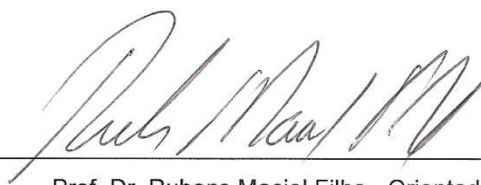
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Julian Martinez

Data da defesa: 28-06-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

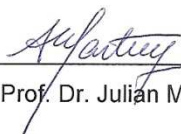
Dissertação de Mestrado defendida por Julie Katherine Rodríguez Guerrero e aprovada em 28 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



Dr(a). Paula Sbaite Duarte dos Santos



Prof. Dr. Julian Martínez

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

A minha mamãe, Blanca

e ao meu papai, Hernando

Pelo seu amor, confiança, compreensão e apoio.

Agradecimentos



Primeiro gostaria de agradecer a Deus pela capacidade e sabedoria necessária para sobrepor-me com tenacidade às adversidades que surgiram no transcorrer da minha vida, em especial por permitir que eu alcançasse mais um sonho.

Além disso, gostaria de agradecer aos meus pais pelo constante apoio, dedicação e por todos os sacrifícios que fizeram para que eu atingisse mais este objetivo. Vocês são a minha fonte de inspiração.

Ao meu orientador o Professor Dr. Rubens Maciel Filho, pela sua orientação, apoio e otimismo para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao meu co-orientador o Professor Dr. Paulo Rosa, pela sua orientação, colaboração, dedicação e apoio para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao amor da minha vida, Fredy pelo seu apoio, colaboração, paciência e amor. Obrigada por fazer a minha vida feliz.

Não poderia deixar de agradecer as minhas amigas e amigos e todas aquelas pessoas que me motivaram sempre a seguir adiante e me ajudaram a tornar esta experiência inesquecível, em especial Izumi, Erika, Alessandra, Claudete, Julie, Daison e Aleidys.

Aos membros do LOPCA/FEQ e do LTS/IQ pelo apoio e companheirismo

Finalmente, gostaria de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro, sem o qual a realização deste trabalho seria impossível.

É necessário abrir os olhos e perceber que as coisas boas estão dentro de nós, onde os sentimentos não precisam de motivos nem os desejos de razão. O importante é aproveitar o momento e aprender sua duração, pois a vida está nos olhos de quem sabe ver.

Gabriel Garcia Marquez

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados três processos de síntese de ésteres etílicos: sem catalisador, com catalisador homogêneo (hidróxido de sódio) e com catalisador heterogêneo (difosfato ácido de lantânio), a partir de óleo de mamona em etanol sub e supercrítico. O estudo da influência das variáveis de operação na conversão nos processos não catalítico e usando catalisador homogêneo foi realizado por meio de planejamento experimental associado à metodologia de superfície de resposta, utilizando como variáveis independentes a temperatura, o tempo de reação, a razão molar etanol:óleo e, quando utilizado, a concentração de catalisador. No caso do processo com catalisador heterogêneo, foram feitas análises nas condições ótimas (temperatura e razão molar) determinadas a partir do planejamento experimental dos outros dois processos. Verificou-se que, usando 0,1 % m/m de NaOH (quantidade inferior à necessária para neutralizar o óleo), foi possível obter conversões elevadas e que o uso de difosfato ácido de lantânio apresenta uma atividade catalítica significativa na produção de biodiesel, mesmo utilizando óleos com índice de acidez alto. A máxima conversão atingida foi 98,94 % no processo com catalisador homogêneo, 92,94 % no processo com catalisador heterogêneo e 56,17 % no processo não catalítico. Além disso, foi obtida a cinética das reações e as energias de ativação para os três processos, observando-se que as constantes de reação são de pseudo primeira ordem. As energias de ativação encontram-se dentro da faixa reportada na literatura. Além disso, verificou-se que, a opção de trabalhar com NaOH é a mais viável em termos operacionais, já que o custo do catalisador é baixo, a quantidade de catalisador empregada é pequena e, adicionalmente, não requer uma etapa de pré-tratamento do óleo de mamona usado como matéria-prima.

Palavras chaves: Transesterificação supercrítica, Biodiesel, Óleo de mamona, Catalisador homogêneo, Catalisador heterogêneo, Etanol.

ABSTRACT

In this work, three processes of synthesis of ethyl esters were studied: non-catalytic, using homogeneous catalyst (sodium hydroxide) and using heterogeneous catalyst (acid lanthanum diphosphate), from castor oil and sub and supercritical ethanol. The influence of the operating variables on the conversion of both non-catalytic and using homogeneous catalyst processes was studied by means of a design of experiment associated to the surface response methodology, using temperature, reaction time, ethanol:oil molar ratio and, whenever used, catalyst concentration as independent variables. In the process with heterogeneous catalyst, several analysis were performed under the optimum conditions (temperature and molar ratio) calculated from experimental design of the other two processes. It was verified that, using 0,1% wt of NaOH (amount lower than the required to neutralize the oil), it was possible to obtain high conversions and that using acid lanthanum diphosphate presents a significant catalytic activity on the biodiesel production, even using oils with high acidity index. The maximum conversion reached was 98,94 % in the process with homogeneous catalyst, 92,94 % with heterogeneous catalyst and 56,17 % in the non-catalytic process. Additionally, the reaction kinetics and activation energies were obtained for the three processes, observing that the reaction rate constants are pseudo first order. The activation energies are within the range reported on literature. Besides, it was verified that the option of working with NaOH is the most interesting in operational terms since the catalyst cost is low, the amount of catalyst used is small and, in addition, it is not necessary a pretreatment stage of the castor oil used as raw material.

Keywords: Transesterification Supercritical, Biodiesel, Castor Oil, Homogeneous catalyst, Heterogeneous Catalyst, Ethanol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.2.1. Objetivo geral	2
1.2.2. Objetivos específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. ÓLEOS VEGETAIS TRANSFORMADOS EM BIOCOMBUSTÍVEIS	5
2.1.1. Especificação de biodiesel.....	8
2.1.2. Processos de produção de biodiesel	10
2.1.2.1. Transesterificação dos óleos vegetais	11
2.1.2.1.1. Transesterificação com catalisadores homogêneos.....	13
2.1.2.1.2. Transesterificação com catalisadores heterogêneos.....	14
2.1.2.2. Transesterificação usando fluidos supercríticos.....	17
2.1.2.3. Parâmetros reacionais.....	21
2.2. ESCOLHA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	23
2.2.1. Álcool	23
2.2.2. Óleo vegetal	24
3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
3.1. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1.1. Reagentes	29
3.1.2. Métodos analíticos.....	30
3.1.2.1. Ácidos graxos livres – Índice de acidez	30
3.1.2.2. Composição de ácidos graxos.....	31
3.1.2.3. Composição provável em triacilgliceróis	32
3.1.2.4. Umidade	33
3.1.2.5. Densidade e viscosidade	33
3.1.2.6. Determinação do conteúdo de ésteres	34
3.1.3. Síntese sub e supercrítica de biodiesel.....	36
3.1.3.1. Equipamento utilizado na síntese de biodiesel	36
3.1.3.2. Transesterificação de óleo de mamona sem catalisador	38

3.1.3.2.1.	Planejamento experimental de transesterificação sem catalisador	39
3.1.3.3.	Transesterificação de óleo de mamona usando catalisador homogêneo	40
3.1.3.3.1.	Planejamento experimental de transesterificação usando catalisador homogêneo.....	41
3.1.3.4.	Transesterificação de óleo de mamona usando catalisador heterogêneo.....	43
3.1.4.	Estudo cinético das reações de transesterificação.....	45
3.2.	SIMULAÇÃO DO PROCESSO	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA.....	51
4.1.1.	Composição de ácidos graxos.....	52
4.2.	SÍNTESE DE BIODIESEL.....	53
4.2.1.	Transesterificação não catalítica e usando catalisador homogêneo	53
4.2.2.1.	Validação dos resultados dos planejamentos experimentais completos	61
4.2.2.2.	Metodologia de superfície de resposta	65
4.2.3.	Transesterificação usando catalisador heterogêneo	70
4.2.3.1.	Caracterização dos ésteres etílicos	74
4.3.	ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	75
4.4.	SIMULAÇÃO DO PROCESSO	83
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
5.1.	CONCLUSÕES	87
5.2.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo do biodiesel (Adaptado de: ACCIONA, 2010)	6
Figura 2. Etapas da reação de transesterificação (Adaptado de LIMA da SILVA, 2006).....	12
Figura 3. Representação da reação global de transesterificação (Adaptado de LIMA da SILVA, 2006)....	12
Figura 4. Diagrama de fases	18
Figura 5. Distribuição das oleaginosas no território brasileiro (SANTANA <i>et al.</i> , 2007).....	24
Figura 6. Estrutura do ácido ricinoléico	25
Figura 7. Estrutura do triacilglicerol do ácido ricinoléico	26
Figura 8. Cromatógrafo Gasoso com FID Agilent Technologies 6850 CG, equipamento do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP)	32
Figura 9. Equipamentos empregados para a determinação da densidade e a viscosidade. (a) Densímetro DMA 4100 marca Anton Paar (equipamento do Laboratório dirigido pelo Professor Dr. Pedro Volte IQ/UNICAMP; (b) Reômetro RheoStress 1 marca HAAKE (equipamento do Laboratório dirigido pelo Professor Dr. Edvaldo Sabadini IQ/UNICAMP).	34
Figura 10. Cromatografo VISCOTEK GPC / SEC TDA MaxTM, equipamento do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).	35
Figura 11. Equipamento usado neste trabalho para realizar o estudo cinético da reação de síntese de biodiesel em etanol subcrítico e supercrítico. (a) Diagrama esquemático do equipamento, (b) Equipamento do Laboratório de Tecnologia Supercrítica/IQ/UNICAMP. Sendo: (1) Reator, (2) Sensor de temperatura, (3) Controlador de temperatura, (4) Sensor de pressão, (5) Resistência de aquecimento, (6) banho de recirculação de água, (7) Serpentina de resfriamento, (8) agitador, (9) válvula de entrada de CO ₂ , (10) válvula de saída do CO ₂	37
Figura 12. Fluxograma do procedimento de produção da reação de transesterificação sem catalisador.	39
Figura 13. Fluxograma do procedimento da reação de transesterificação usando catalisador homogêneo (NaOH).	41
Figura 14. Formação de gel na transesterificação feita com 1 % de catalisador (NaOH). Razão molar etanol:óleo de mamona 16:1, temperatura de 200 °C e tempo de reação de 40 minutos.	42
Figura 15. Fluxograma do procedimento da transesterificação usando um catalisador heterogêneo.	43
Figura 16. Sistema de coleta de amostras. (1) Tubulação, (2) Ponto de coleta, (3) Válvula micrométrica. Equipamento do Laboratório de Tecnologia Supercrítica/IQ/UNICAMP.	45
Figura 17. Fluxogramas dos procedimentos realizados em cada processo para avaliação da cinética envolvida	47
Figura 18. Cromatograma (GC) do óleo de mamona.	52
Figura 19. Cromatograma (GPC) do óleo de mamona.	54
Figura 20. Cromatograma (GPC) amostra da reação de transesterificação do óleo de mamona	54
Figura 21. Cromatograma (GPC) do padrão de biodiesel	55
Figura 22. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis sobre a conversão em ésteres, transesterificação sem catalisador	60
Figura 23. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis sobre a conversão, transesterificação com catalisador homogêneo	61
Figura 24. Grafico de resultados observados experimentalmente vs os preditos pelo modelo estatístico para a transesterificação sem catalisador	64

Figura 25. Grafico de resultados observados experimentalmente vs os preditos pelo modelo estatístico para a transesterificação com catalisador homogêneo.....	65
Figura 26. Superfícies de resposta para a conversão em função da temperatura e razão molar; (a) tempo = -1 e (b) tempo = +1.....	66
Figura 27. Produto da reação de transesterificação não catalítica. (a) Temperatura 350 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 e tempo de reação 10 min. (b) Temperatura 350 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 e tempo de reação 40 min.....	67
Figura 28. Superfícies de resposta para a conversão: em função da temperatura e concentração de catalisador: (a) t = -1 RM = -1; (b) t = -1 RM = +1; (c) t=+1 RM=-1; (d) t=+1 RM=+1; e em função da temperatura e tempo de reação: (a) RM = +1 C=+1; (b) RM = +1 C=-1	68
Figura 29. Produto reação de transesterificação com catalisador homogêneo (NaOH). (a) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 concentração de catalisador 0,1 % m/m e tempo de reação 10 min. (b) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1, concentração de catalisador 0,1 % m/m e tempo de reação 40 min.....	70
Figura 30. Fração mássica de ésteres etílicos em função do tempo. Condições reacionais: Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo de mamona: 40:1, concentração de catalisador: 1%, 2% e 3%	72
Figura 31. Produto reação de transesterificação com catalisador heterogêneo (LaHP ₂ O ₇ .3,5H ₂ O). (a) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 concentração de catalisador 3 % m/m e tempo de reação 60 min. (b) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1, concentração de catalisador 2 % m/m e tempo de reação 60 min.	73
Figura 32. Determinação da constante de reação para a transesterificação não catalítica.....	77
Figura 33. Determinação da constante de reação para a transesterificação usando catalisador homogêneo.....	77
Figura 34. Determinação da constante de reação para a transesterificação usando catalisador heterogêneo	78
Figura 35. Gráfico logaritmo natural da constante de taxa de reação versus o inverso da temperatura, para a transesterificação sem catalisador.....	79
Figura 36. Gráfico logaritmo natural da constante de taxa de reação versus o inverso da temperatura, para a transesterificação usando catalisador homogêneo.	79
Figura 37. Gráfico logaritmo natural da constante de taxa de reação versus o inverso da temperatura, para a transesterificação usando catalisador heterogêneo.	80
Figura 38. Avanço da reação de transesterificação não catalítica versus tempo. Condições de reação: razão molar etanol:óleo: 40:1 e tempo de reação 40 minutos.....	81
Figura 39. Avanço da reação de transesterificação com catalisador homogêneo versus tempo. Condições de reação:Razão molar etanol:óleo: 40:1, tempo de reação 40 minutos e concentração de catalisador (NaOH).....	82
Figura 40. Avanço da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo versus tempo. Condições de reação:Razão molar etanol:óleo: 40:1, tempo de reação 60 minutos e concentração de catalisador (LaHP ₂ O ₇ .3,5H ₂ O) 3 % m/m	82
Figura 41. Fluxograma da simulação do processo não catalítico de produção de biodiesel.	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Definição do biodiesel (ZHANG <i>et al.</i> , 2003; SOUZA, 2007 e ANP, 2008).....	7
Tabela 2. Especificação Brasileira do Biodiesel, Resolução ANP nº 7, 19/03/2008.	9
Tabela 3. Descrição de alguns métodos para a obtenção de biodiesel.	10
Tabela 4. Principais vantagens do método supercrítico	19
Tabela 5. Condições empregadas na reação de transesterificação básica e na transesterificação de óleos vegetais empregando etanol supercrítico.	21
Tabela 6. Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona	26
Tabela 7. Especificações internacionais do óleo de mamona.	27
Tabela 8. Propriedades físicas do óleo de mamona.....	29
Tabela 9. Propriedades físicas do etanol.....	30
Tabela 10. Condições de operação do CG-FID.....	32
Tabela 11. Especificações do sistema empregado no desenvolvimento deste projeto.	38
Tabela 12. Faixa das variáveis estudadas no planejamento da transesterificação sem catalisador	40
Tabela 13. Faixa das variáveis estudadas neste planejamento para a transesterificação usando catalisador homogêneo.	42
Tabela 14. Valores das variáveis de operação transesterificação com catalisador heterogêneo.....	44
Tabela 15. Intervalos de tempo de coleta de amostra e condições de reação segundo o processo.....	46
Tabela 16. Resultados de caracterização do óleo de mamona utilizado como matéria-prima	51
Tabela 17. Composição de ácidos graxos do óleo de mamona	53
Tabela 18. Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de mamona.....	53
Tabela 19. Matriz de planejamento experimental completo 2 ³ ; processo não catalítico.	56
Tabela 20. Matriz de planejamento experimental completo 2 ⁴ ; processo usando catalisador homogêneo.	57
Tabela 21. Efeitos lineares das variáveis sobre a conversão na transesterificação sem catalisador	58
Tabela 22. Efeitos lineares das variáveis sobre a conversão na transesterificação usando catalisador homogêneo.....	59
Tabela 23. Coeficientes de regressão dos efeitos principais das variáveis sobre a conversão, transesterificação sem catalisador.	62
Tabela 24. Coeficientes de regressão dos efeitos principais das variáveis sobre a conversão, transesterificação usando catalisador homogêneo.....	62
Tabela 25. Tabela ANOVA para validação do modelo, transesterificação sem catalisador.	63
Tabela 26. Tabela ANOVA para validação do modelo, transesterificação usando catalisador homogêneo.....	63
Tabela 27. Conversão obtida na transesterificação com catalisador heterogêneo.	71
Tabela 28. Principais resultados obtidos para os processos estudados neste trabalho	73
Tabela 29. Caracterização das amostras de biodiesel obtidos	74
Tabela 30. Constantes de reação para as reações de transesterificação a diferentes temperaturas.	78
Tabela 31. Resumo das condições de funcionamento de cada processo	84
Tabela 32. Informação dos fluxos no processo não catalítico	85
Tabela 33. Informação dos fluxos no processo de catálise homogênea.....	85
Tabela 34. Informação dos fluxos no processo de catálise heterogênea.....	86

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FFA	<i>Free Fatty Acids</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
HPSEC	<i>High-Performance Size Exclusion Chromatography</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IQ	Instituto de Química
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
LTS	Laboratório de Tecnologia Supercrítica
NBB	<i>National Biodiesel Boar</i>
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid Model</i>
RSM	<i>Response surface methodology</i>

TAG	Triacilglicerol
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

NOTAÇÃO

C	Concentração de Catalisador
C_i	Concentração de cada componente na amostra da reação
C_{DG}	Concentração de diacilglicerol na amostra
C_{EE}	Concentração de ésteres etílicos na amostra
C_{ET_0}	Concentração inicial de álcool
C_{GL}	Concentração de glicerol na amostra
C_{MG}	Concentração de monoacilglicerol na amostra
C_T	Concentração de triacilglicerol no tempo
C_{T_0}	Concentração de triacilglicerol inicial
C_{TG}	Concentração de triacilglicerol na amostra
Cx:y, x	Número de carbonos
E_a	Energia de ativação
k	Constante real da taxa de reação
k'	Constante de velocidade de reação de pseudo primeira ordem
Li	Ácido linoléico
LIN-ET	Linoleato de etila
MQ	Média quadrática
N_T	Número de mols de triacilgliceróis
O	Ácido oléico
OLE-ET	Oleato de etila
P	Ácido palmítico
p	probabilidade

R	Constante universal dos gases
R _i	Ácido ricinoléico
RIC-ET	Ricinoleato de etila
<i>RM</i>	Razão Molar etanol:óleo
S	Ácido esteárico
SQ	Soma Quadrática
<i>T</i>	Temperatura
<i>t</i>	Tempo, min
TRI-RRL	1,2-diricinoleil,3-linoleoil glicerol
TRI-RRO	1,2-diricinoleil,3-oleoil glicerol
TRI-RRR	Triricinoleina
<i>V</i>	Volume do reator
<i>X_i</i>	Porcentagem relativa do componente i
<i>Y</i>	Conversão
<i>y</i>	Número de duplas ligações
<i>z</i>	Número de (OH) no TAG
<i>γ_T</i>	Taxa de reação

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais, a grande demanda de recursos energéticos e os aumentos constantes de preço dos combustíveis fósseis, servem como motivação para o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a produção, de forma econômica e competitiva, de combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis, especialmente aqueles que contribuam com a redução de emissões de diversos gases que causam o efeito estufa. Por esta razão, o uso de biocombustíveis, como o biodiesel produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais com etanol, são alternativas promissoras principalmente em países com grandes extensões territoriais e clima propício para a atividade agrícola, como é o caso do Brasil. Além disso, foi criado no Brasil o Programa Nacional de Produção e uso do biodiesel, visando à inclusão social e o desenvolvimento regional.

Ainda não existe uma tecnologia consolidada para a produção de biodiesel considerando as matérias-primas produzidas localmente, como o óleo de mamona e o etanol. A reação não catalítica usando álcool sob condições supercríticas é uma boa alternativa para a produção de biodiesel, que oferece vantagens em relação ao processo tradicional catalítico (HAN *et al.*, 2005) como a ausência da etapa de remoção dos catalisadores e produtos saponificados após a reação e a eliminação da etapa de pré-tratamento dos óleos vegetais, devido ao fato do sistema não ser sensível à presença de água e/ou conteúdo de ácidos graxos livres no óleo (KUSDIANA e SAKA, 2004). Este fato reduz significativamente o custo da planta de produção, tornando o processo de transesterificação supercrítica competitivo comparado aos processos baseados em catalisadores. Além disso, este processo alternativo necessita de menos energia para o processo global (MENDOÇA *et al.*, 2008). Assim, parte-se da premissa

que os elevados custos de equipamentos são compensados com o tempo curto de reação e menor custo de purificação.

Dentro deste contexto, o presente projeto de pesquisa visa o estudo da obtenção de biodiesel usando etanol em condições sub e supercríticas. Para este projeto foi escolhido o etanol como álcool e o óleo de mamona como matéria-prima, já que Brasil é um dos líderes mundiais de produção de ambos compostos.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Estudar os processos de transformação do óleo de mamona em biodiesel via transesterificação com etanol em condições sub e supercríticas para as seguintes situações:

- Sem uso de catalisador;
- Usando hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador homogêneo e;
- Usando difosfato ácido de Lantânio ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) como catalisador heterogêneo.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudar experimentalmente as condições reacionais empregadas na reação de transesterificação do óleo de mamona com etanol sub e supercrítico nos processos: não catalítico, com catalisador homogêneo (NaOH) e com catalisador heterogêneo ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$);
- Avaliar os efeitos das variáveis: temperatura, tempo, razão molar etanol:óleo e concentração de catalisador, nas reações de transesterificação estudadas;
- Identificar as regiões ótimas de operação utilizando o planejamento de experimentos e analisando os resultados com a metodologia de superfície de resposta;

- Obter modelos cinéticos das reações de transesterificação estudadas;
- Realizar a simulação das reações de transesterificação estudadas neste trabalho, incorporando os modelos cinéticos obtidos.

Introdução e Objetivos

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre os principais assuntos abordados neste trabalho: biodiesel, óleo de mamona e transesterificação de óleos vegetais em alcoóis supercríticos.

2.1. ÓLEOS VEGETAIS TRANSFORMADOS EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Devido às constantes aumentos no preço do petróleo, tem-se tornado uma alternativa promissora a aplicação dos combustíveis oriundos da biomassa, como o biodiesel e o etanol. Segundo SANTANA *et al.* (2007) o biodiesel traz soluções para este problema, pois é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. A ideia de aproveitar óleos vegetais para abastecer veículos nasceu quando Rudolf Diesel, o “pai do motor a diesel”, propôs a utilização do óleo de amendoim como combustível há cerca de 100 anos, quando apresentou em Paris o projeto que o imortalizou.

No entanto, os óleos vegetais não sejam empregados diretamente como combustível (sem sua transformação em biodiesel) ou misturados com diesel, pois diversos problemas podem ocorrer, tais como: depósitos de carbono nos pistões devido à combustão incompleta do óleo vegetal; entupimento dos filtros e bicos injetores devido à presença de gomas e cinzas contidas no combustível; problemas na partida a frio do motor; liberação de dioxinas nocivas à saúde na atmosfera (MENEQUIN *et al.*, 2007).

Os óleos vegetais são fontes renováveis, que além de terem um processo de obtenção simplificado comparado com o processo do petróleo, são uma fonte de energia que contribui com a diminuição das emissões de poluentes, reduzindo assim os

gases causadores do efeito estufa (MENEGUIN *et al.*, 2007); PUERTO, 2007). Diferentemente dos combustíveis baseados em hidrocarbonetos, o conteúdo de enxofre dos óleos vegetais é próximo a zero e as emissões líquidas de gás carbônico (CO₂) decorrentes da combustão de óleos vegetais são inferiores às emissões da combustão de produtos fósseis, devido à captura do gás da atmosfera, durante o período de crescimento das plantas oleaginosas, contribuindo para redução do efeito estufa e, conseqüentemente, para a diminuição do aquecimento global (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Na Figura 1 é apresentado um esquema geral do ciclo do biodiesel elaborado a partir de óleo de mamona.

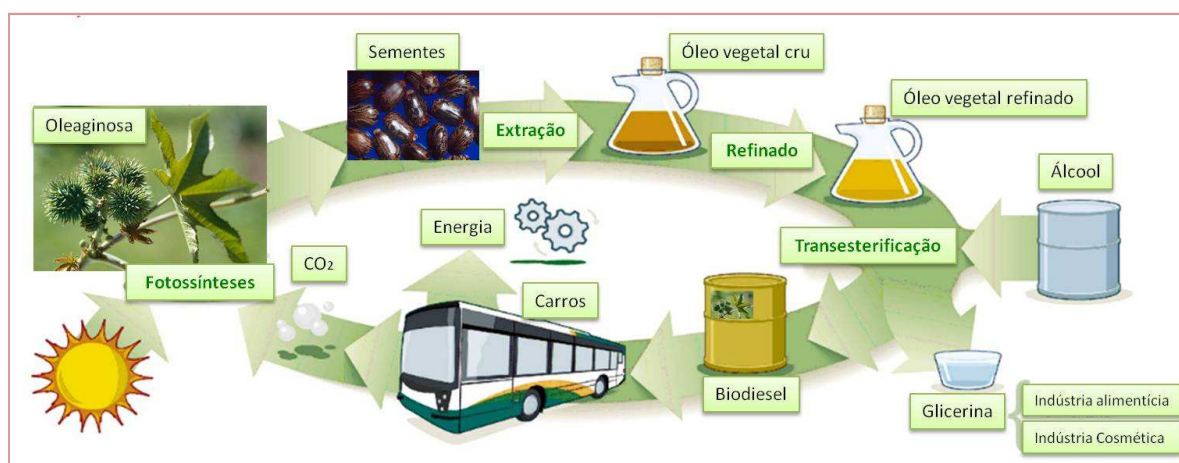


Figura 1. Ciclo do biodiesel (Adaptado de: ACCIONA, 2010)

O biodiesel é definido pela *American Society for Testing Materials* (ASTM), como um combustível líquido sintético, originário de matéria-prima renovável e constituído por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais (ZHANG *et al.*, 2003).

A *National Biodiesel Boar* (NBB) e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) definem o biodiesel como um derivado monoalquiléster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis

em motores de ignição por compressão (SOUZA, 2007). A definição do biodiesel pode ser resumida como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Definição do biodiesel (ZHANG *et al.*, 2003; SOUZA, 2007 e ANP, 2008).

Biodiesel	
Características	Renovável, queima limpa, biodegradável.
Origem	Biomassa, gorduras animais ou óleos vegetais: dendê (palma), mamona, soja, algodão, girassol, pinhão manso, amendoim, babaçu, sebo, algas, óleos de fritura, entre outros.
Obtenção	Processos de craqueamento, esterificação ou transesterificação e obtenção com alcoóis supercríticos.
Utilização	Motores de combustão interna com ignição por compressão, motores de grande porte, caldeiras, fornos, combustível para navios, máquinas pesadas, indústrias e geração termoelétrica.
Denominação Química	Éster metílico ou etílico composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa.

O biodiesel tem propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, sendo considerado um substituto potencial para este combustível (KUSDIANA e SAKA, 2001; LOTERO *et al.*, 2005). Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78 % as emissões de dióxido de carbono (CO₂), considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90 % as emissões de fumaça e, praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante ressaltar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (QUIRINO, 2008).

O biodiesel possui algumas desvantagens, como aumento da emissão de óxido de nitrogênio, verificado tanto na queima de biodiesel puro quanto em mistura com o diesel. Uma pequena diminuição na emissão desse gás foi verificada com ajuste da temperatura de combustão (GRABOSKI e MCCORMICK, 1984). Além disso, o custo do biodiesel é ainda superior ao do diesel. O preço do biodiesel está diretamente relacionado ao da matéria-prima utilizada e ao processo de produção. O preço da matéria-prima representa entre 70 % e 95 % do custo de produção e, por isso, a utilização de resíduos gordurosos é economicamente atrativa. Porém, a qualidade do combustível pode ser ruim, sendo comum a redução dos ácidos graxos livres antes da

reação, uso de catalisadores ácidos ou processamento a altas pressões e temperaturas (HANNA e FANGRUI, 1999; KREUTZER, 1984).

O custo de produção pode ser reduzido pela utilização de processos contínuos e pela comercialização da glicerina, subproduto da produção de biodiesel. Porém, a utilização de processos contínuos é viável desde que sejam atingidas altas conversões em pouco tempo (HANNA, 1999).

2.1.1. Especificação de biodiesel

O estabelecimento de padrões de qualidade para o uso comercial do biodiesel é um fator primordial para o desenvolvimento de programas de biodiesel, com o qual se procura garantir além da qualidade do biocombustível sob qualquer situação, os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente. No Brasil o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008).

Na Tabela 2 são apresentadas as características e os limites estabelecidos pela ANP, e as especificações dos métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e *International Organization for Standardization* (ISO).

Tabela 2. Especificação Brasileira do Biodiesel, Resolução ANP nº 7, 19/03/2008.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa Específica a 20 ^o C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675
Viscosidade Cinemática a 40 ^o C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, Max (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, Max	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3697
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, Max	% massa	0,020	6294	874	EM ISSO 3987
Enxofre total, max	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, max	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, Max	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 1458
Fósforo, max	mg/kg	10	15553	4951	EM 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, max	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, max	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, max	mg KOH/g	0,5	14448	664 -	- EM 14104 (10)
Glicerol livre, max.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10)	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, max	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, max	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anota	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, min. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

2.1.2. Processos de produção de biodiesel

A produção de biodiesel é economicamente competitiva devido aos processos de produção atualmente utilizados, pois estes visam minimizar os custos utilizando fontes renováveis de matéria-prima como óleos vegetais, óleos de fritura, gorduras animais e catalisadores de baixo custo.

Os principais métodos para a obtenção de biodiesel são por meio de diluição/mistura, pirólise, microemulsões e transesterificação. O método mais comum de obtenção de biodiesel é por transesterificação, que se refere à reação química catalisada, envolvendo um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool para produzir ésteres de ácido graxo (biodiesel) e glicerol (BALAT e BALAT, 2010). Na Tabela 3 encontra-se um resumo das vantagens e desvantagens dos métodos para a obtenção de biodiesel.

Tabela 3. Descrição de alguns métodos para a obtenção de biodiesel.

Método	Descrição
Pirólise	<ul style="list-style-type: none"> Este processo consiste na degradação térmica de óleos vegetais por calor na ausência de oxigênio em temperaturas superiores a 450 °C usando ou não catalisador (HANNA e FANGRUI, 1999; SCHWAB <i>et al.</i>, 1988). O produto da pirólise tem concentrações de enxofre, água, sedimentos e cobre que são aceitáveis, mas, os níveis de cinzas, resíduos de carbono e ponto de ignição não são satisfatórios para o uso desses compostos em motores a diesel (HANNA e FANGRUI, 1999); O equipamento para o craqueamento térmico e pirólise é muito custoso, mas, os produtos são quimicamente similares aos derivados do petróleo, gasolina e óleo diesel (MACEDO e MACEDO, 2004).
Diluições	<ul style="list-style-type: none"> Consiste na mistura de diesel e óleos vegetais em diferentes proporções com a finalidade de diminuir a alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais (HANNA e FANGUI, 1999); O uso direto desses óleos apresentaram problemas, tais como: o espessamento do óleo lubrificante do motor devido às reações de oxidação e polimerização do óleo vegetal dissolvido no mesmo (MARCINIUK, 2007).
Microemulsões	<ul style="list-style-type: none"> São dispersões termodinamicamente estáveis, opticamente isotrópicas e límpidas de óleo vegetal ou óleo diesel, álcool e surfactante (MARCINIUK, 2007), feitas com o fim de diminuir a alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais pela adição de solventes orgânicos; Seu uso a longo prazo leva a formação de depósitos de carbono, combustão incompleta e aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (MACEDO e MACEDO, 2004).

Devido à transesterificação ser o método mais utilizado para a produção de biodiesel, este processo não foi incluído na Tabela 3 e será descrito a seguir com maiores detalhes.

2.1.2.1. Transesterificação dos óleos vegetais

A transesterificação de triacilgliceróis pode ser conduzida por rotas catalíticas e não catalíticas, nas quais diferentes tipos de catalisadores (básicos, ácidos ou enzimáticos) podem ser empregados (MADRAS *et al.*, 2004). Quando esta reação é conduzida em presença de catalisadores em condições que podem ser homogêneas ou heterogêneas, a finalidade do uso dos catalisadores é fazer com que a reação ocorra mais rapidamente e permitir que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão.

O teor de ácidos graxos livres é um parâmetro chave no processo de transesterificação de óleos vegetais, de acordo com LIMA da SILVA (2006) e segundo ERTEKIN *et al.* (1996) a alta conversão utilizando catalisadores alcalinos é possível desde que a matéria-prima utilizada na transesterificação possua quantidade de ácidos graxos livres inferior a 0,5 % (equivalente à acidez menor que 1mg de KOH/g); o que, em geral, provoca a necessidade de neutralizar o óleo já que os óleos vegetais comercializados na forma bruta normalmente apresentam um índice de acidez na faixa de 0,5 a 3 % (VOLPATTO *et al.*, 2008).

A reação de transesterificação está dividida em três etapas. Os triacilgliceróis reagem com álcool para formar diacilglicerol, em seguida diacilglicerol reage com o álcool para formar monoacilglicerol que reage novamente com o álcool para formar ésteres etílicos e glicerol (Figura 2). O sistema de reação completo pode ser simplificado em uma única etapa, como mostrado na Figura 3 (KUSDIANA e SAKA, 2001). A estequiometria da reação de transesterificação simplificada mostra que 1 mol de triacilglicerol reage com 3 moles de álcool para produzir 3 moles de éster e 1 mol de glicerol.

A ordem e a constante da taxa de reação podem ser obtidas diretamente a partir da inclinação e do coeficiente angular de um gráfico logarítmico da concentração do óleo em função do tempo (KUSDIANA e SAKA, 2001). Segundo resultados publicados por VARMA e MADRAS (2007) a ordem da reação é quase unitária para as reações de óleo mamona com etanol ou metanol supercrítico. Como o álcool é utilizado em grande excesso, a ordem de reação em relação a este reagente pode ser considerada como zero.

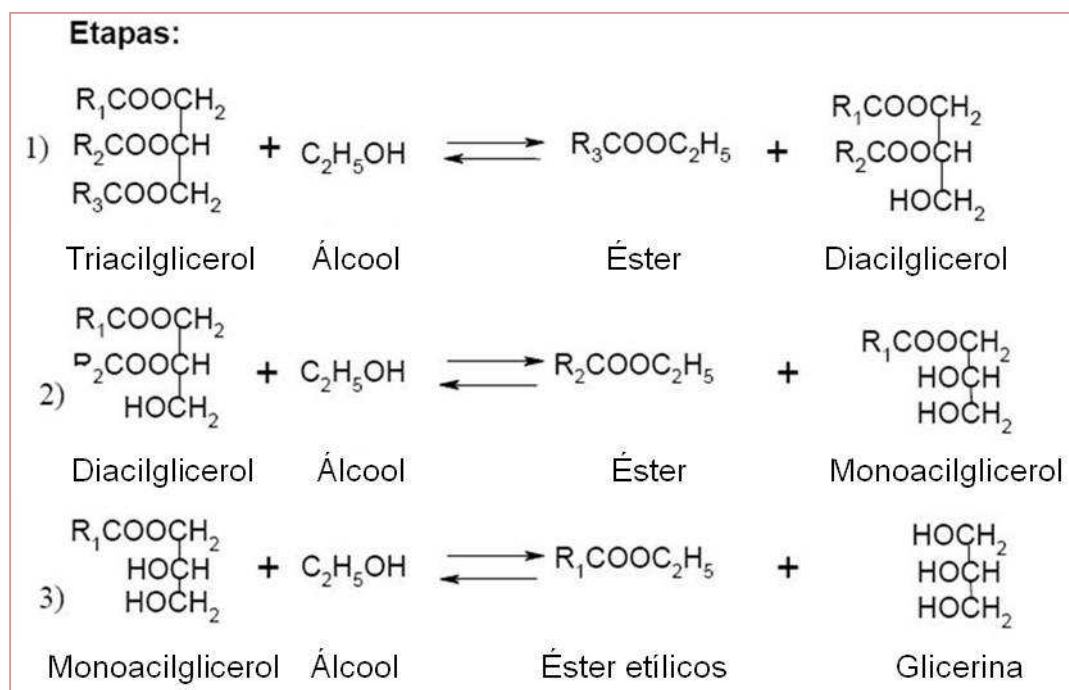


Figura 2. Etapas da reação de transesterificação (Adaptado de LIMA da SILVA, 2006).

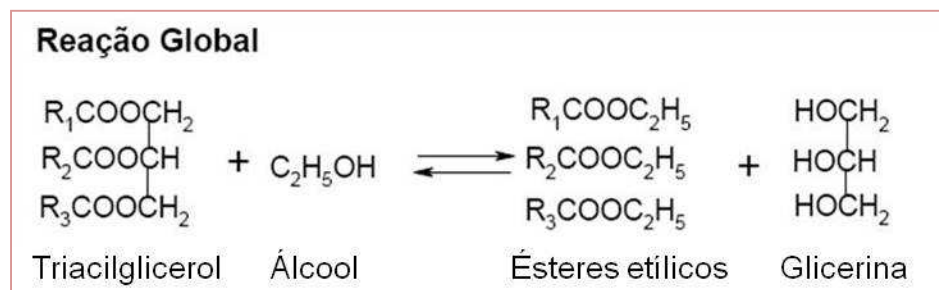


Figura 3. Representação da reação global de transesterificação (Adaptado de LIMA da SILVA, 2006)

2.1.2.1.1. Transesterificação com catalisadores homogêneos

Nos processos homogêneos, o tipo de catálise pode ser ácida ou alcalina. Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os hidróxidos e os metóxidos de sódio e potássio (VOLPATTO *et al.*, 2008). Neste tipo de transesterificação se apresentam velocidades de reação consideravelmente maiores do que a transesterificação com catalisador ácido e, é possível empregar razões molares álcool:óleo menores do que as empregadas no outro tipo de transesterificação. Além disso, os catalisadores alcalinos são menos corrosivos para os equipamentos industriais e mais facilmente manipuláveis do que os catalisadores ácidos. Estas vantagens fazem com que os catalisadores alcalinos sejam os mais empregados na transesterificação industrial (LOAIZA, 2003; GARCIA, 2006).

Diversos trabalhos estão descritos na literatura e vêm sendo realizados com o fim de determinar as melhores condições de obtenção, produção e desenvolvimento do biodiesel.

Nos resultados do estudo da reação de transesterificação do óleo de mamona com metanol feito por RAMEZANI *et al.* (2010) foi mostrado que, para a temperatura de 65 °C, concentração de catalisador 0,35 % m/m, tempo de reação 2 h e agitação de 250 rpm, foram obtidas conversões de 67, 75, 76 e 58 % para os catalisadores básicos metóxido de sódio (NaOCH₃), hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de potássio (KOCH₃) e hidróxido de potássio (KOH), respectivamente.

CAVALCANTE *et al.*, (2010) estudaram a reação de transesterificação do óleo de mamona com etanol e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, e obtiveram conversões da ordem de 80% usando uma razão molar etanol:óleo de 11:1, concentração de catalisador de 1,75 % m/m, 90 minutos de reação e temperatura cerca de 30 °C.

LIMA da SILVA *et al.* (2009) atingiram conversões em ésteres etílicos acima de 99 % para a transesterificação de óleo de mamona com etanol (razão molar etanol:óleo 16:1) e NaOH como catalisador (1 % m/m) na temperatura de 55 °C e 30 minutos de reação.

As reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos gliceróis e / ou dos ésteres monoalquílicos formados. A reação de formação de sabões é uma reação secundária indesejável porque o catalisador é parcialmente consumido, diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando os passos subsequentes de separação e purificação. Além disso, a dificuldade para reciclar os catalisadores homogêneos e a geração de grandes quantidades de resíduo torna estas rotas catalíticas menos favoráveis (JITPUTTI *et al.*, 2006 e GARCIA, 2006).

Segundo LEUNG *et al.* (2006) os sabões de potássio e sódio comportam-se de forma diferente. O primeiro permanece suspenso na camada de éster formada e não se mistura com o glicerol. O sabão de sódio, pelo contrário decanta e facilita a solubilização do biodiesel no glicerol, favorecendo a formação de emulsões.

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas baixas (30 a 70 °C aproximadamente), vários parâmetros, tais como tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes influenciam tanto o custo da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres.

De acordo com o que foi apresentado nesta seção, neste trabalho foi avaliado o efeito da utilização de hidróxido de sódio como catalisador homogêneo no processo de produção de biodiesel em etanol subcrítico e supercrítico.

2.1.2.1.2. Transesterificação com catalisadores heterogêneos

Além dos problemas de saponificação apresentados na transesterificação de óleos vegetais empregando catalisadores homogêneos, seja ácido ou base, devido ao alto teor de ácidos graxos livres nestes óleos, existem inconvenientes em termos de integridade do processo. A primeira desvantagem é a corrosão do reator e tubulações causada pela dissolução do material no ácido/base, o que eleva o custo do material de

construção dos equipamentos envolvidos no processo. O segundo é a impossibilidade da recuperação do catalisador do meio reacional. Esta separação só pode ser alcançada pela neutralização do catalisador restante e a eliminação dele ao final da reação, ocasionando problemas de contaminação do meio ambiente. Neste contexto, o uso de catalisadores heterogêneos, especialmente dos catalisadores em base sólida, estão sendo estudados (LEE *et al.*, 2009) já que eles constituem uma alternativa para a solução destes problemas.

Dentre as vantagens apresentadas pelos catalisadores heterogêneos podem ser destacadas a obtenção de uma fração de glicerina mais pura (MARCINIUK, 2007) e uma provável diminuição nos custos de produção devido à redução do número de etapas de purificação dos produtos e a viabilização da produção do biocombustível por processo contínuo (KUTKOSKI, 2008). Além disso, podem ser usadas condições menos drásticas do que as empregadas no processo com metanol supercrítico (SERIO *et al.*, 2009).

Alguns óleos vegetais apresentam altos teores de ácidos graxos livres, o que compromete o uso da catálise básica. Desta forma, os catalisadores heterogêneos ácidos são os substitutos mais promissores dos catalisadores homogêneos básicos, pois podem ser empregados na transesterificação de óleos vegetais com elevados teores de ácidos graxos livres e na catálise ácida *in situ*, ou seja, no óleo cru viabilizando, inclusive, o uso de óleos usados em fritura e gorduras animais (MARCINIUK, 2007).

Os sistemas de catálise heterogênea podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo compostos de alta massa molar. Catalisadores mesoporosos, com propriedades ácidas ou básicas, vêm sendo largamente estudados e empregados com sucesso em reações envolvendo compostos de alta massa molar. Esses catalisadores heterogêneos apresentam-se como potenciais candidatos a esse tipo de processo (DAMBISKI, 2007).

Na literatura, um grande número de catalisadores heterogêneos usados na transesterificação de óleos vegetais tem sido reportados, dentre eles: os óxidos de

metais alcalinos terrosos (óxido de cálcio, CaO (Kuma e Sandun, 2007); LOPEZ *et al.*, 200; LIU *et al.*; 2008 e YOOSUK *et al.*, 2010), óxido de bário, BaO (KUMAR e SANDUN, 2007), óxido de magnésio, MgO (KUMAR e SANDUN, 2007; SERIO *et al.*, 2009), zeólitas (LEE *et al.*, 2009), resinas de troca iônica (PETERSON e SCARRAH, 1984), sólidos super ácidos (FURUTA *et al.*, 2004), zirconias sulfatadas (GARCIA, 2006), fosfatos ácidos (MARCINIUK, 2007), entre outros.

Segundo KUMAR e SANDUN (2007), a transesterificação de óleo de soja com catalisadores sólidos para a produção de biodiesel em condições de alta pressão e temperatura, resultou na conversão de 85 % com o óxido de bário (BaO) em 14 min, embora que para o PbO, MnO₂, CaO e MgO as maiores conversões à 215 °C foram de 84 %, 80 %, 78 % e 66 %, respectivamente. As ordens de reação para os catalisadores óxido de chumbo (PbO), dióxido de manganês (MnO₂), óxido de bário (BaO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) foram de 1, 1, 3, 1 e 1, respectivamente.

Schuchardt *et al.*, (2006) desenvolveram e patentearam um catalisador composto por difosfato ácido de metais trivalentes ($LaHP_2O_7 \cdot 3,5H_2O$), que apresenta uma alta atividade catalítica na produção de biodiesel, seja por transesterificação dos óleos vegetais ou pela reação de esterificação de ácidos graxos livres, com conversões em torno de 95 %. A grande vantagem apresentada por este catalisador é a possibilidade de utilizar álcool etílico hidratado no processo, já que os sólidos não perdem suas atividades frente a pequenas quantidades de água (MARCINIUK, 2007).

Este catalisador foi empregado no trabalho feito por MARCINIUK (2007), no qual os valores das variáveis de operação usadas para obter conversões de 96 % para a metanólise e 95 % para a etanólise foram: temperatura de 175 °C, massa de catalisador igual a 5 % da massa do óleo, tempo reacional de 1,5 h para a etanólise e 2 h para a metanólise, razão molar de óleo:etanol 1:9 e óleo:metanol 1:12.

O problema mais comum no processo com catálise heterogênea é a velocidade de reação lenta em comparação com o processo homogêneo. Isso faz com que as condições de reação da catálise heterogênea sejam aumentadas para melhorar a velocidade de reação, com temperaturas de 100 - 250 °C, quantidade de catalisador de 3 - 10 %, em peso, e a razão molar metanol/óleo 10:1 - 25:1. Outro problema

apresentado comumente no processo heterogêneo é a dissolução das espécies ativas nos líquidos, o que faz com que a catálise seja em parte homogênea, causando assim problemas na qualidade do biodiesel (LEE *et al.*, 2009).

Na presente dissertação, foi avaliado o uso do catalisador difosfato ácido de lantânio ($LaHP_2O_7 \cdot 3,5H_2O$) para a produção de ésteres empregando o etanol sub e supercrítico, com o objetivo de diminuir o tempo de reação e a quantidade de catalisador usada. Este catalisador possui a vantagem de ser utilizado para a produção de biodiesel a partir de óleo com elevado índice de acidez.

2.1.2.2. Transesterificação usando fluidos supercríticos

A reação de transesterificação utilizando catalisadores, principalmente os convencionais, como bases ou ácidos apresenta algumas desvantagens, tais como o tempo de reação relativamente alto, impossibilidade de reutilização do catalisador e dificuldade na separação do catalisador (KUSDIANA e SAKA, 2001). Além disso, no caso da catálise básica, ocorre uma diminuição da conversão na presença de água e a produção de sabão devido à reação do ácido graxo livre com o catalisador, fazendo com que a eficiência da reação de transesterificação diminua (KASTEREN e NISWORO, 2007). Logo, o processo convencional ainda requer um alto custo de produção e energia (KUSDIANA e SAKA, 2001), inclusive os associados à etapa de pré-tratamento da matéria-prima e à purificação do biodiesel.

Uma das alternativas para estes problemas do processo convencional é a realização do processo de transesterificação não catalítica de óleos vegetais empregando álcool supercrítico, ou seja, álcool submetido a pressões e temperaturas acima do ponto crítico (CAO *et al.*, 2005). Na Figura 4 é apresentado o diagrama de fases para o etanol, metanol e o dióxido de carbono (CO_2).

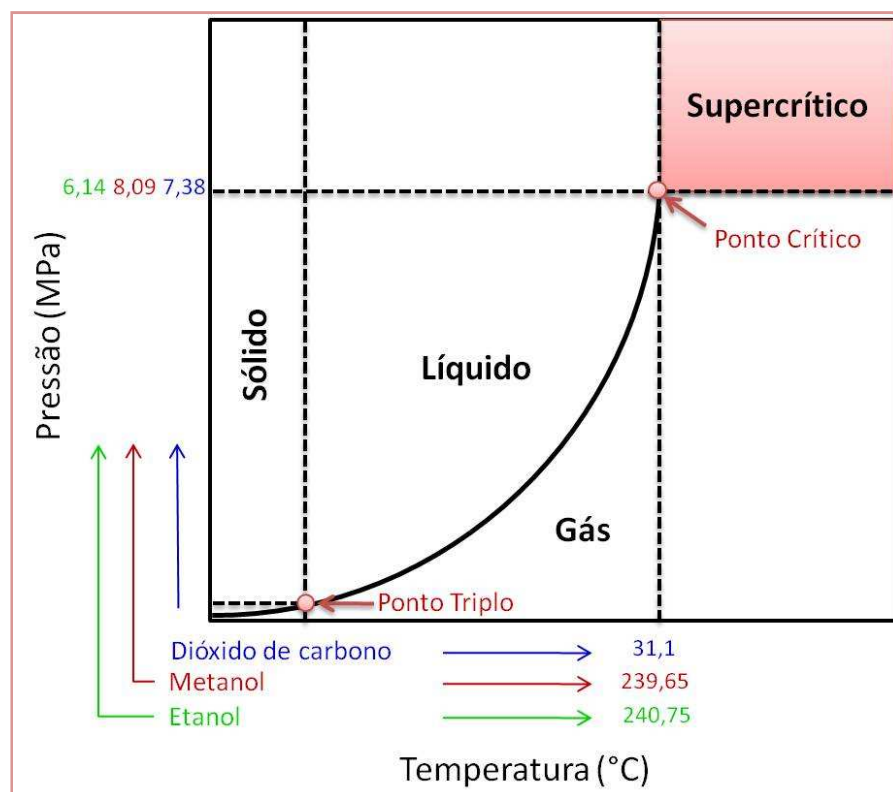


Figura 4. Diagrama de fases

A principal vantagem deste método em relação ao método convencional é a ausência de procedimentos de remoção de catalisador e de produtos saponificados ao término da reação. Além disso, não é necessário o pré-tratamento do óleo vegetal. A eliminação destes procedimentos reduz o custo na planta de produção, de modo que, do ponto de vista econômico, o processo de transesterificação supercrítica possa competir com os processos tradicionais de transesterificação que empregam catalisadores (KASTEREN e NISWORO, 2007). MEDEIROS *et al.* (2006) afirmaram que a reação de transesterificação com álcool supercrítico necessita de uma quantidade de energia menor no processo global, visto que o custo dos equipamentos é compensado pela rapidez da reação, melhorando o rendimento e diminuindo o custo de purificação.

A idéia básica do processamento supercrítico é a influência da pressão e temperatura sobre as propriedades termo-físicas do solvente, tais como: constante

dielétrica, viscosidade, densidade e polaridade (DEMIRBAS *et al.*, 2006). Uma diminuição da constante dielétrica do álcool no estado supercrítico, conseguida pela seleção da temperatura e pressão do sistema, ocasionaria um acréscimo na solubilidade do óleo no álcool (KUSDIANA e SAKA, 2001). Conseqüentemente, o álcool no estado supercrítico propiciaria um meio para formar uma única fase homogênea da mistura reacional, o que seria benéfico para o contato entre os reagentes e para que a cinética da reação seja rápida (LINHARES, 2009 e VALLE *et al.*, 2010). Entretanto, uma densidade global adequada do sistema deve ser selecionada para obter uma só fase na menor pressão (VALLE *et al.*, 2010). Na Tabela 4, são apresentadas as principais vantagens que o método supercrítico possui em relação às demais metodologias apresentadas.

Tabela 4. Principais vantagens do método supercrítico

Catalisador	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.
Reação	A reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional de transesterificação, visto que a taxa de conversão é bastante elevada. A reação de transesterificação catalítica requer, em alguns casos, horas para alcance do equilíbrio da reação, enquanto o método supercrítico permite que a reação seja conduzida em tempos muito rápidos, em torno de 2 a 4 minutos.
Matéria-prima	Matérias-primas de baixa qualidade podem ser usadas no método supercrítico, uma vez que elevados teores de ácidos graxos livres e água não apresentam efeito negativo na reação. Catalisadores são muito sensíveis à água e aos ácidos graxos livre. O teor de água deve ser inferior a 0,06 % (m/m) e de ácidos graxos livres menor que 0,5 % (m/m) na transesterificação catalisada por bases.

Adaptado de He *et al.*, (2007)

Vários trabalhos que estudam o processo para produção de biodiesel em sistema não catalítico, empregando metanol supercrítico como solvente/reagente, foram realizados em pequenos reatores em batelada e indicaram que a cinética da reação é extremamente rápida (cerca de 3 minutos para conversão completa). (DEMIRBAS, 2002; DEMIRBAS, 2005; DEMIRBAS, 2008 e KUSDIANA e SAKA, 2001). A produção de biodiesel não catalítico com metanol supercrítico mostrou ser um processo simples e de alto rendimento (DEMIRBAS, 2005).

Trabalhos como o de BUNYAKIAT *et al.* (2006), MINAMI e SAKA (2006), HE *et al.* (2007), HEGEL *et al.* (2007), SAWANGKEAW *et al.* (2007), VARMA e MADRAS (2007), WANG e YANG (2007), DEMIRBAS (2008), VALLE *et al.* (2010), apresentam processos em batelada e empregaram metanol como álcool em condições supercríticas, para diferentes oleaginosas e fontes de matérias-primas, sendo que os resultados obtidos nestes trabalhos concordam nos pontos chave da técnica: altas conversões e tempos de reação extremamente reduzidos.

Em trabalhos posteriores, os autores mostraram que o sistema não é sensível a presença de água e/ou do conteúdo de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima (KUSDIANA e SAKA, 2001), sendo tais aspectos altamente interessantes, uma vez que permitem eliminar etapas de pré-tratamento da matéria-prima como no caso dos processos convencionais catalíticos de produção. Além disso, os óleos com alto teor de acidez possuem menor valor no mercado e, portanto, seriam mais atrativos para a produção de biodiesel.

VARMA e MADRAS (2007) apresentaram um estudo da síntese de biodiesel empregando óleo de mamona e óleo de linhaça em condições subcríticas e supercríticas de metanol e etanol a 200 bar e numa faixa de temperatura de 200 - 350 °C. Neste sistema, pode-se observar um aumento na conversão com o aumento da proporção molar de até 40:1. Para uma temperatura de 350 °C a reação é muito rápida, com mais de 65 % de conversão em 10 min, e a conversão quase completa é alcançada em menos de 40 min, tanto para o óleo de mamona como para o óleo de linhaça para ambos os alcoóis. Em temperaturas acima de 350 °C há decomposição dos produtos da reação. A cinética da reação observada foi de primeira ordem em relação ao triacilglicerol, e as energias de ativação foram determinadas a partir da dependência da temperatura da constante de taxa de reação. As energias de ativação para transesterificação do óleo de mamona obtidas nesse artigo foram 35 e 55 kJ·mol⁻¹ e para óleo de linhaça foram 46,5 e 70 kJ·mol⁻¹ com metanol e etanol, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta um resumo das condições empregadas na reação de transesterificação com etanol supercrítico e na reação de transesterificação básica realizada a baixas temperaturas e pressões. Observa-se que é possível alcançar altas

conversões a partir de 15 minutos de reação no processo com etanol supercrítico e 30 minutos de tempo de reação na transesterificação básica.

Tabela 5. Condições empregadas na reação de transesterificação básica e na transesterificação de óleos vegetais empregando etanol supercrítico.

Processo supercrítico								
Fonte	Óleo	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão molar (Etanol:óleo)	Conversão (%)		
VARMA e MADRAS (2007)	Mamona	10	350	200	40:1	65		
		40				95		
SILVA <i>et al.</i> (2007)	Soja	15	350	200	40:1	80		
MADRAS <i>et al.</i> (2004)	Girassol	40	243	200	40:1	97		
LINHARES (2009)	Soja	30	350	200	40:1	92		
GUI <i>et al.</i> (2009)	Dendê	30	349	63,8	33:1	79		
VALLE <i>et al.</i> (2010)	R. sativus L.	22	318	141	39:1	97		
Processo de transesterificação básica com óleo de mamona (Pressão= 1 atm)								
Fonte	Óleo	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Catalisador NaOH (%m/m)	Razão molar (Etanol:óleo)	Conversão (%)		
LIMA da SILVA <i>et al.</i> (2009)	Mamona	30	80	1	16:1	94		
		90				92		
		30	55			1	20:1	91
		90						90

2.1.2.3. Parâmetros reacionais

Parâmetros reacionais como a razão molar álcool: óleo, temperatura e tempo de reação, concentração de catalisador e características dos reagentes influenciam a conversão da reação de transesterificação (MEHER *et al.*, 2006). Como esta reação é reversível a conversão dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos (MARCINIUK, 2007).

Uma variável importante que afeta o rendimento de éster seja no processo catalítico ou não catalítico é a razão molar álcool: óleo vegetal. O uso de excesso de álcool aumenta a conversão em éster porque desloca o equilíbrio para o lado direito da reação (FILLÈRES *et al.*, 1995). Segundo SAKA e KUSDIANA (2004) é necessário o

uso de altas razões molares de álcool nas reações não catalíticas em álcool supercrítico; já que o excesso de álcool aumenta a área de contato entre os triacilgliceróis e o álcool. Uma desvantagem do uso de uma razão molar de álcool elevada é a influência na separação do glicerol devido ao aumento de sua solubilidade no meio reacional (GARCIA, 2006 e MEHER *et al.*, 2006).

Ao estudar a reação de etanolise básica do óleo de mamona, verificou-se que existe um grande aumento da conversão com o aumento da razão molar álcool etílico/óleo de mamona para a mesma concentração de catalisador e temperatura, sendo que esse comportamento foi mais evidente entre razões molares iguais a 9:1 e 19:1 (LIMA da SILVA, 2006). Segundo VARMA e MADRAS (2007) a máxima conversão no processo de transesterificação em etanol supercrítico do óleo de mamona foi atingida com uma razão molar etanol:óleo 41:1.

Além da razão molar, a temperatura e o tempo de reação influenciam a síntese de biodiesel. O uso de temperaturas elevadas permite atingir conversões superiores em menores tempos (DEMIRBAS, 2006 e VARMA e MADRAS, 2007). Neste caso é preciso avaliar se o custo energético necessário para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo (GARCIA, 2006). No processo de obtenção de biodiesel supercrítico, a pressão na qual ocorre a reação é uma variável importante, já que esta deve garantir a homogeneidade do meio de reação (LINHARES, 2009 e VALLE *et al.*, 2010).

Na transesterificação catalítica, a concentração do catalisador é outro fator importante. Os resultados apresentados no trabalho de LIMA da SILVA (2006) mostram que a conversão aumenta de 58 % até 93 % ao aumentar a concentração de catalisador de 0,7 % m/m até 1,30 % m/m numa temperatura de 70 °C, 30 minutos de reação e razão molar de etanol: óleo de mamona 13,6:1.

2.2. ESCOLHA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

2.2.1. Álcool

No processo de produção de biodiesel são empregados alcoóis simples, tais como o metanol, etanol, propanol, butanol, e álcool amílico; dos quais o mais freqüentemente usado nas indústrias é o metanol. Por outro lado, no Brasil está sendo estudado o uso do etanol já que constitui uma alternativa que apresenta vantagens econômicas e ambientais.

Dentro das vantagens apresentadas pelo uso do metanol na transesterificação de óleos vegetais ressalta-se que além de apresentar altas conversões, utilizando-se catalisadores homogêneos básicos ou ácidos, permite a fácil separação da glicerina do produto e, portanto, diminui o número de etapas do processo (MARCINIUK, 2007 e Silva, 2005). Entretanto, este álcool é um composto tóxico, geralmente obtido a partir do petróleo e o Brasil é importador deste produto (MARCINIUK, 2007).

A alternativa para a produção de um combustível de origem renovável é o uso do etanol, já que este álcool pode ser obtido pela fermentação de carboidratos de uma grande variedade de fontes renováveis, tais como do melaço de cana de açúcar, de sucos de frutas e milho e por ser menos tóxico do que o metanol. Entretanto, os processos de produção de biodiesel pela rota etílica além de demandar o uso de etanol anidro, apresenta problemas na separação da glicerina, aumentando os custos da produção (MARCINIUK, 2007 e GARCIA, 2006). Apesar disso, para o Brasil, o investimento em produção de biodiesel usando rotas etílicas é uma prioridade, já que este país conta com tecnologia de vanguarda para a produção de etanol e não seria necessária a importação de metanol para este fim.

2.2.2. Óleo vegetal

As discussões a respeito do biodiesel têm procurado priorizar a utilização de oleaginosas como matéria-prima. Dentre as candidatas, oleaginosas que propiciem maior emprego de mão de obra e insira regiões que estejam à margem do processo de desenvolvimento econômico, estão sendo incentivadas. Entre as oleaginosas disponíveis, destacam-se a soja, o milho, a mamona, o girassol, o babaçu, semente de algodão, o dendê, o nabo forrageiro, o amendoim, entre outros.

A mamona (*Ricinus communis L.*) é uma espécie de oleaginosa cuja produção se estende a quase todas as zonas tropicais e subtropicais. No Brasil, pode ser encontrada em maior proporção no Nordeste (SANTANA *et al.*, 2007) (Figura 5). Da semente de mamona pode-se extrair o óleo, que é o principal produto industrializado e, como subproduto a torta, rica em nitrogênio, fósforo e potássio.



Figura 5. Distribuição das oleaginosas no território brasileiro (SANTANA *et al.*, 2007).

O óleo de mamona é uma alternativa economicamente interessante para o Brasil, devido a esta oleaginosa ser rústica, utilizar pouco agrotóxico e se adaptar perfeitamente a regiões semi-áridas do Nordeste, onde as condições de vida são mais precárias; gerando um aumento produtivo no setor agrícola, devido não só às condições climáticas, mas também aos incentivos governamentais para a produção de biocombustíveis (PUERTO, 2007). É possível extrair de suas sementes um óleo com alto teor de ácido ricinoléico e cuja composição faz com que seja totalmente solúvel em álcoois, o que facilita a produção do biodiesel, mas que provoca um aumento da viscosidade tanto da matéria-prima quanto do éster obtido (MENEGHETTI *et al.*, 2006).

A estrutura do ácido ricinoléico (ácido 12-hidróxi-*cis*-octadeca-9-enóico) possui 18 átomos de carbono e é um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no primeiro carbono, a dupla ligação (ou insaturação) no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono (Figura 6). Tais características estruturais e funcionais ativam a molécula, tornando-a mais reativa (LIMA da SILVA, 2006). A Figura 7 apresenta a fórmula molecular do triacilglicerol do ácido ricinoléico, que constitui 88 % da composição do óleo de mamona (Tabela 6).

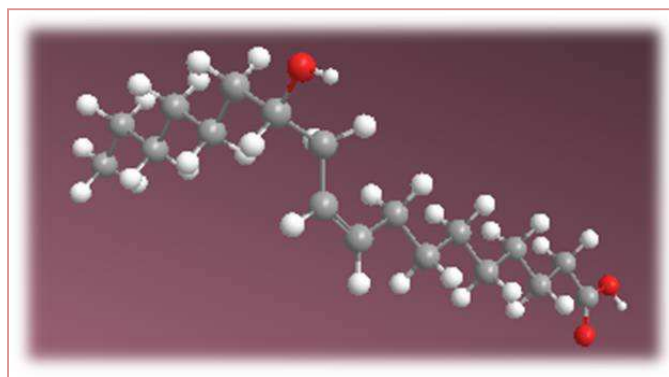


Figura 6. Estrutura do ácido ricinoléico

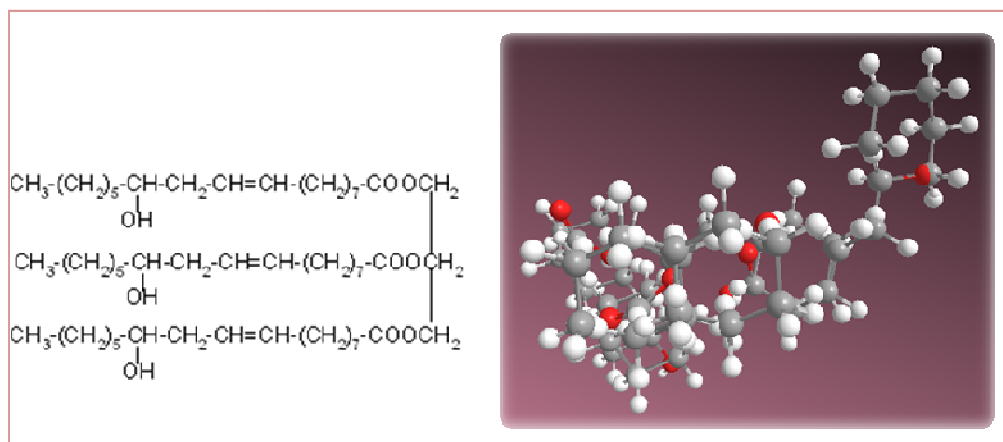


Figura 7. Estrutura do triacilglicerol do ácido ricinoléico

O óleo bruto é de coloração palha-claro e ao ser refinado, fica quase incolor, com odor característico. As características físico-químicas e a composição em ácidos graxos do óleo de mamona podem ser observadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona

Ácidos Graxos	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Ácido palmítico	C 16:0	0,1-0,2
Ácido esteárico	C 18:0	0,9-0,2
Ácido Di-hidroxi esteárico	C 18:0-2-OH	0,1
Ácido Oléico	C 18:1	2,9-06
Ácido Linoléico	C 18:2	0,3-0,5
Ácido Linolênico	C 18:3	0-0,5
Ácido Behênico	C 22:0	2,1
Ácido Ricinoléico	C 18:1-OH	88

Fonte: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS

O óleo de mamona possui uma enorme aplicabilidade na indústria química, podendo ser utilizado na elaboração de diversos produtos a serem utilizados nos setores como o farmacêutico, de cosméticos e aeronáuticos; além da aplicação como fonte energética (MOURA, 2004). Além disso, este óleo não é destinado para a alimentação humana devido à presença de ricina, substância tóxica ao homem (SLUSZZ e DESSIMON, 2006) o que torna ainda mais interessante seu uso para a produção de biodiesel.

Tabela 7. Especificações internacionais do óleo de mamona.

Especificações	British Standard First Quality*	U.S. Nº 1	A.O.C.S.
Índice de acidez	4 (máx)	3 (máx)	4 (máx)
Índice de saponificação	177-187	179-185	176-187
Índice de iodo-Wijs	82-90	82-88	81-91
Índice de R-M	-	-	abaixo de 0,5
Índice de Polenske	-	-	abaixo de 0,5
Índice de acetila	140 (mín)	-	144-150
Índice de hidroxila #	156	-	161-169
Insaponificáveis (%)	1,0 (máx)	0,5 (máx).	abaixo de 1
Índice de refração, 20 °C	1,477-1,481	-	1,473-1,477
Índice de refração, 40 °C	-	-	1,466-1,473
Gravidade específica a 15,5/15,5 °C	0,958-0,969	0,961-0,963	0,958-0,968
Viscosidade a 25 °C **	-	U ± 1/2	-
Cor	2,2Y-0,3R (máx)§	3 (máx) @	-
Temperatura crítica da solução em etanol	abaixo de 0 °C	-	-

Fonte: MENDES (2006)

* BSS Indiano e BSS Brasileiro, conforme as especificações

** Gardner-Holdt @ Gardner.

Índice de hidroxila correspondendo ao acetílico dado.

§ Medido na célula, escala de cor de Lovibond

Da industrialização da mamona obtém-se, como produto principal, o óleo e, como subproduto, a torta, que possui, enquanto fertilizante, a capacidade de restauração de terras esgotadas (QUIRINO, 2008). De acordo com BELTRÃO (2003), o óleo de mamona torna-se propício para ser usado como matéria-prima na produção de biodiesel, sendo este óleo o melhor dentre as outras oleaginosas por ser o único óleo vegetal totalmente solúvel em alcoóis.

O biodiesel obtido a partir do óleo de mamona caracteriza-se por ter uma viscosidade sete a dez vezes maior do que os obtidos de óleos vegetais e gorduras convencionais (JEONG e PARK, 2009). Tal característica é atribuída à presença de um maior teor de hidróxi-ácido no óleo de mamona (RAMOS, 1999). Além disso, a presença de um grupo hidroxila no óleo de mamona contribui para a formação de um éster com alto poder lubrificante, sendo um excelente candidato a ser usado como aditivo para o óleo diesel (GOODRUM e Geller, 2005).

3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo, encontra-se a descrição dos materiais, equipamentos e métodos que foram empregados no desenvolvimento deste estudo.

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1. Reagentes

Para as reações de síntese de biodiesel foram empregados os seguintes reagentes:

- Óleo de mamona, fornecido pela empresa Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda., o qual apresenta as características descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Propriedades físicas do óleo de mamona

Determinação	Unidade	Resultados do lote
Viscosidade (25 °C)	cps	930-1050
Densidade (25 °C)	g/cm ³	0,962
Cor	Gardner	5
Índice de Umidade	%	0,16
Massa específica (25 °C)	g/cm ³	0,955
Índice de Refração	%	1,49
Solubilidade em álcool etílico	%	100
Índice de Hidroxila	mg KOH/1g	162

Fonte: Análise – Campestre Indústria e Comercio de Óleos Vegetais Ltda., (2009)

- Etanol, absoluto 99,5% P.A. ref. 216 da marca ECIBRA, cujas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 9.
- Hidróxido de sódio grau P.A. (ECIBRA);

- Difosfato ácido de lantânio, amostra da patente PI0600105-O sintetizado pelo grupo Phoenix de catálise e biomassas UNICAMP (UNICAMP *et al.*, 2006).
- Padrão de ricinoleato de etila, aproximadamente. 99 % marca Sigma-Aldrich
- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC (B&J Brand).

Tabela 9. Propriedades físicas do etanol

Determinação	Unidade	Resultados
Fórmula molecular	-	C ₂ H ₆ O
Massa molar	g/mol	46
Ponto normal de ebulição	°C	79
Densidade	g/cm ³	0,786
Solubilidade em água	-	Miscível
Pressão de vapor a 20 °C	kPa	5.8
Punto de fulgor	°C	13
Temperatura crítica	°C	242,98
Pressão crítica	MPa	6,38

Fonte: Ficha internacional de segurança química, ICSC: 0044.

3.1.2. Métodos analíticos

A seguir são descritos os procedimentos utilizados para caracterizar o óleo de mamona e os ésteres etílicos obtidos. As caracterizações foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Química (IQ) e da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP.

3.1.2.1. Ácidos graxos livres – Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado empregando o método AOCS Cd-3d-63 (2003), similar ao ASTM D664-06a, que está associado ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em um grama de amostra. Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia Supercrítica/IQ/UNICAMP.

A amostra foi dissolvida em álcool etílico previamente neutralizado e titulada com uma solução de hidróxido de sódio de concentração conhecida. A porcentagem de

ácidos graxos livres (AGL) foi calculada em termos de ácido oleico, de acordo com a equação (1).

$$\%AGL_{(oleico)} = \frac{mL \text{ de alcali} \cdot N_{\text{solução NaOH}} \cdot 28,2}{\text{massa (expressa em g de amostra)}} \quad (1)$$

Sabendo que,

mL de alcali : representa o volume de hidróxido de sódio utilizado

N_{solução NaOH} : corresponde a normalidade do hidróxido de sódio.

A constante 28,2 está relacionada com a massa molar do ácido oleico.

3.1.2.2. Composição de ácidos graxos

A determinação da composição em ácidos graxos do óleo de mamona utilizado neste trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)/FEQ/UNICAMP, a partir da análise de ésteres metílicos dos ácidos graxos por cromatografia gasosa, de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS, (1995). O biodiesel metílico foi preparado (segundo o método de HARTMAN e LAGO, 1973) via transesterificação de 70 mg de óleo com 0,5 mL de uma solução de metóxido de sódio (NaCH₃O) 0,5 N, 5 mL de heptano e 10 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). Os ésteres metílicos foram analisados no equipamento Agilent Technologies (Figura 8), modelo 6850 CG *System* acoplado com um detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector*, FID), coluna capilar polar BP - 225. As condições de operação do CG-FID são apresentadas na Tabela 10.

Os picos dos ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção de uma mistura padrão Supelco (*Fame Mix C14 – C22*), sendo que as áreas dos picos foram computadas e as porcentagens de ácidos graxos foram obtidas como porcentagens da área pela normalização direta (MARTINEZ, 2010).



Figura 8. Cromatógrafo Gasoso com FID Agilent Technologies 6850 CG, equipamento do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP)

Tabela 10. Condições de operação do CG-FID

Coluna	25 m x 0,32 mm x 0,25 μ m
Gás de <i>make up</i>	Hidrogênio (99,995 %)
Gás de arraste	Nitrogênio (99,999 %)
Temperatura do detector FID	300 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Split	0:1
Quantidade de amostra injetada	1 μ L
Pressão da coluna	10 psi
Programação de temperatura do forno	Temperatura inicial foi de 50 °C, a qual foi programada para atingir 180 °C numa razão de 10 °C/min e foi mantida nessa temperatura por 5 min para finalmente aquecer até 240 °C numa razão de 5 °C/min.

3.1.2.3. Composição provável em triacilgliceróis

Como pode ser observado na Figura 19, o óleo de mamona utilizado neste trabalho está constituído quase em sua totalidade por triacilgliceróis. Portanto, foi estimada a composição provável em triacilgliceróis do óleo a partir de sua composição molar em ácidos graxos e suas respectivas massas molares utilizando o programa desenvolvido por CERIANI (2011), o qual está baseado no método estatístico sugerido por FILHO *et al.* (1995). Este método estatístico se baseia nas teorias da distribuição

“casual” e “1,3-casual 2-casual”. Esta distribuição estabelece que os ácidos graxos encontram-se distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. A princípio, para se calcular a composição provável em triacilgliceróis, as frações dos isômeros “trans” devem ser somadas aos seus respectivos isômeros “cis”. Os grupos com uma composição de triacilglicerol (TAG) menor que 0,5 % podem ser ignorados (LANZA, 2008). Esta análise foi realizada no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA/FEQ/UNICAMP).

3.1.2.4. Umidade

O teor de umidade nas amostras de biodiesel e no óleo foi calculado pelo método de Karl Fischer, o qual consiste numa titulação volumétrica. Esta técnica apresenta maior sensibilidade e reprodutibilidade comparada com a titulação colorimétrica, devido à quantidade de água prevista nas amostras. Esta análise foi realizada na planta piloto do IQ/UNICAMP. A medição foi feita no equipamento Karl Fisher, da Mettler Toledo, modelo uDL31, utilizando como titulador o reagente convencional de Karl Fisher (solução de iodo, dióxido de enxofre e imidazol) em metanol anidrido P.A (Vetec).

3.1.2.5. Densidade e viscosidade

As determinações da densidade e da viscosidade do óleo e das amostras de ésteres etílicos foram realizadas no Laboratório dirigido pelo Professor Dr. Pedro Volte e no Laboratório dirigido pelo Professor Dr. Edvaldo Sabadini do IQ/UNICAMP segundo as normas ASTM D4052 e ASTM D445, respectivamente. Na Figura 9a e 9b são apresentados os equipamentos empregados, o densímetro e o viscosímetro, respectivamente.

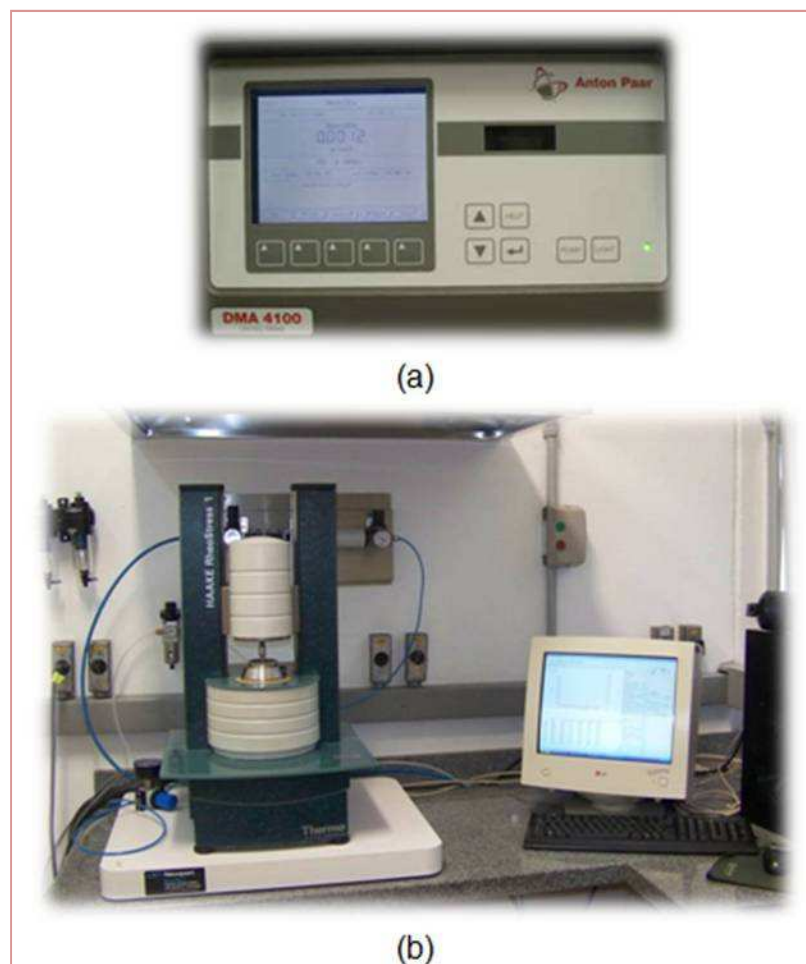


Figura 9. Equipamentos empregados para a determinação da densidade e a viscosidade. (a) Densímetro DMA 4100 marca Anton Paar (equipamento do Laboratório dirigido pelo Professor Dr. Pedro Volte IQ/UNICAMP; (b) Reômetro RheoStress 1 marca HAAKE (equipamento do Laboratório dirigido pelo Professor Dr. Edvaldo Sabadini IQ/UNICAMP).

3.1.2.6. Determinação do conteúdo de ésteres

O conteúdo de ésteres nos produtos da transesterificação foi analisado empregando a Cromatografia por Exclusão de Tamanho, de inglês *High-Performance Size Exclusion Chromatography* (HPSEC), de acordo com a metodologia SCHOENFELDER (2003), que consiste em uma técnica para análises de gliceróis (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol) que foi adaptada para análises de ésteres, uma vez que estes compostos podem ser visualizados entre os picos dos monoacilgliceróis e do glicerol. Esta análise foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).

O cromatógrafo empregado foi o VISCOTEK GPC / SEC TDA MaxTM (Figura 10) equipado com um detector triplo: índice de refração (RI), viscosimétrico e detectores de espalhamento de luz. A coleta e análise dos cromatogramas foram feitas com o software GPC/SEC. A fase móvel usada foi tetrahydrofurano (THF) grau HPLC (JT Baker) com vazão de 0,6 mL/min.

Para as análises, foram utilizadas três colunas analíticas Phenogel (Phenomenex, Torrance, CA) com tamanho de poros diferentes (100 e 50 Å), dimensão de 300 mm x 7,8 mm e embaladas com pérolas esféricas de copolímero de estireno e divinilbenzeno com tamanho médio de partículas de 5 µm.

Inicialmente, a amostra passa por uma coluna com um tamanho de poro de 100 Å, correspondente a uma faixa de massa molar de 100 – 6.000 que foi ligada em série a duas colunas com um tamanho de poro de 50 Å, correspondente a uma faixa de massa molar de 50 – 3.000. O volume de injeção da amostra foi de 20 µL e todas as análises foram realizadas a 40 °C.



Figura 10. Cromatógrafo VISCOTEK GPC / SEC TDA MaxTM, equipamento do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).

A amostra a ser injetada foi preparada por diluição de 100 mg de amostra em 10 mL de solvente (THF). Como padrões para a identificação dos triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ésteres foram utilizados o óleo de mamona e etil ricinoleato com aproximadamente 99 % de pureza (Sigma-Aldrich).

A porcentagem relativa de cada componente foi calculada usando a equação 2 e a conversão do óleo de mamona para ésteres etílicos foi definida pela equação 3, seguindo trabalhos apresentados por QUINTERO (2009), MARTINEZ (2010), FILLÈRES *et al.* (1995), e LIMA da SILVA (2006).

$$X_i = \frac{C_i}{C_{TG} + C_{DG} + C_{MG} + C_{GL} + C_{EE}} \times 100 \quad (2) \quad Y = \frac{C_{EE}}{C_{TG} + C_{DG} + C_{MG} + C_{EE}} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

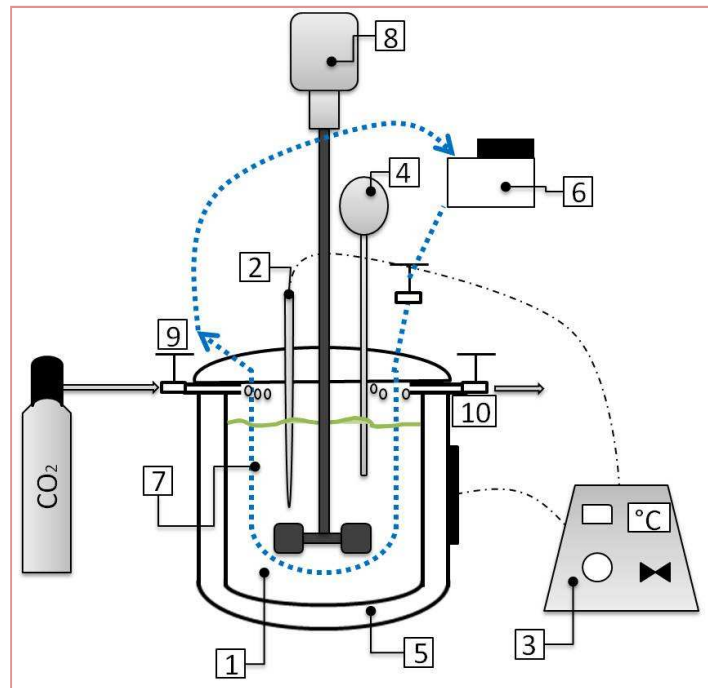
X_i : porcentagem relativa do componente i ; Y : conversão (%); C_i : concentração de cada componente na amostra; C_{TG} : concentração de triacilglicerol na amostra; C_{DG} : concentração de diacilglicerol na amostra; C_{MG} : concentração de monoacilglicerol na amostra; C_{GL} : concentração de glicerol na amostra; C_{EE} : concentração de ésteres etílicos na amostra.

3.1.3. Síntese sub e supercrítica de biodiesel

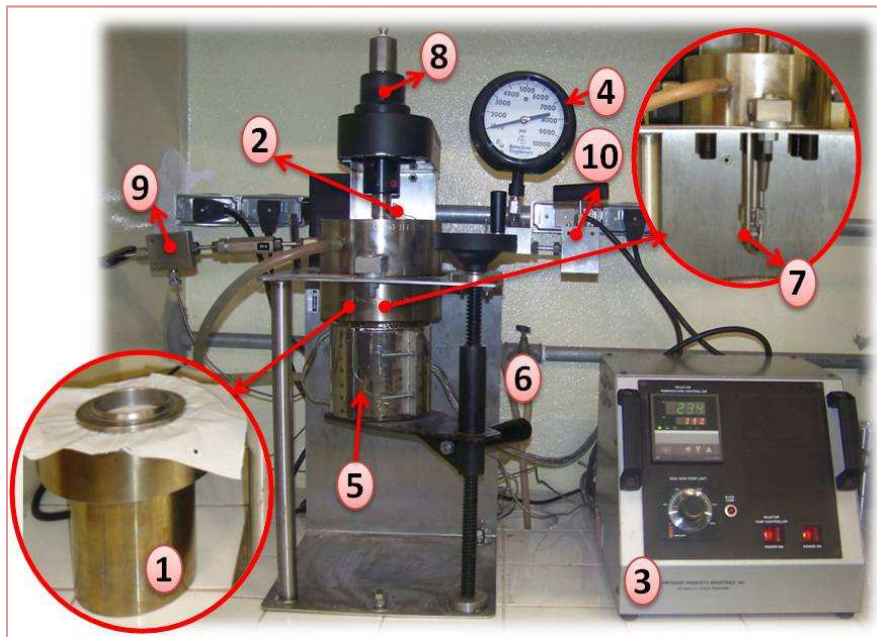
Neste trabalho foram estudados três tipos de processos para a síntese de ésteres etílicos: não catalítico, com catalisador homogêneo (NaOH) e com catalisador heterogêneo ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), usando etanol em condições sub e supercríticas, os quais são descritos a seguir.

3.1.3.1. Equipamento utilizado na síntese de biodiesel

O sistema para a produção de biodiesel utilizado neste trabalho foi o equipamento do Laboratório de Tecnologia Supercrítica (LTS/IQ/UNICAMP) que consta de um reator de aço inoxidável com capacidade de 500 mL, equipado com um agitador mecânico, dois termopares, uma resistência elétrica para aquecimento e uma serpentina de resfriamento, um manômetro e um controlador de temperatura, como mostrado nas Figuras 11a e 11b. As especificações do sistema de reação se apresentam na Tabela 11.



(a)



(b)

Figura 11. Equipamento usado neste trabalho para realizar o estudo cinético da reação de síntese de biodiesel em etanol subcrítico e supercrítico. (a) Diagrama esquemático do equipamento, (b) Equipamento do Laboratório de Tecnologia Supercrítica/IQ/UNICAMP. Sendo: (1) Reator, (2) Sensor de temperatura, (3) Controlador de temperatura, (4) Sensor de pressão, (5) Resistência de aquecimento, (6) banho de recirculação de água, (7) Serpentina de resfriamento, (8) agitador, (9) válvula de entrada de CO₂, (10) válvula de saída do CO₂.

Tabela 11. Especificações do sistema empregado no desenvolvimento deste projeto.

Marca	<i>Pressure ProductsIndustries</i>
Modelo	FC-5
Capacidade	500 mL
Diâmetro interno	0,067 m
Pressão de operação máxima	6000 psi (400 bar, 40 MPa)
Temperatura de operação máxima	350 °C
Erro na medição da temperatura	±2 °C

3.1.3.2. Transesterificação de óleo de mamona sem catalisador

O reator foi alimentado com uma quantidade determinada de óleo (sem neutralizar) e álcool, de acordo com a razão molar do ensaio. Uma vez introduzidos os reagentes, todo o sistema foi montado e o ar residual foi evacuado da célula de reação mediante purga com dióxido de carbono (CO₂). Em seguida, a temperatura foi elevada até o valor desejado da seguinte maneira: inicialmente, o controlador de temperatura foi ajustado em uma velocidade de aquecimento de 4 °C/min até atingir 3 °C abaixo da temperatura desejada e depois foi fixada uma velocidade de aquecimento de 1 °C/min até atingir a temperatura da reação. O tempo de aquecimento varia em torno de 30 a 90 minutos, dependendo da temperatura desejada. Durante o tempo de aquecimento foi considerado que a velocidade de reação é quase nula já que estudos prévios indicaram que na ausência de catalisador, a velocidade de reação é muito baixa para temperaturas inferiores a 540 K (KUSDIANA e SAKA, 2004 e MENDOÇA *et al.*, 2008).

Durante o tempo de aquecimento e de reação foi mantida uma agitação constante de 580 rpm. Além disso, foi considerada apenas a pressão endógena do sistema, ou seja, a pressão interna do sistema, devido ao aumento da temperatura. Uma vez terminado o tempo de reação, a resistência de aquecimento foi desligada e o reator foi resfriado passando água à temperatura ambiente por meio de uma serpentina interna, com a finalidade de parar a reação. O tempo de resfriamento era de 20 a 30 minutos.

Uma vez finalizada a reação, o excesso de álcool presente no produto da reação foi removido em um evaporador rotativo a 70 °C. Sem a presença de álcool, o biodiesel e a glicerina são praticamente imiscíveis, facilitando a separação entre eles, a qual foi

realizada por decantação. Não foi realizada nenhuma etapa de lavagem dos produtos, já que o processo foi realizado em ausência de catalisador. Na Figura 12 é apresentado o fluxograma deste procedimento.



Figura 12. Fluxograma do procedimento de produção da reação de transesterificação sem catalisador.

3.1.3.2.1. Planejamento experimental de transesterificação sem catalisador

A influência das variáveis de processo na transesterificação do óleo de mamona sem catalisador foi estudada por meio de um planejamento experimental fatorial completo 2^3 com três repetições no ponto central, sendo que a conversão, Y , foi selecionada como variável de resposta. Os fatores investigados foram a temperatura de reação (T), o tempo de reação (t), e a razão molar etanol:óleo de mamona (RM). A seleção dos níveis para cada variável foi baseada em trabalhos da literatura (KUSDIANA e SAKA, 2004; LIMA da SILVA, 2006; VARMA e MADRAS, 2007; VALLE

et al., 2010). Na Tabela 12 são apresentados os valores das variáveis reais com seus respectivos níveis codificados utilizados neste planejamento.

Tabela 12. Faixa das variáveis estudadas no planejamento da transesterificação sem catalisador

Níveis	Variáveis independentes		
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão molar etanol:óleo de mamona
-1	230	10	16:1
0	290	25	28:1
1	350	40	40:1

3.1.3.3. Transesterificação de óleo de mamona usando catalisador homogêneo

Neste caso, foi realizado o mesmo procedimento utilizado na transesterificação sem catalisador descrito no item 3.1.3.2, com a diferença que neste caso foi usado hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador homogêneo, o qual foi preparado por diluição no etanol antes de ser adicionado na célula de reação.

Após a reação, o excesso de etanol foi removido por evaporação rotativa a vácuo, seguida de uma etapa de decantação e separação dos produtos. Na Figura 13 é apresentado o fluxograma do procedimento de produção de ésteres etílicos via transesterificação, usando catalisador homogêneo. Assim como anteriormente não foi realizada nenhuma etapa de lavagem dos produtos já que a quantidade de catalisador utilizada foi pequena comparada com o processo convencional.



Figura 13. Fluxograma do procedimento da reação de transesterificação usando catalisador homogêneo (NaOH).

3.1.3.3.1. Planejamento experimental de transesterificação usando catalisador homogêneo

Na transesterificação usando NaOH como catalisador, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 com três pontos centrais. A temperatura de reação (T), o tempo de reação (t), a razão molar etanol:óleo de mamona (RM), e a concentração de catalisador (C), foram selecionados como variáveis independentes e a conversão (Y), foi definida como variável dependente. A escolha dos níveis para cada variável foi baseada em trabalhos da literatura (KUSDIANA e SAKA 2001; LIMA da SILVA, 2006; LIMA da SILVA *et al.*, 2009 e VARMA e MADRAS, 2007).

Para a definição da faixa de concentração de catalisador foi determinante o fato que ao empregar uma quantidade de catalisador de 1 % m/m nos ensaios preliminares o produto da reação a 300 °C tornou-se gel, como apresentado na Figura 14. Como a finalidade do processo estudado é visar à diminuição do uso do catalisador devido ao

uso de temperaturas elevadas, foi definido um intervalo de concentração de catalisador de 0,01 % a 0,1 % m/m.



Figura 14. Formação de gel na transesterificação feita com 1 % de catalisador (NaOH). Razão molar etanol:óleo de mamona 16:1, temperatura de 200 °C e tempo de reação de 40 minutos.

Na Tabela 13 são apresentados os valores reais das variáveis utilizados neste planejamento com os respectivos níveis codificados.

Tabela 13. Faixa das variáveis estudadas neste planejamento para a transesterificação usando catalisador homogêneo.

Níveis	Variáveis independentes			
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão molar Etanol:óleo de mamona	Concentração de Catalisador (%m/m)
-1	200	10	16:1	0,01
0	250	25	28:1	0,055
1	300	40	40:1	0,1

Para a análise dos resultados dos planejamentos realizados, foi usado o software Statistica 7.0, além da metodologia de superfície de resposta (RSM, *Response surface methodology*), visando definir as melhores condições das variáveis de processo estudadas que permitam uma maior conversão.

3.1.3.4. Transesterificação de óleo de mamona usando catalisador heterogêneo

Para o desenvolvimento deste processo, foi realizado o mesmo procedimento usado na transesterificação não catalítica, com a diferença do uso do catalisador heterogêneo difosfato ácido de lantânio ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), o qual foi adicionado à célula de reação junto com o óleo e o etanol.

Uma vez finalizada a reação, o produto formado foi filtrado a vácuo e o excesso de álcool presente foi removido em um evaporador rotativo a 70 °C. Em seguida, foi realizada a decantação até que a glicerina formada se separasse dos ésteres formados e, finalmente, estes foram isolados, lembrando que não foi realizada a lavagem dos produtos da reação. Na Figura 15 é apresentado o fluxograma deste procedimento.

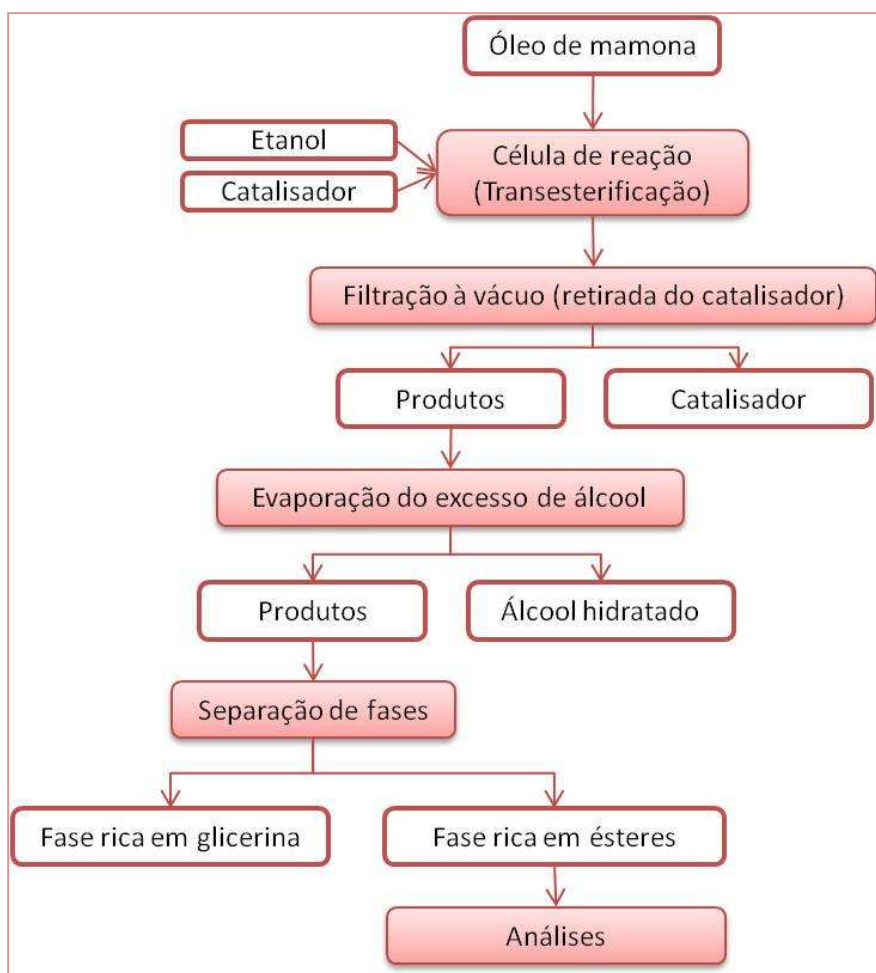


Figura 15. Fluxograma do procedimento da transesterificação usando um catalisador heterogêneo.

Devido à quantidade restrita de catalisador cedida pelo grupo Phoenix de catálise e biomassas da UNICAMP (UNICAMP *et al.*, 2006) foram realizados testes empregando o catalisador heterogêneo difosfato ácido de lantânio ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) a partir das condições experimentais ótimas encontradas nos processos não catalítico e usando catalisador homogêneo.

Realizou-se o monitoramento do tempo reacional a cada minuto durante os primeiros cinco minutos e depois a cada 10 minutos. O tempo inicial da reação foi considerado quando o reator atingiu a temperatura desejada.

A concentração de catalisador empregada foi definida a partir das condições ótimas reportadas no trabalho de MARCINIUK (2007), no qual foram obtidas conversões inferiores de 90 % quando o catalisador foi adicionado com concentrações de 1 a 2,5 % em massa do óleo vegetal. Quando o teor do catalisador foi aumentado para 5 %, às conversões em ésteres obtidas foram superiores a 95 %.

Devido ao processo estudado neste trabalho buscar a diminuição do uso do catalisador devido ao uso de temperaturas elevadas, foi definido um intervalo de concentração de catalisador de 1 % a 3 % m/m.

Na Tabela 14 encontram-se os valores das variáveis de operação empregadas nos testes.

Tabela 14. Valores das variáveis de operação transesterificação com catalisador heterogêneo.

Teste	Variável	Valor variável
1	Temperatura (°C)	300
	Tempo de reação (min)	60
	Razão molar (etanol:óleo)	40:1
	Concentração de catalisador (%m/m)	1
2	Temperatura (°C)	300
	Tempo de reação (min)	60
	Razão molar (etanol:óleo)	40:1
	Concentração de catalisador (%m/m)	2
3	Temperatura (°C)	300
	Tempo de reação (min)	60
	Razão molar (etanol:óleo)	40:1
	Concentração de catalisador (%m/m)	3

3.1.4. Estudo cinético das reações de transesterificação

O seguinte estudo foi feito com o intuito de calcular os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação envolvida em cada um dos processos estudados neste trabalho. Para isso foi adaptado um sistema de coleta de amostras, para o qual foi necessário substituir a válvula de saída do CO₂ (Figura 10) por uma válvula micrométrica acoplada em uma tubulação de 1/16 polegadas que comunica a parte interna e externa do reator, como apresentado na Figura 16.

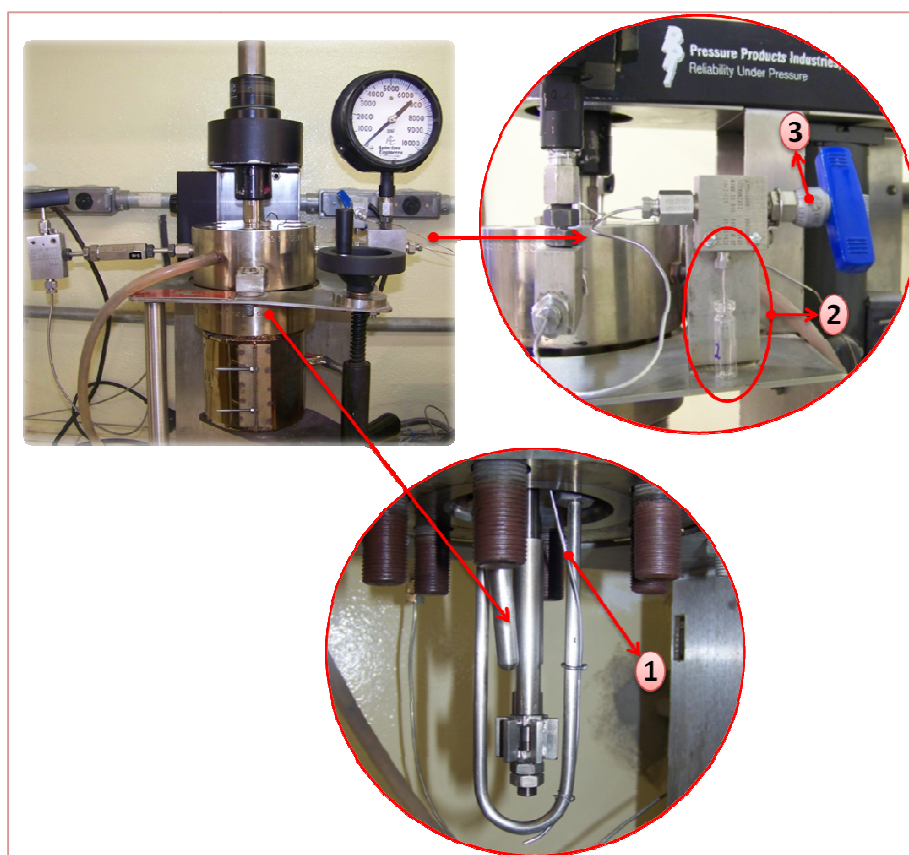


Figura 16. Sistema de coleta de amostras. (1) Tubulação, (2) Ponto de coleta, (3) Válvula micrométrica. Equipamento do Laboratório de Tecnologia Supercrítica/IQ/UNICAMP.

Como já foi mencionado anteriormente, a ordem de reação e a taxa de coeficiente de reação podem ser obtidas diretamente a partir da determinação dos coeficientes angular e linear de um gráfico logarítmico da taxa de reação em função do logaritmo da concentração de óleo (KUSDIANA e SAKA, 2001). Segundo resultados

publicados por VARMA e MADRAS (2007), a ordem da reação é quase unitária para as reações de óleo mamona com etanol ou metanol supercrítico. Quando utilizado o álcool em grande excesso, a ordem de reação em relação a este reagente pode ser considerada de ordem zero.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos, realizaram-se ensaios nas condições ótimas obtidas, além de reações em três níveis de temperatura diferentes, os quais foram monitorados durante o tempo reacional em vários intervalos, sendo que o tempo de reação foi considerado iniciado apenas quando o reator atingia a temperatura desejada. Na Tabela 15 são apresentados os intervalos de tempo de coleta de amostra e condições de reação segundo o processo.

Tabela 15. Intervalos de tempo de coleta de amostra e condições de reação segundo o processo.

Processo não catalítico		Processo com catalisador homogêneo		Processo com catalisador heterogêneo	
Razão molar (etanol:óleo) = 40:1 Tempo de reação = 10 min		Razão molar (etanol:óleo) = 40:1 Tempo de reação = 40 min Catalisador = 0,1 % (m/m)		Razão molar (etanol:óleo) = 40:1 Tempo de reação = 60 min Catalisador = 3 % (m/m)	
Temperatura (°C)	Tempo de coleta de amostra (min)	Temperatura (°C)	Tempo de coleta de amostra (min)	Temperatura (°C)	Tempo de coleta de amostra (min)
250 300 350	0	200 250 300	0	200 250 300	0
	1		1		1
	2		2		2
	3		3		3
	4		4		4
	5		5		5
	10		10		10
	-		15		15
	-		20		20
	-		30		30
-	40	40			
-	-	-	50		
-	-	-	60		

A análise da composição de cada amostra foi realizada utilizando HPSEC, sendo determinados os perfis de concentração do triacilgliceróis versus tempo. A partir dos resultados obtidos foram encontradas as constantes da taxa de reação além da ordem da cinética. Na Figura 17 é apresentado o fluxograma do procedimento realizado para cada um dos processos para avaliação da cinética envolvida.

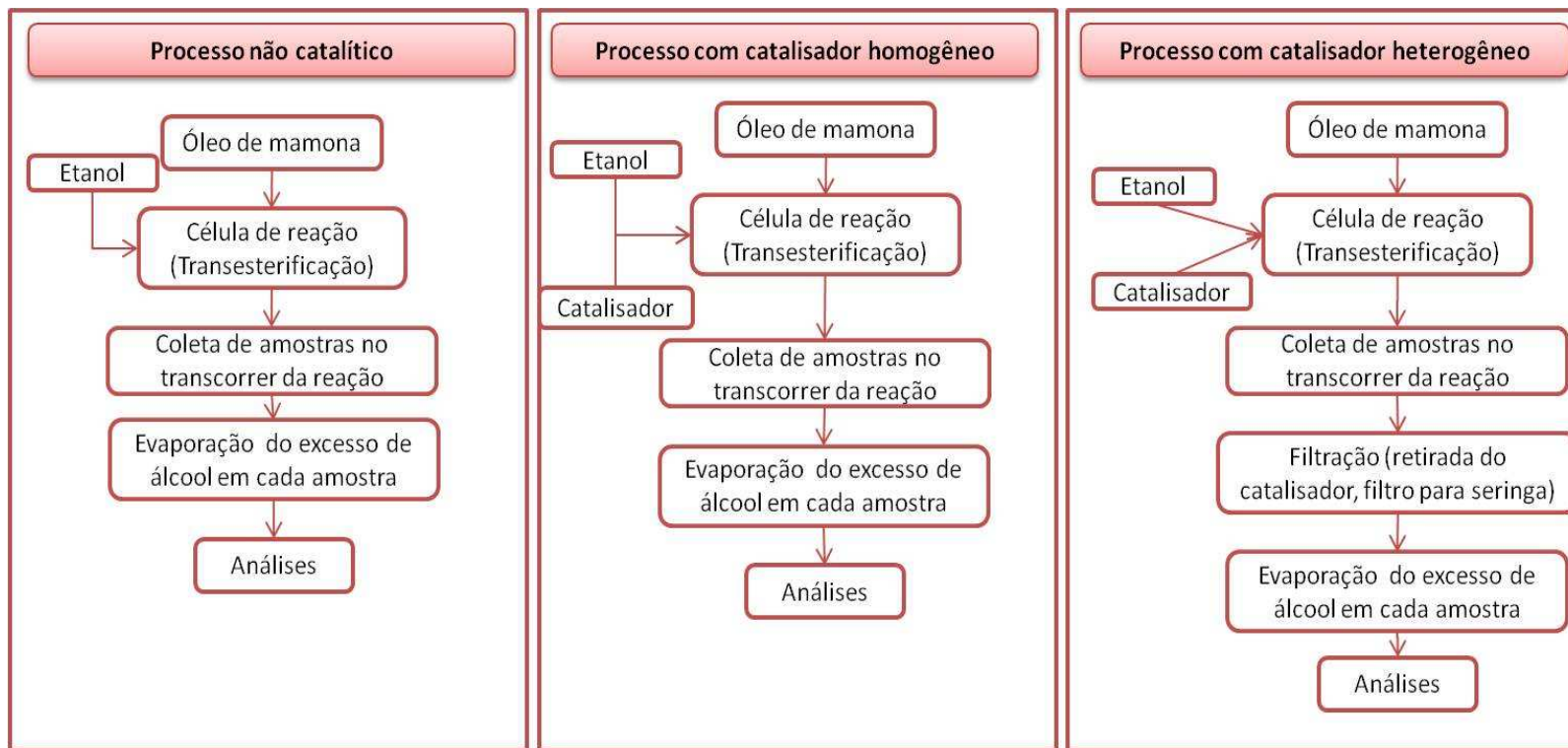


Figura 17. Fluxogramas dos procedimentos realizados em cada processo para avaliação da cinética envolvida

3.2. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

As simulações dos processos estudados neste trabalho foram feitas com o objetivo de verificar o desempenho dos três processos estudados nas condições experimentais ótimas determinadas para cada um deles. Para a realização das simulações foi usado o simulador comercial ASPEN Plus versão 7.1.

As condições de funcionamento das unidades e os componentes químicos (exceto o catalisador heterogêneo) foram selecionados com base nos dados experimentais obtidos no presente trabalho. Foram realizadas três simulações em processo contínuo usando um reator CSTR, no caso do processo não catalítico e no processo usando catalisador homogêneo; e no caso do processo usando catalisador heterogêneo foi usado um reator de leito fixo representado por um reator estequiométrico (WEST *et. al*, 2007), eliminando a etapa de remoção de catalisador, visando à reutilização do catalisador e a obtenção de produtos com alto grau de pureza (MARCINIUK, 2007).

Dentre os compostos envolvidos nos processos de produção de biodiesel estudados se encontram o etanol, o óleo de mamona, o biodiesel de mamona e o glicerol. Como o óleo de mamona e o biodiesel derivado deste óleo são misturas de triacilgliceróis e ésteres respectivamente, para a representação no simulador foram selecionados dos compostos envolvidos nos processos, aqueles triacilgliceróis que estão presentes em maior fração molar, segundo procedimento descrito no item 3.1.2.3. A partir dos resultados apresentados na Tabela 18, o óleo de mamona foi representado como sendo composto por: 1,2-diricinoleil,3-linoleoil glicerol (TRI-RRL), 1,2-diricinoleil,3-oleoil glicerol (TRI-RRO) e triricinoleina (TRI-RRR); e o biodiesel de mamona foi representado pelo Linoleato de etila (LIN-ET), Oleato de etila (OLE-ET) e Ricinoleato de etila (RIC-ET).

Como estes compostos não se encontram na base de dados do simulador comercial Aspen, foi necessária a definição de propriedades termodinâmicas e físico-químicas de cada um deles. Estes dados foram obtidos do banco de dados para os componentes envolvidos na produção de biodiesel a partir de várias oleaginosas entre

elas a mamona, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do laboratório LOPCA/FEQ/UNICAMP para este simulador (CARVALHO, 2011).

Além disso, devido à presença de compostos polares, tais como o etanol e glicerol nos processos, foi selecionado para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida o modelo termodinâmico NRTL e os parâmetros de interação que não se encontravam na base de dados foram calculados usando o método UNIFAC, já que estes dois modelos apresentaram capacidade preditiva quando comparados os resultados simulados com os obtidos experimentalmente nos trabalhos feitos por SANTANDER (2010) e CARVALHO (2011).

A partir dos resultados fornecidos pelas simulações foi determinada a porcentagem de conversão de cada processo (Y , %), definida pela Equação 4:

$$Y = \frac{\text{massa de óleo inicial} - \text{massa de óleo final}}{\text{masse de óleo inicial}} \times 100 \quad (4)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

Os resultados da caracterização do óleo de mamona são apresentados na Tabela 16, na qual pode ser observado que o óleo de mamona utilizado neste estudo apresenta uma acidez de 1,41 %, que é maior do que a recomendada para obter altas conversões nos processos catalíticos. Segundo LIMA da SILVA (2006) e ERTEKIN (1996) a alta conversão utilizando catalisadores alcalinos é possível desde que a matéria-prima utilizada na transesterificação possua quantidade de ácidos graxos livres inferior a 0,5 % (equivalente à acidez menor que 1 mg de KOH/g). A utilização de óleos vegetais com alta acidez provoca diminuição da atividade do catalisador por saponificação. Segundo o estudo realizado por DORADO *et al.*, (2002) quanto maior a acidez do óleo, menor será a eficiência da conversão. Tanto o excesso, bem como quantidade insuficiente de catalisador podem causar a produção de sabão.

Tabela 16. Resultados de caracterização do óleo de mamona utilizado como matéria-prima

Determinação	Unidade	Resultados
Índice de acidez	mg KOH/g	2,81
Ácidos graxos livres	%	1,41
Umidade	% água	0,22
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	245,81
Densidade (20 °C)	G/cm ³	0,96

No entanto, neste trabalho não foi realizada a etapa de neutralização do óleo, já que a reação nas condições sub e supercríticas não é sensível a presença de água e/ou do conteúdo de ácidos graxos livres presente na matéria-prima (KUSDIANA e SAKA, 2004). Este fato faz com que o processo seja interessante, permitindo eliminar as etapas de pré-tratamento da matéria-prima empregadas nos processos

convencionais catalíticos de produção. Os valores de umidade, viscosidade e densidade se encontram-se dentro dos valores referenciados pelas normas AOCS.

4.1.1. Composição de ácidos graxos

Na Figura 18 é apresentado o cromatograma obtido por CG para o óleo de mamona empregado neste trabalho e a composição em ácidos graxos se encontra na Tabela 17.

O conteúdo de ácidos graxos obtidos neste trabalho encontra-se na faixa reportada em outros estudos (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007; LIMA da SILVA, 2006; MARTINEZ, 2010; MENEGHETTI *et al.*, 2006). O teor de ácido ricinoléico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco freqüente em outros óleos vegetais, está presente na faixa de 84 % a 91 % encontrada na literatura (MENEGHETTI *et al.*, 2006).

Na Tabela 18 é apresentada a composição provável em triacilgliceróis do óleo de mamona, estimada a partir da composição molar em ácidos graxos deste óleo (Tabela 17) e suas respectivas massas molares como descrito no item 3.1.2.2.

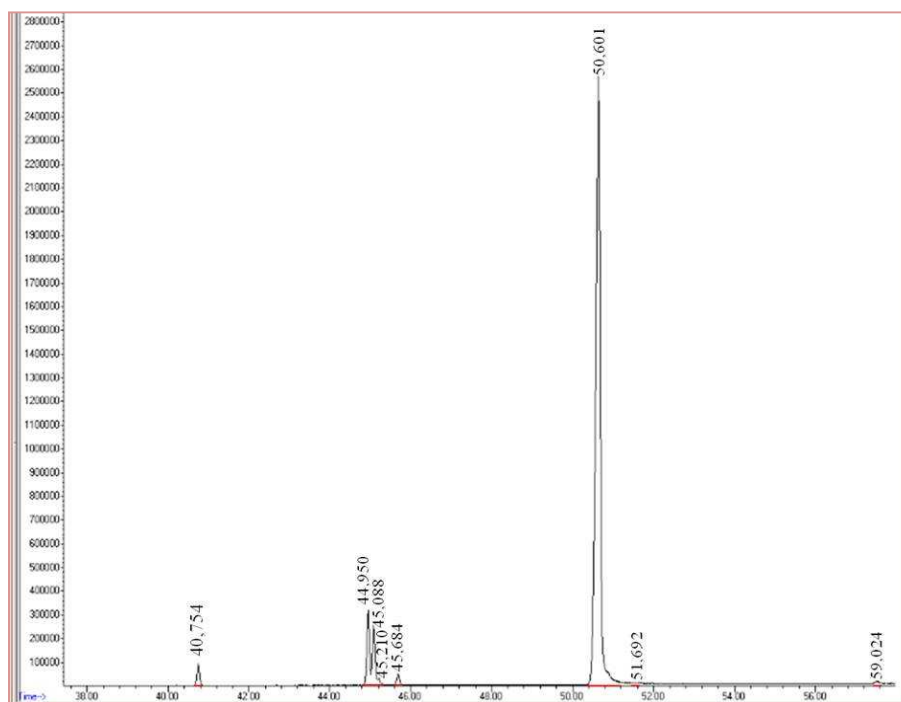


Figura 18. Cromatograma (GC) do óleo de mamona.

Tabela 17. Composição de ácidos graxos do óleo de mamona

Acido graxo	Estrutura (Cx:y)	Massa molar (g/mol)	Composição (%)	Tempo de retenção (min)
Acido palmítico	16:0	256,430	1,802	40,754
Acido esteárico	18:0	284,490	0,915	45,694
Acido dihidroxiestearico	18:0-2-OH	316,500	0,512	45,210
Acido Oléico	18:1	282,470	5,425	45,088
Acido linoléico	18:2	280,450	6,111	44,950
Acido linolênico	18:3	278,440	0,163	59,024
Acido behênico	22:0	340,590	0,121	51,692
Acido ricinoléico	18:1-OH	298,460	84,952	50,601

Sendo: Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações

Tabela 18. Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de mamona.

Principal TAG	Grupo x:y-(OH) _z	\bar{M} (g/mol)	Fração molar (%)
RiRiP	52:2-(OH) ₂	803,300	4,525
PORi	52:2-OH	831,354	0,607
RiCRiCS	54:2-(OH) ₂	831,354	2,071
RiRiRi	54:3-(OH) ₃	801,284	62,379
OORi	54:3-OH	857,391	1,131
RiRiO	54:3-(OH) ₂	829,348	12,455
RiRiLi	54:4-(OH) ₂	827,322	13,875
LiRiO	54:4-OH	855,386	1,856
LiLiRi	54:5-OH	853,360	1,100

Sendo: x = número de carbonos; y = número de duplas ligações; z: número de (OH) no TAG. P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, O = ác. oléico, Li = ác. linoléico, Ri = ác. ricinoléico

Os resultados apresentados nas Tabelas 17 e 18 estão de acordo com dados reportados na literatura (CALVACANTE *et al.*, 2010; LIMA da SILVA, 2006 e MARTINEZ, 2010).

4.2. SÍNTESE DE BIODIESEL

4.2.1. Transesterificação não catalítica e usando catalisador homogêneo

Os componentes do produto da reação foram identificados nos cromatogramas de GPC por comparação do tempo de retenção obtido para os padrões utilizados. A

ordem em que estas substâncias são detectadas foi: triacilgliceróis, diacilgliceróis, ésteres etílicos, e glicerol. As Figuras 19, 20 e 21 correspondem aos cromatogramas obtidos para o óleo de mamona puro, amostra da reação de transesterificação do óleo de mamona e o padrão ricinoleato de etila, respectivamente.

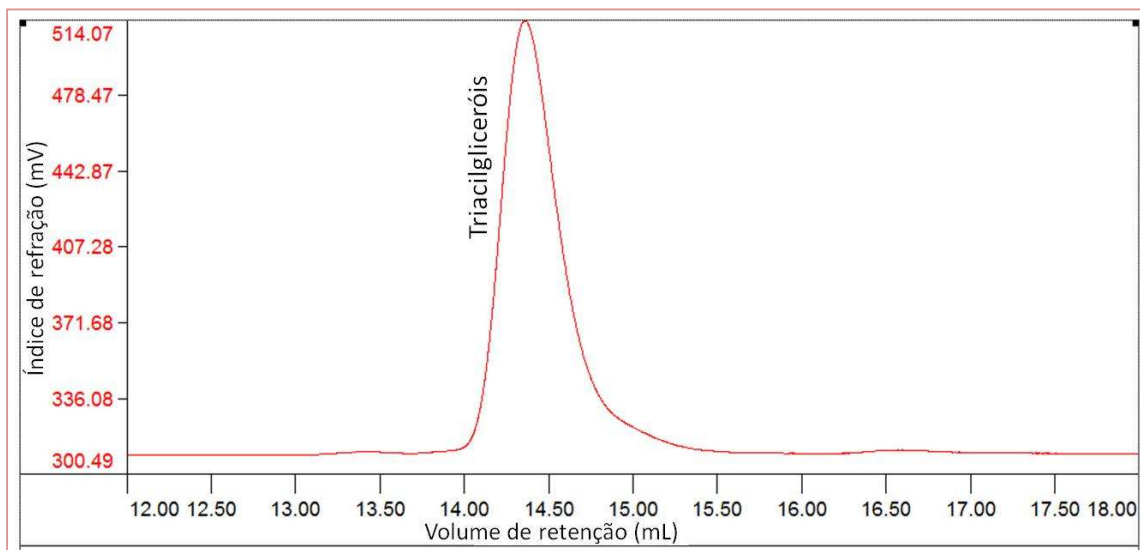


Figura 19. Cromatograma (GPC) do óleo de mamona.

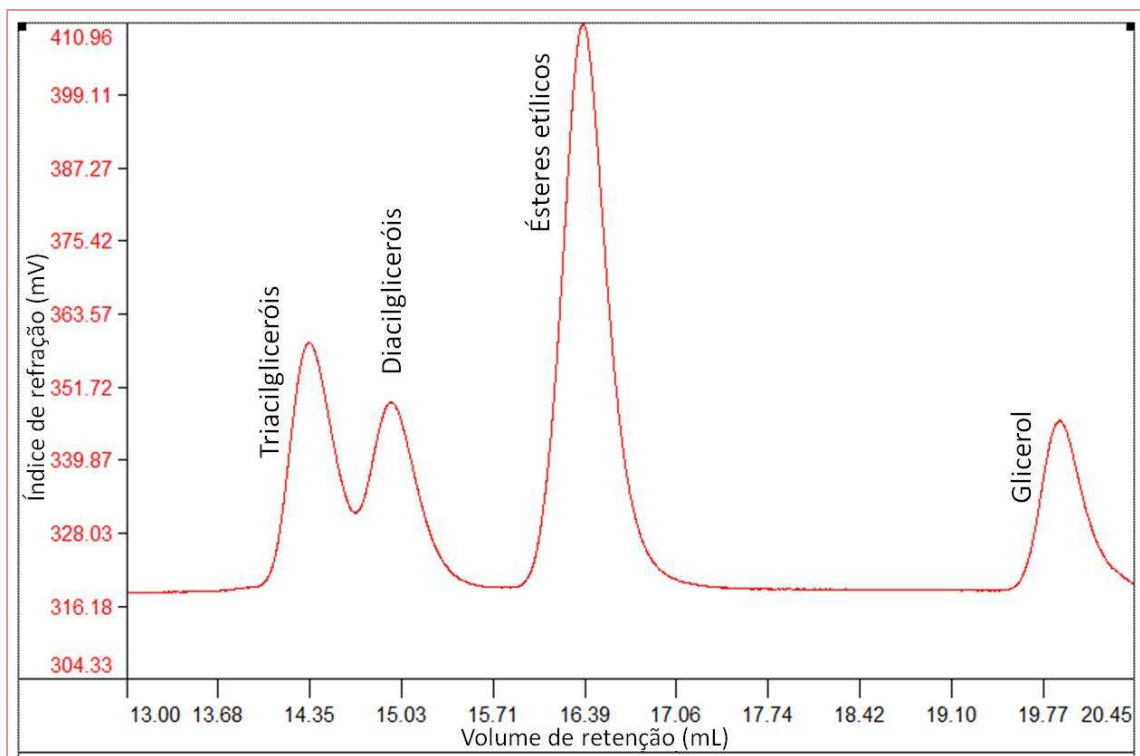


Figura 20. Cromatograma (GPC) amostra da reação de transesterificação do óleo de mamona

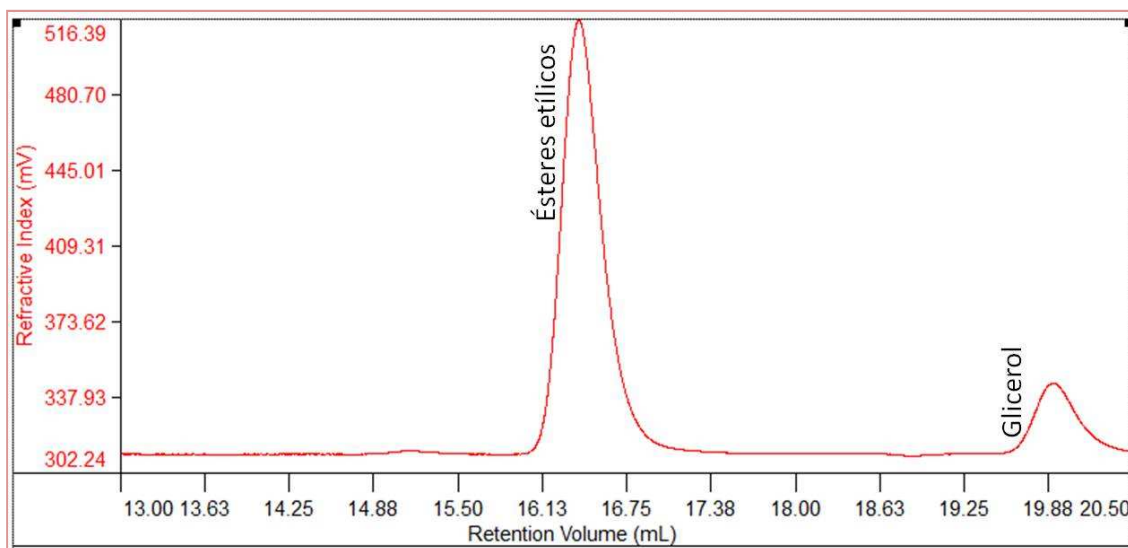


Figura 21. Cromatograma (GPC) do padrão de biodiesel

O conjunto de colunas usadas (combinação de coluna Phenogel com poros de 100 Å e duas colunas Phenogel com poros de 50 Å) mostrou uma boa separação e reprodutibilidade, o que permitiu o adequado controle e avaliação dos resultados. O maior inconveniente encontrado esteve relacionado com a separação de todas as substâncias presentes nos produtos da reação de transesterificação, já que as colunas não tinham um empacotamento com distribuição de tamanho de poros estreita, logo os tempos de retenção muito próximos são detectados juntos em um único pico, concordando com o trabalho de ARZAMENDI *et al.* (2006). Como pode ser observado na Figura 19, o óleo de mamona empregado está constituído quase que em sua totalidade por triacilgliceróis.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos planejamentos experimentais feitos para os processos de transesterificação sem catalisador e usando catalisador homogêneo, além dos testes feitos com o catalisador heterogêneo.

4.2.2. Influência das variáveis de processo na transesterificação sem catalisador e usando catalisador homogêneo

A análise da influência das variáveis investigadas no processo não catalítico (T, t e RM) e no processo usando catalisador homogêneo (T, t, RM e C) foi realizada a partir do desenvolvimento de um planejamento fatorial completo 2^3 com três repetições no ponto central e um planejamento fatorial completo 2^4 com três repetições no ponto central, respectivamente. A variável de resposta (conversão, Y) foi quantificada de acordo com o procedimento descrito no item 3.1.2.6.

A matriz de planejamento das condições estudadas para os dois processos podem ser visualizadas nas Tabelas 19 e 20, nas quais encontram-se os valores das variáveis independentes, para os níveis -1 e +1, e as respostas das variáveis dependentes para todos os ensaios. Todos os ensaios foram realizados aleatoriamente.

Tabela 19. Matriz de planejamento experimental completo 2^3 ; processo não catalítico.

Ensaio No.	Valores reais			Valores codificados			Pressão (MPa)	Y (%)
	T (°C)	t (min)	RM	X _T	X _t	X _{RM}		
1	230	10	16:1	-1	-1	-1	4,13	3,56
2	350	10	16:1	+1	-1	-1	6,89	36,85
3	230	40	16:1	-1	+1	-1	4,13	7,17
4	350	40	16:1	+1	+1	-1	6,75	28,68
5	230	10	40:1	-1	-1	+1	5,17	4,27
6	350	10	40:1	+1	-1	+1	14,5	56,17
7	230	40	40:1	-1	+1	+1	5,51	4,82
8	350	40	40:1	+1	+1	+1	14,48	52,04
9	290	25	28:1	0	0	0	7,93	26,76
10	290	25	28:1	0	0	0	8,96	27,30
11	290	25	28:1	0	0	0	7,93	27,22

Sendo: -1 nível inferior, +1 nível superior e 0 ponto central

Tabela 20. Matriz de planejamento experimental completo 2^4 ; processo usando catalisador homogêneo.

Ensaio No.	Valores reais				Valores codificados				Pressão (MPa)	Y (%)
	T (°C)	t (min)	RM	C (%m/m)	X _T	X _t	X _{RM}	X _C		
1	200	10	16:1	0,01	-1	-1	-1	-1	3,45	4,15
2	300	10	16:1	0,01	+1	-1	-1	-1	5,17	70,13
3	200	40	16:1	0,01	-1	+1	-1	-1	3,45	6,21
4	300	40	16:1	0,01	+1	+1	-1	-1	5,59	77,60
5	200	10	40:1	0,01	-1	-1	+1	-1	3,45	3,46
6	300	10	40:1	0,01	+1	-1	+1	-1	10,34	63,14
7	200	40	40:1	0,01	-1	+1	+1	-1	3,45	4,60
8	300	40	40:1	0,01	+1	+1	+1	-1	11,03	84,90
9	200	10	16:1	0,1	-1	-1	-1	+1	2,83	35,47
10	300	10	16:1	0,1	+1	-1	-1	+1	4,83	82,57
11	200	40	16:1	0,1	-1	+1	-1	+1	3,10	68,32
12	300	40	16:1	0,1	+1	+1	-1	+1	4,97	84,02
13	200	10	40:1	0,1	-1	-1	+1	+1	3,45	35,75
14	300	10	40:1	0,1	+1	-1	+1	+1	9,52	98,94
15	200	40	40:1	0,1	-1	+1	+1	+1	3,45	46,05
16	300	40	40:1	0,1	+1	+1	+1	+1	9,66	89,02
17	250	25	28:1	0,06	0	0	0	0	5,52	61,19
18	250	25	28:1	0,06	0	0	0	0	5,59	61,04
19	250	25	28:1	0,06	0	0	0	0	5,52	59,74

Sendo: -1 nível inferior, +1 nível superior e 0 ponto central

Dos resultados reportados nas Tabelas 19 e 20, pode ser observado que os resultados dos pontos centrais (sem catalisador nos ensaios 9, 10 e 11 da Tabela 19 e com catalisador homogêneo nos ensaios 17, 18 e 19 da Tabela 20, representados por (0) nos valores codificados) apresentam uma pequena variação e, portanto, os resultados têm uma boa reprodutibilidade estatística (BARROS *et al.*, 2003).

Nas Tabelas 21 e 22 são apresentados os efeitos lineares das variáveis com nível de confiança de 95 % obtidos para cada planejamento. Os valores da coluna de probabilidade (p) maiores que $p = 0,05$ não foram considerados como estatisticamente significativos, como é o caso da interação tempo - razão molar para a transesterificação sem catalisador, e o efeito da razão molar e as interações tempo – concentração de catalisador e razão molar – concentração de catalisador no caso da reação com catalisador homogêneo.

Cabe ressaltar que não existem dados reportados na literatura da reação de transesterificação com NaOH nas condições estudadas.

Tabela 21. Efeitos lineares das variáveis sobre a conversão na transesterificação sem catalisador

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p	- 95 % Limite de CNF	+ 95 % Limite de CNF
Média*	24,985	0,088	284,344	< 0,0001	24,607	25,364
(1)Temperatura*	38,480	0,206	186,729	< 0,0001	37,593	39,367
(2)Tempo*	-2,035	0,206	-9,875	0,010	-2,921	-1,148
(3)Razão molar*	10,260	0,206	49,788	0,0004	9,373	11,147
(1)x(2)*	-4,115	0,206	-19,969	0,002	-5,002	-3,228
(1)x(3)*	11,080	0,206	53,767	0,0003	10,193	11,967
(2)x(3)	0,245	0,206	1,189	0,357	-0,642	1,132
(1)x(2)x(3)*	1,775	0,206	8,613	0,013	0,888	2,662

* Variáveis estatisticamente significativas para nível de confiança 95 %

Dos resultados obtidos para a reação não catalítica (Tabela 21), observou-se que houve um aumento na conversão de 38,48 % quando a temperatura passou do nível -1 (230 °C) para o nível +1 (350 °C); assim como o aumento na razão molar etanol:óleo de mamona do nível -1 (16:1) para o nível +1 (40:1) correspondeu a um aumento na conversão em éster de 10,26 %. Além disso, as interações entre as variáveis temperatura - razão molar e temperatura - tempo - razão molar foram significativas e contribuíram com um aumento na conversão. A interação temperatura - tempo da reação foi significativa, mas contribuiu com uma diminuição da conversão.

Os resultados obtidos neste caso para o efeito da razão molar, estão de acordo com trabalho os resultados de VARMA e MADRAS (2007) onde a máxima conversão (acima de 95 %) para o óleo de mamona é atingida usando razões molares em torno de 40:1 e para o óleo de colza a maior conversão (95 %) foi atingida com uma razão molar 42:1 (KUSDIANA e SAKA, 2001). O aumento da conversão ao aumentar a razão molar ocorre porque ao usar um excesso de álcool na reação de transesterificação desloca-se o equilíbrio da reação para os produtos. Além disso, segundo KUSDIANA e SAKA (2001) uma razão molar álcool:óleo em torno de 45:1 é necessária para atingir uma

conversão alta quando o óleo contém uma elevada quantidade de ácidos graxos livres, como foi o caso neste trabalho.

Tabela 22. Efeitos lineares das variáveis sobre a conversão na transesterificação usando catalisador homogêneo.

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p	-95% Limite de CNF	+95% Limite de CNF
Média*	54,544	0,183	298,160	< 0,0001	53,757	55,331
(1) Temperatura*	55,793	0,399	139,938	< 0,0001	54,077	57,508
(2) Tempo*	8,385	0,399	21,031	0,002	6,670	10,100
(3) Razão molar	-0,323	0,399	-0,809	0,504	-2,038	1,393
(4) Concentração de catalisador*	28,248	0,399	70,850	0,0002	26,532	29,963
(1)x(2)*	-3,203	0,399	-8,032	0,015	-4,918	-1,487
(1)x(3)*	5,750	0,399	14,422	0,005	4,035	7,465
(1)x(4)*	-13,545	0,399	-33,973	0,001	-15,260	-11,830
(2)x(3)*	-2,573	0,399	-6,452	0,023	-4,288	-0,857
(2)x(4)	0,278	0,399	0,696	0,558	-1,438	1,993
(3)x(4)	0,175	0,399	0,439	0,704	-1,54	1,890
(1)x(2)x(3)*	3,295	0,399	8,264	0,014	1,580	5,010
(1)x(2)x(4)*	-9,710	0,399	-24,354	0,002	-11,425	-7,995
(1)x(3)x(4)*	5,098	0,399	12,785	0,006	3,382	6,813
(2)x(3)x(4)*	-5,915	0,399	-14,836	0,0045	-7,630	-4,200

* Variáveis estatisticamente significativas para nível de confiança 95 %

No caso da transesterificação com NaOH como catalisador (Tabela 22), observou-se que quando as variáveis temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação passaram do nível -1 para o nível +1, houve um aumento na conversão de 55,79 %, 28,25 % e 8,38 %, respectivamente. Além disso, as interações entre as variáveis: temperatura - razão molar, temperatura – tempo de reação - razão molar e temperatura – razão molar – concentração de catalisador foram significativas e contribuíram com um aumento na conversão em éster. Entretanto, as interações: temperatura – tempo da reação, temperatura – concentração de catalisador, tempo – razão molar, temperatura – tempo – concentração de catalisador e tempo – razão molar

– concentração de catalisador foram significativas, mas contribuíram com uma diminuição da conversão.

Além disso, observou-se que a razão molar não foi estatisticamente significativa neste planejamento possivelmente devido à necessidade de menores razões molares para a reação catalisada por NaOH, como demonstrado em diversos artigos presentes na literatura (KUSDIANA e SAKA, 2001; LIMA da SILVA, 2006 e LIMA da SILVA *et al.*, 2009). No presente trabalho a menor razão molar usada (16:1) é maior do que as empregadas na literatura para pressão atmosférica.

No gráfico de pareto gerado para cada um dos planejamentos (Figuras 22 e 23) é possível uma melhor visualização da influência das variáveis na reação, aquelas que influenciam o processo se encontram à direita da linha pontilhada. Nestas figuras fica evidente que o efeito da temperatura é predominante nos dois casos estudados, concordando com os resultados obtidos em outros trabalhos (KUSDIANA e SAKA, 2001; LIMA da SILVA, 2006; LIMA da SILVA *et al.*, 2009; QUINTERO, 2009; VALLE *et al.*, 2010; VARMA e MADRAS, 2007).

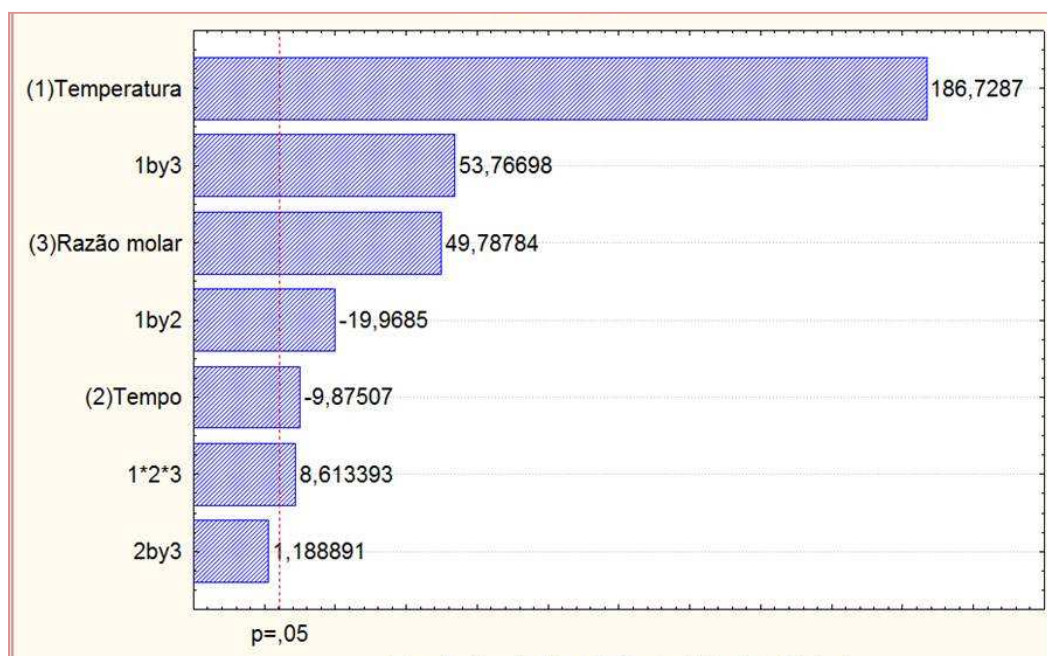


Figura 22. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis sobre a conversão em ésteres, transesterificação sem catalisador

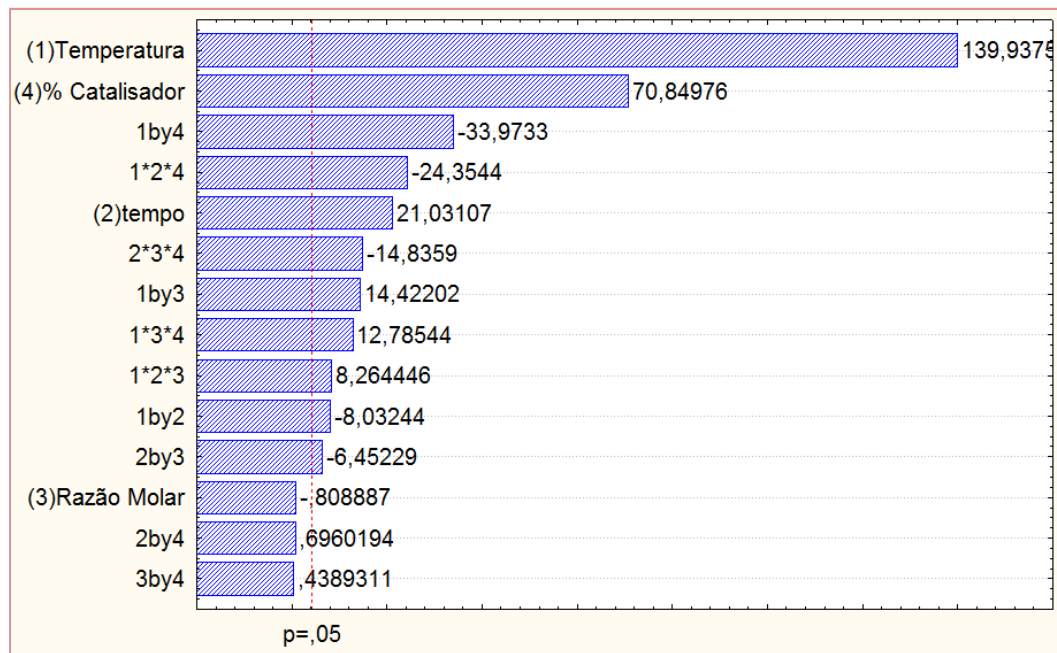


Figura 23. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis sobre a conversão, transesterificação com catalisador homogêneo

4.2.2.1. Validação dos resultados dos planejamentos experimentais completos (lineares)

No programa Statistica v7.0 foram calculados os coeficientes de regressão para os dois planejamentos, obtendo-se um modelo linear para cada um. A validação destes modelos foi feita por meio da análise de variância, ANOVA. Para a determinação dos coeficientes das regressões, foram ignorados os efeitos não significativos com nível de confiança de 95 %, assim, no caso da reação não catalítica, foi ignorado o efeito da interação tempo-razão molar e no caso da reação com catalisador homogêneo foram ignorados os efeitos da razão molar e as interações tempo – concentração de catalisador e razão molar – concentração de catalisador. Os resultados das variáveis com efeitos significativos são apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23. Coeficientes de regressão dos efeitos principais das variáveis sobre a conversão, transesterificação sem catalisador.

Fator	Coeficientes da regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95% Limite de CNF	+95% Limite de CNF
Média	24,985	0,088	284,344	< 0,0001	24,607	25,363
(1)Temperatura	19,240	0,103	186,729	< 0,0001	18,797	19,683
(2)Tempo	-1,018	0,103	-9,875	0,0100	-1,461	-0,574
(3)Razão molar	5,130	0,103	49,788	0,0004	4,687	5,573
(1)x(2)	-2,058	0,103	-19,969	0,0020	-2,501	-1,614
(1)x(3)	5,540	0,103	53,767	0,0003	5,097	5,983
(1)x(2)x(3)	0,888	0,103	8,613	0,0130	0,444	1,331

Tabela 24. Coeficientes de regressão dos efeitos principais das variáveis sobre a conversão, transesterificação usando catalisador homogêneo.

Fator	Coeficientes da regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95% Limite de CNF	+95% Limite de CNF
Media	54,544	0,183	298,160	< 0,0001	53,757	55,331
(1) Temperatura	27,896	0,199	139,938	< 0,0001	27,039	28,754
(2) Tempo	4,193	0,199	21,031	0,0020	3,335	5,050
(4) Concentração de catalisador	14,124	0,199	70,850	0,0002	13,266	14,981
(1)x(2)	-1,601	0,199	-8,032	0,0150	-2,459	-0,744
(1)x(3)	2,875	0,199	14,422	0,0050	2,0173	3,733
(1)x(4)	-6,773	0,199	-33,973	0,0010	-7,630	-5,915
(2)x(3)	-1,286	0,199	-6,452	0,0232	-2,14397	-0,429
(1)x(2)x(3)	1,648	0,199	8,264	0,0143	0,78978	2,505
(1)x(2)x(4)	-4,855	0,199	-24,354	0,0017	-5,71272	-3,997
(1)x(3)x(4)	2,549	0,199	12,785	0,0061	1,69103	3,406
(2)x(3)x(4)	-2,958	0,199	-14,836	0,0045	-3,81522	-2,100

Os modelos estatísticos codificados que predizem a conversão (Y) na faixa estudada, em função das variáveis que influenciam na reação são os seguintes:

- Transesterificação sem catalisador (equação 5):

$$Y_{(\%) } = 24,985 + 19,240 \cdot X_T - 1,018 \cdot X_t + 5,130 \cdot X_{RM} - 2,058 \cdot X_T \cdot X_t + 5,540 \cdot X_T \cdot X_{RM} + 0,888 \cdot X_T \cdot X_t \cdot X_{RM} \quad (5)$$

- Transesterificação com catalisador homogêneo (equação 6):

$$Y_{(\%) } = 54,544 + 27,896 \cdot X_T + 4,193 \cdot X_t + 14,124 \cdot X_C - 1,601 \cdot X_T \cdot X_t + 2,875 \cdot X_T \cdot X_{RM} - 6,773 \cdot X_T \cdot X_C - 1,286 \cdot X_t \cdot X_{RM} + 1,648 \cdot X_T \cdot X_t \cdot X_{RM} - 4,855 \cdot X_T \cdot X_t \cdot X_C + 2,549 \cdot X_t \cdot X_{RM} \cdot X_C - 2,958 \cdot X_t \cdot X_{RM} \cdot X_C \quad (6)$$

Sendo, T: temperatura de reação, t: tempo de reação, RM: razão molar álcool etílico: óleo de mamona, C: concentração de catalisador (todas são variáveis codificadas).

As tabelas ANOVA obtidas para validação dos modelos estatísticos são apresentadas nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25. Tabela ANOVA para avaliação do modelo, transesterificação sem catalisador.

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{\text{Regressão}}}{MQ_{\text{Resíduos}}}$	F_{tabelado}
Regressão	3465,939	6	577,657		
Resíduos	18,618	4	4,655	124,108	6,163
Falta de ajuste	18,448	2	9,224		
Erro puro	0,1700	2	0,085		
Total	3484,557	10			
Fração de variação explicada:		0,994	Fração máxima de variação explicável:		0,999

Tabela 26. Tabela ANOVA para valiação do modelo, transesterificação usando catalisador homogêneo.

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{\text{Regressão}}}{MQ_{\text{Resíduos}}}$	F_{tabelado}
Regressão	17522,195	11	1592,927		
Resíduos	136,274	7	19,468	81,824	3,603
Falta de ajuste	135,002	5	27,000		
Erro puro	1,272	2	0,636		
Total	17658,469	18			
Fração de variação explicada:		0,992	Fração máxima de variação explicável:		0,999

Dos resultados para a avaliação dos modelos, nota-se que o valor $F_{\text{calculado}}$ tanto do processo não catalítico como do processo usando catalisador homogêneo são muito maiores do que os valores F_{tabelado} (obtido da tabela de pontos de porcentagem de distribuição RODRIGUES e IEMMA, 2005), indicando que os modelos de 1ª ordem obtidos são estatisticamente significativos e preditivos para estes processos nas faixas estudadas. A variação explicada pelos modelos (sem catalisador: $R^2 = 99,47\%$ e usando catalisador homogêneo $R^2 = 99,2\%$) e o coeficiente de correlação (sem catalisador de $R = 0,99$ e usando catalisador homogêneo de $R = 0,99$) dos mesmos apresentaram valores ótimos, o que confirma que estes modelos são adequados para representar os processos nas faixas estudadas.

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as curvas de valores observados em função dos valores preditos pelo modelo, nas quais é possível confirmar o exposto anteriormente.

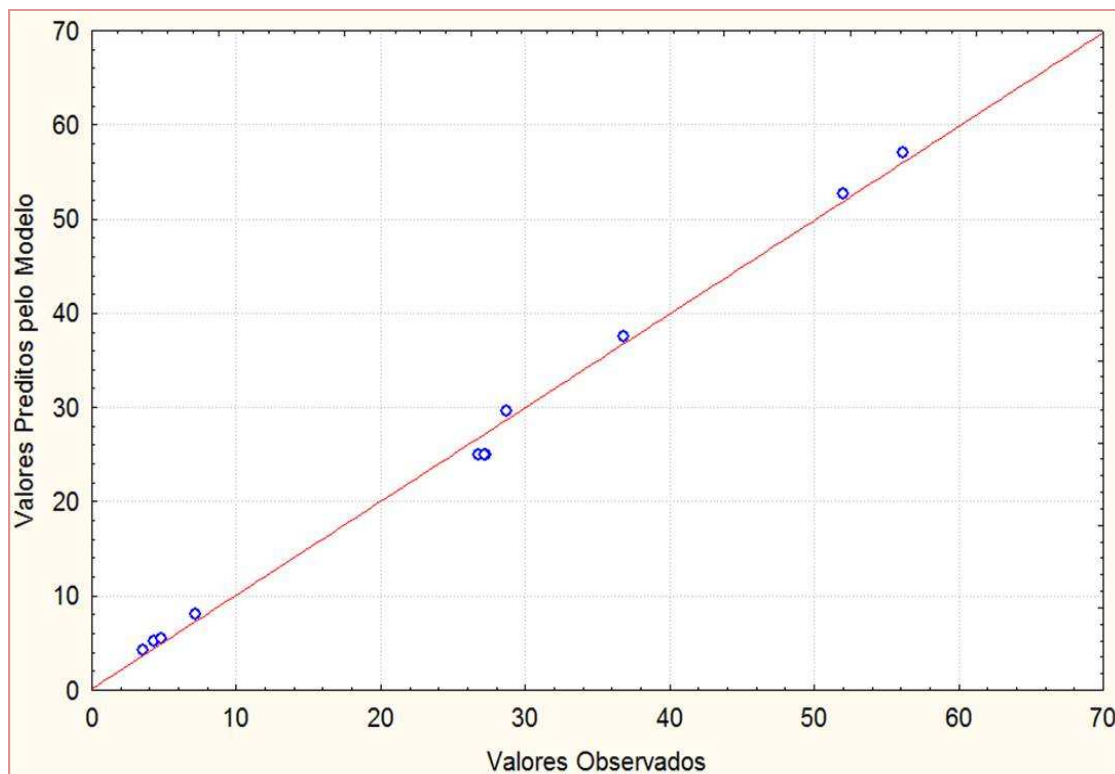


Figura 24. Gráfico de resultados observados experimentalmente vs os preditos pelo modelo estatístico para a transesterificação sem catalisador

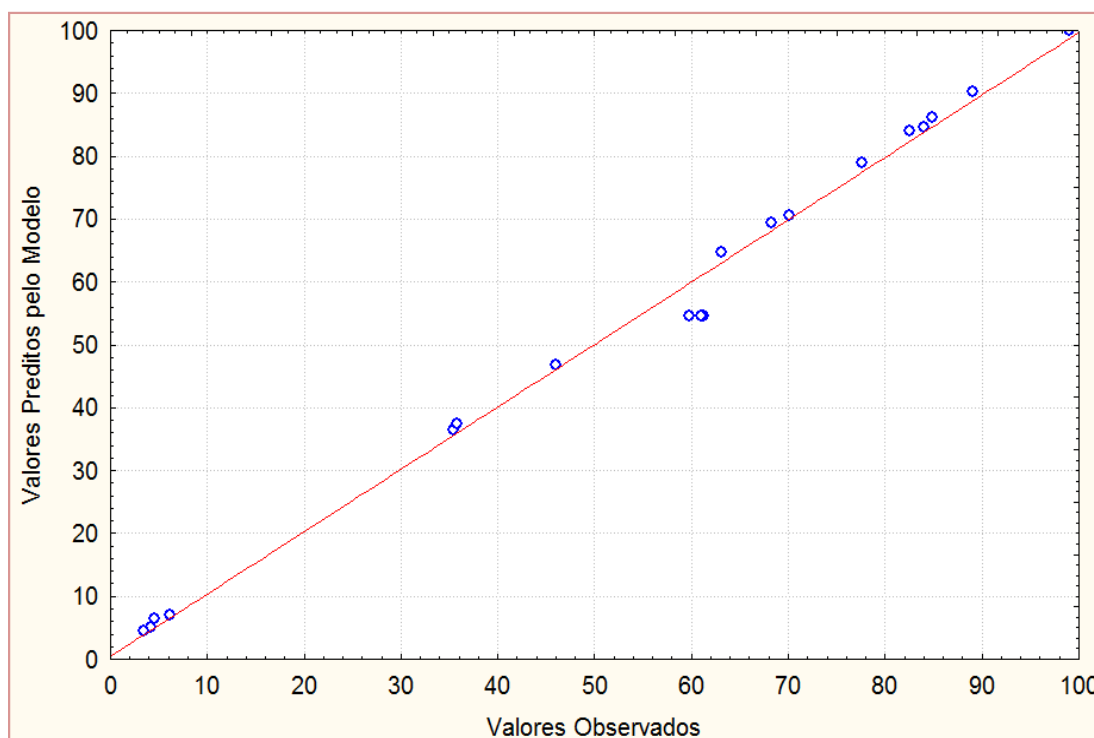


Figura 25. Gráfico de resultados observados experimentalmente vs os preditos pelo modelo estatístico para a transesterificação com catalisador homogêneo

4.2.2.2. Metodologia de superfície de resposta

- **Transesterificação sem catalisador**

As superfícies de resposta geradas a partir do modelo obtido para este caso são apresentadas na Figura 26. A partir das quais foram definidas as melhores condições de temperatura, tempo de reação e razão molar álcool:óleo de mamona com as quais foi atingida uma maior conversão.

Em estas superfícies de resposta observou-se a influência predominante da temperatura sobre a conversão na faixa de tempo estudada, assim, um aumento nesta variável e na razão molar provoca um aumento na conversão. Além disso, nota-se, que apesar do ponto máximo de conversão de éster estar localizado em uma extremidade da superfície obtida para o tempo -1 (10 min) correspondente à temperatura de 350 °C e razão molar etanol:óleo 40:1, não foi feita a etapa de deslocamento dos dados, já que para um tempo de reação de 40 minutos nestas mesmas condições de temperatura e

razão molar notou-se a degradação dos produtos (Figura 26b), estando de acordo com dados apresentados por VARMA e MADRAS (2007). Além disso, as especificações do equipamento não permitiram o aumento da temperatura.

Assim, as condições ótimas deste planejamento foram: temperatura de 350 °C, tempo de reação de 10 min e razão molar álcool:óleo 40:1 com a qual obteve-se uma conversão de 56,17 %.

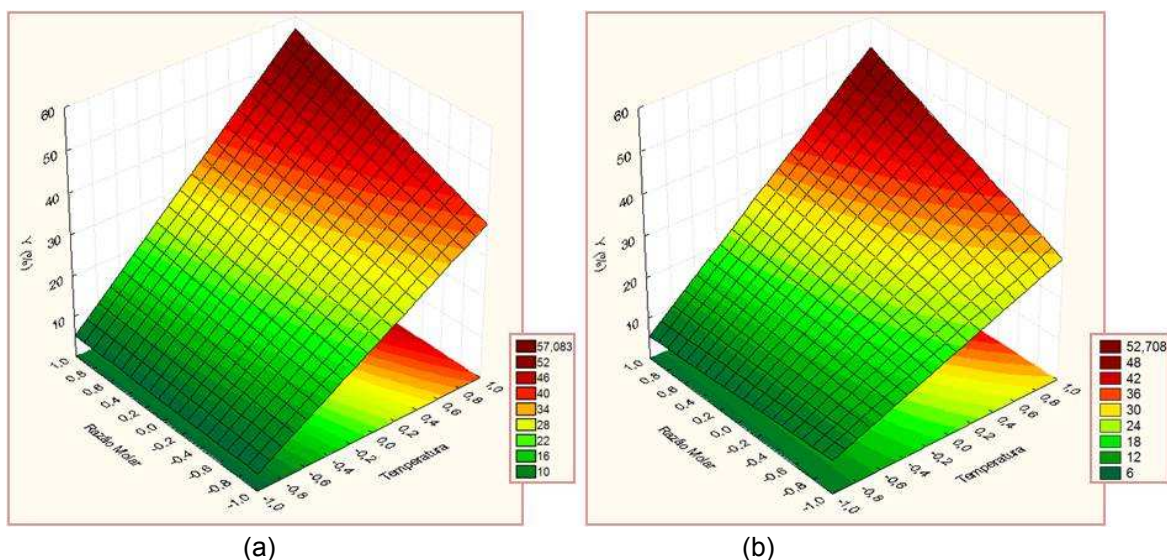


Figura 26. Superfícies de resposta para a conversão em função da temperatura e razão molar; (a) tempo = -1 e (b) tempo = +1

Na Figura 27, é apresentado o resultado da reação realizada nas condições ótimas para 10 min de reação (a) e para a realizada nas mesmas condições de temperatura e razão molar etanol:óleo, mas com um tempo de reação de 40 minutos (b).

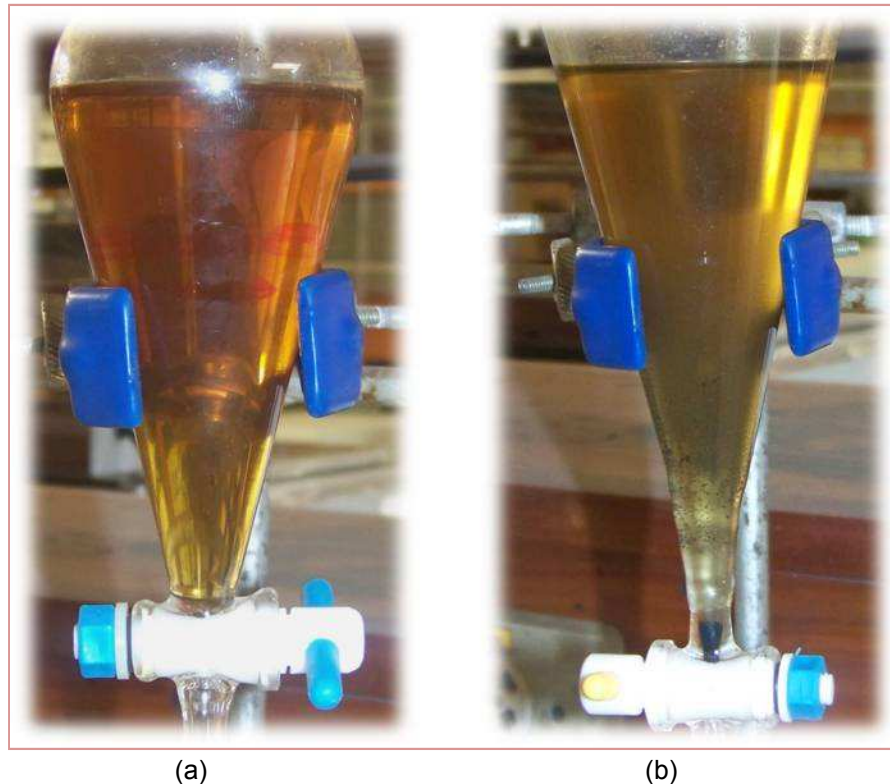


Figura 27. Produto da reação de transesterificação não catalítica. (a) Temperatura 350 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 e tempo de reação 10 min. (b) Temperatura 350 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 e tempo de reação 40 min.

A conversão obtida no caso de transesterificação na ausência de catalisador é baixa (56,17 % numa pressão de 14,5 MPa) comparada com dados reportados por VARMA e MADRAS (2007) na mesma condição de temperatura para o óleo de mamona, nos quais é atingida uma conversão de 95 % a 20 MPa de pressão, o qual pode estar relacionado com a pressão do sistema já que segundo HE et al. (2007), para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja em metanol supercrítico, esta variável influencia a conversão. Nesse estudo foi observado um aumento na conversão de 56,1 % para 81,7 % quando a pressão é aumentada de 8,7 MPa para 15,5 MPa. Além disso, WARABI *et al.* (2004) ressaltaram que para a temperatura de 300 °C, o efeito da pressão não resulta em um aumento significativo na conversão quando a pressão de reação foi maior que 20 MPa. Outra possível causa da diferença dos dados obtidos pode estar relacionada com as especificações do equipamento e as propriedades físicas do óleo de mamona empregado por VARMA e MADRAS (2007).

- **Transesterificação usando catalisador homogêneo (NaOH)**

Os valores das variáveis de reação para o processo de transesterificação usando catalisador homogêneo foram determinados a partir das superfícies de resposta geradas com o modelo obtido para esta reação (Figura 28).

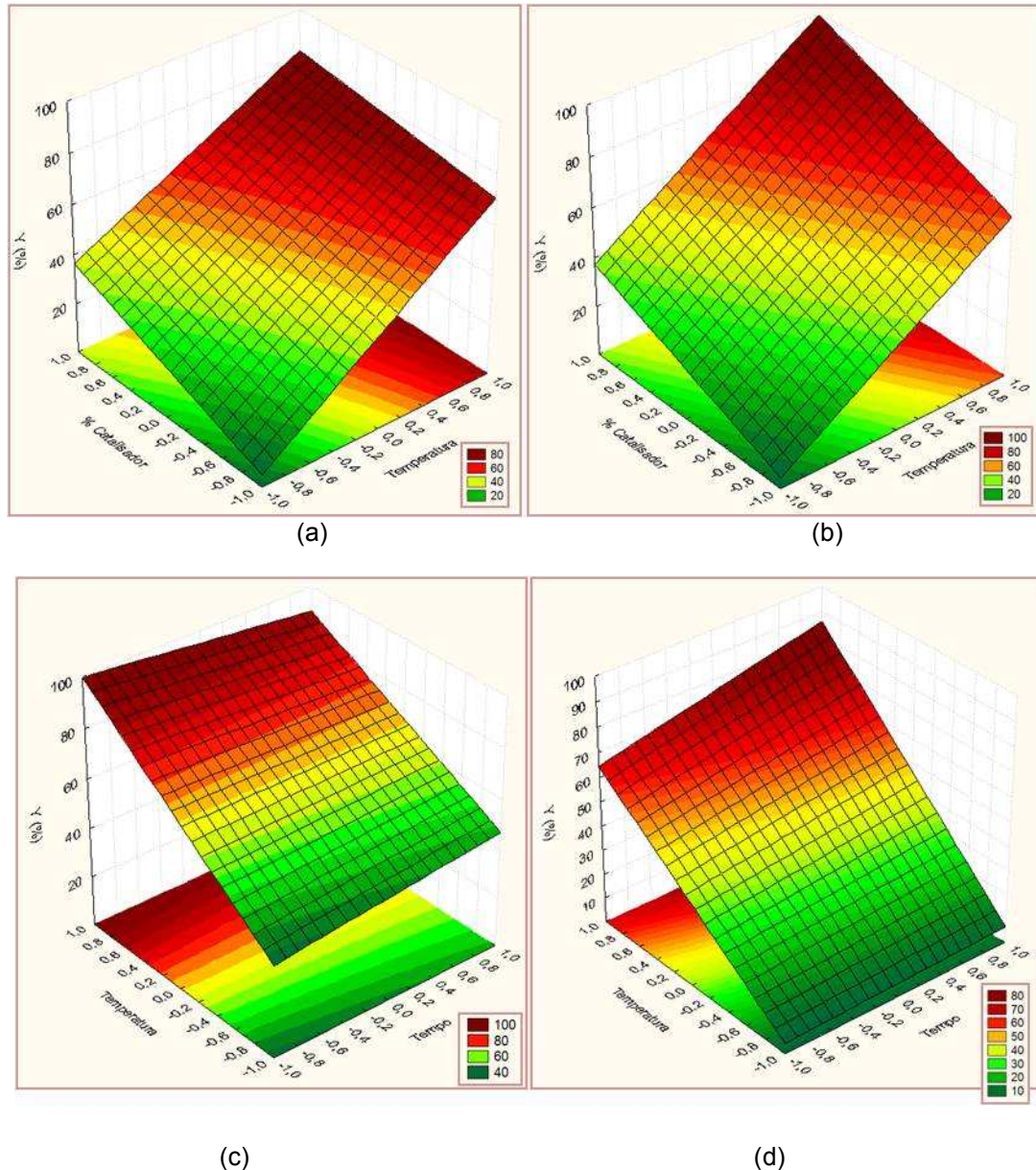


Figura 28. Superfícies de resposta para a conversão: em função da temperatura e concentração de catalisador: (a) $t = -1$ $RM = -1$; (b) $t = -1$ $RM = +1$; (c) $t = +1$ $RM = -1$; (d) $t = +1$ $RM = +1$; e em função da temperatura e tempo de reação: (a) $RM = +1$ $C = +1$; (b) $RM = +1$ $C = -1$

Na Figura 28 pode ser observada a influência predominante da temperatura na conversão como no caso do planejamento anterior. Comparando estas superfícies de resposta observou-se que um aumento de temperatura e concentração de catalisador gera um aumento na conversão. Além disso, na Figura 28c observou-se a diminuição da conversão ao aumentar o tempo de reação na temperatura no nível superior +1 (300 °C), devido a degradação dos produtos da reação. Nota-se que quando é usada a concentração de catalisador no nível inferior -1 (0,01% m/m) foi obtida uma conversão menor do que a obtida usando uma concentração de catalisador maior (Figuras 28a e 28b), como era esperado já que nos processos convencionais de produção de biodiesel catalítico usando NaOH como catalisador, o comportamento é similar. Assim, confirmou-se que a maior conversão foi atingida quando foi usada a razão molar no nível superior +1 (40:1).

Nota-se que o ponto máximo de conversão se encontra em uma extremidade das superfícies de resposta (Figuras 28b e 28c), entretanto não foi realizado o deslocamento dos dados, já que para um tempo de reação de 40 minutos nestas mesmas condições de temperatura, concentração de catalisador e razão molar houve degradação dos produtos.

De acordo com esses resultados os valores das variáveis da condição ótima foram: temperatura de 300 °C, tempo de reação 10 minutos, razão molar etanol:óleo 40:1 e concentração de catalisador 0,1 % m/m, com os quais foi atingida uma conversão de 98,9 %.

Cabe ressaltar que a quantidade do catalisador NaOH adicionada (0,1 % m/m) é muito menor do que a quantidade necessária para neutralizar o óleo de mamona (2 % m/m). Além disto, pode ser considerado que o sistema é pouco sensível à presença de água e/ou conteúdo de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, concordando como o exposto por outros autores (KUSDIANA e SAKA, 2004).

Os produtos da reação usando NaOH como catalisador nas condições ótimas de temperatura, razão molar e concentração de catalisador para os tempos de reação de 10 e 40 minutos, são apresentados na Figura 29, na qual é possível observar que a separação do glicerol foi melhor na reação realizada em 10 minutos, sendo que a

reação conduzida por 40 minutos apresentou precipitação de partículas pretas que podem estar relacionadas com a degradação dos produtos.

As conversões obtidas neste planejamento são similares às obtidas a baixas temperaturas de reação, mas usando porcentagens de catalisador (NaOH) na faixa de 1 - 1,3 % m/m, tempo de reação de 30 – 60 minutos, além de uma previa neutralização do óleo de mamona (LIMA da SILVA, 2006; LIMA da SILVA *et al.*, 2009; QUINTERO, 2009).

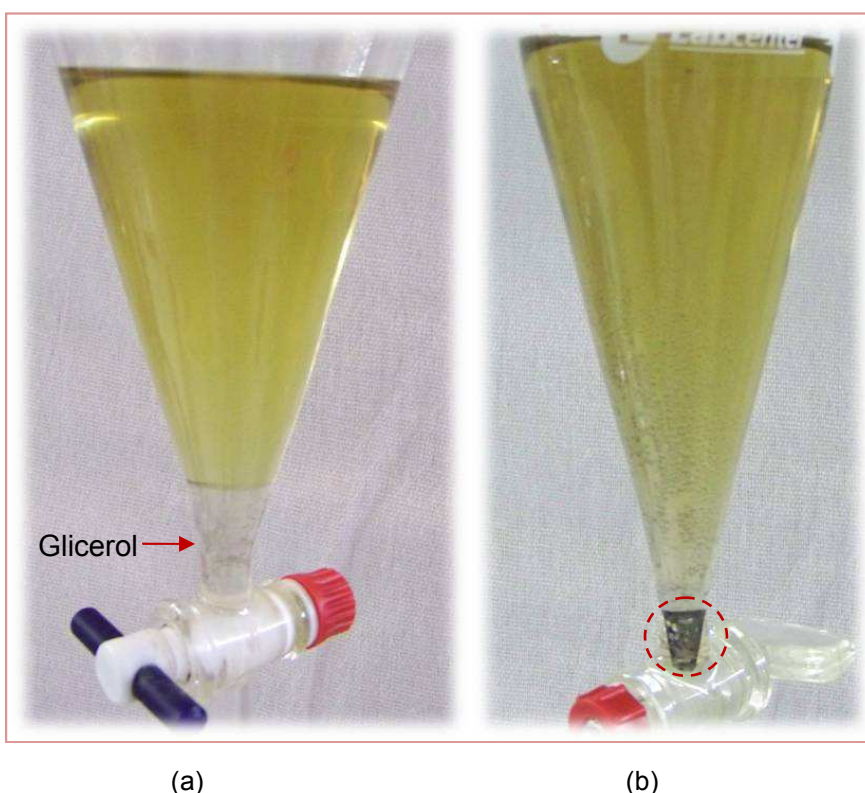


Figura 29. Produto reação de transesterificação com catalisador homogêneo (NaOH). (a) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 concentração de catalisador 0,1 % m/m e tempo de reação 10 min. (b) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1, concentração de catalisador 0,1 % m/m e tempo de reação 40 min.

4.2.3. Transesterificação usando catalisador heterogêneo

Neste caso, as condições de operação foram definidas a partir das condições experimentais de temperatura e razão molar ótimas, encontradas para os processos não catalítico e usando catalisador homogêneo ($T = 300\text{ °C}$, $RM = 40:1$).

Nos resultados obtidos por Marciniuck (2007) para processo de produção de biodiesel a partir de óleo de soja usando o difosfato ácido de lantânio a 175 °C, observou-se que a adição de pressão ao processo não apresentou nenhuma vantagem sobre a conversão, já que ao usar pressão adicional de nitrogênio de 65 bar, obteve-se uma conversão de 88 %, e ao realizar-se a reação sem adicionar pressão ao reator, a conversão foi de 90 %. Portanto, nas reações de transesterificação estudadas no presente trabalho foi considerada apenas a pressão endógena (pressão interna formada com o aumento de temperatura). Realizou-se o monitoramento do tempo reacional a cada minuto durante os primeiros cinco minutos e após cada 10 minutos, sendo que o tempo de reação foi considerado iniciado apenas quando o reator atingia a temperatura desejada. A variável de resposta (conversão, Y) foi quantificada de acordo com o procedimento descrito no item 3.1.2.6.

Na Tabela 27, são reportados os valores da concentração de catalisador empregadas nas reações, assim como a pressão do sistema e conversão obtida para cada um deles.

Tabela 27. Conversão obtida na transesterificação com catalisador heterogêneo.

Teste	Concentração de catalisador (%m/m)	Pressão (MPa)	Tempo de reação (min)	Y (%)
1	1	12,41	60	89,33
2	2	13,79	40	91,05
		13,79	60	88,90
3	3	15,17	20	92,94
		15,17	60	89,27

Do monitoramento de cada uma das reações de transesterificação realizadas, pode-se observar que, para os testes com concentrações de catalisador de 2 e 3 % m/m, a maior fração mássica de ésteres no produto foi atingida transcorridos 30 e 20 minutos respectivamente, após iniciada a reação. Posteriormente, notou-se uma diminuição da fração mássica de ésteres devido à degradação do produto (Figura 30). Assim, a maior conversão atingida foi 92,94 % empregando 3 % m/m de catalisador e 20 minutos de reação na temperatura de 300 °C e razão molar etanol:óleo 40:1.

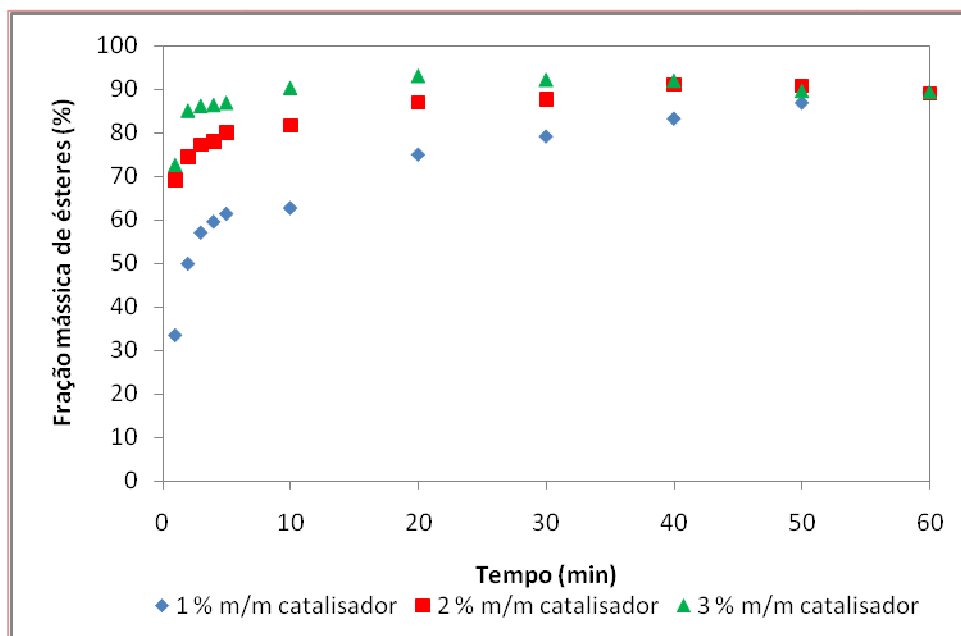


Figura 30. Fração mássica de ésteres etílicos em função do tempo. Condições reacionais: Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo de mamona: 40:1, concentração de catalisador: 1%, 2% e 3%

Os resultados de conversão obtidos são maiores do que os reportados no trabalho de MARCINIUK (2007), no qual foram atingidas conversões de 52 %, 80 % e 88 % usando óleo de fritura, gordura de porco e óleo de dendê, respectivamente, numa temperatura e razão molar menores do que as empregadas neste trabalho ($T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ e RM metanol:óleo= 12:1), porém utilizando tempo de reação de 2 h e uma concentração de catalisador de 5 % m/m. Estes três óleos apresentaram índice de acidez de 1,84, 5,47 e 5,57 mg KOH/g de óleo, respectivamente.

Na Figura 31 são apresentados os produtos das reações realizadas na temperatura de 300 °C, numa razão molar de 40:1, usando 2 e 3 % m/m catalisador e um tempo de reação de 60 minutos. É possível observar nesta figura uma melhor separação da glicerina na reação feita usando 3 % m/m de catalisador.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam que o catalisador difosfato ácido de metais trivalentes ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), se mostrou como uma boa alternativa para a produção de ésteres a partir de óleos com elevados índices de acidez, de acordo com o exposto por MARCINIUK (2007) .

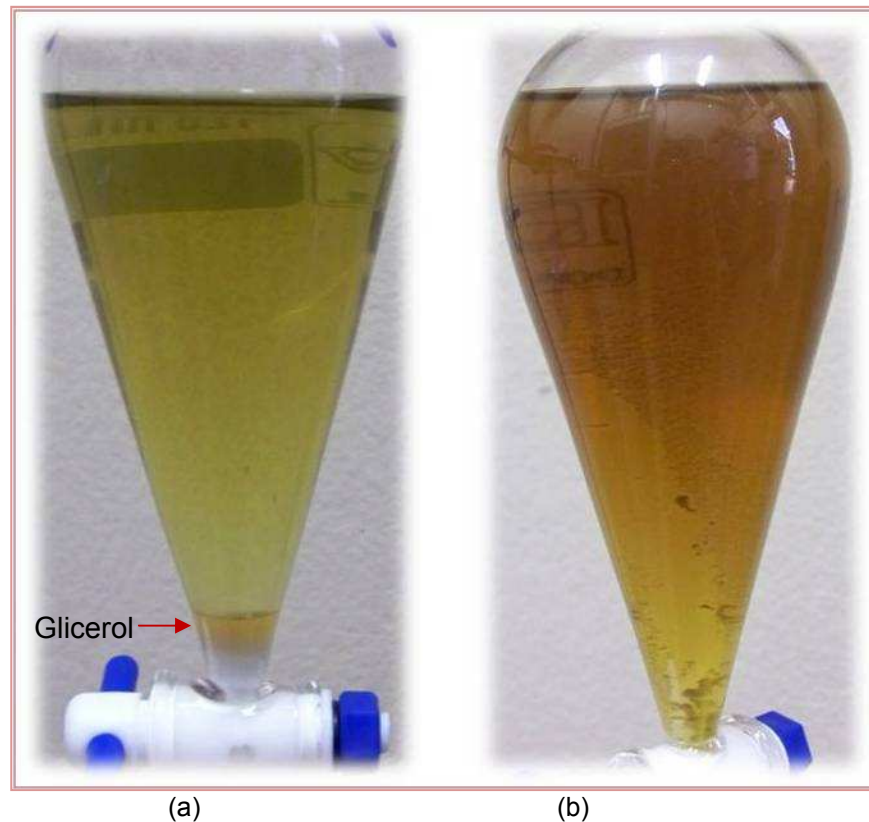


Figura 31. Produto reação de transesterificação com catalisador heterogêneo ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$). (a) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1 concentração de catalisador 3 % m/m e tempo de reação 60 min. (b) Temperatura 300 °C, razão molar etanol:óleo 40:1, concentração de catalisador 2 % m/m e tempo de reação 60 min.

Na Tabela 28 são apresentados os principais resultados obtidos para os três processos estudados neste trabalho; nos quais, observou-se que a conversão atingida para as condições ótimas na reação de transesterificação usando catalisador homogêneo é maior do que a atingida na reação usando catalisador heterogêneo. Além disso, estas duas conversões em ésteres são maiores do que a atingida na transesterificação não catalítica.

Tabela 28. Principais resultados obtidos para os processos estudados neste trabalho

Processo	Condição ótima				Conversão Y (%)
	Temperatura (°C)	Razão molar Etanol:óleo	Tempo (min)	Concentração de catalisador (% m/m)	
Não catalítico	350	40:1	10	-	56,17
Usando catalisador homogêneo	300	40:1	10	0,1	98,94
Usando catalisador heterogêneo	300	40:1	20	3	92,94

4.2.3.1. Caracterização dos ésteres etílicos

Foram feitas as determinações da densidade, da viscosidade cinemática, do índice de acidez e do teor de umidade das amostras que apresentaram maior conteúdo de ésteres dos três processos, segundo os procedimentos expostos em 3.1.2.1, 3.1.2.4 e 3.1.2.5. Os resultados são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Caracterização das amostras de biodiesel obtidos

Processo Transesterificação	Ensaio	Densidade (20 °C, kg/m ³)	Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Umidade (mg/kg)
Não catalítica	6	891,90	9,49	14,99	382
	8	895,04	9,36	13,10	337
Usando catalisador homogêneo	14	906,70	9,69	1,4092	312
	16	909,41	10,57	3,23	207
Usando catalisador heterogêneo	3	937,91	7,32	13,14	394

Nos resultados apresentados na Tabela 28 pode-se observar que a densidade das amostras de ésteres etílicos obtidos no processo não catalítico está dentro da especificação da legislação brasileira (850-900 kg/m³), o que não ocorre com as densidades obtidas para os processos catalíticos (com catalisador homogêneo e heterogêneo), já que elas se encontram acima do limite máximo permitido na especificação.

As viscosidades encontram-se acima dos limites permitidos (3,0 – 6,0 mm²/s), resultados semelhantes foram obtidos por CONCEIÇÃO *et al.*, (2005) no qual sugere-se que este inconveniente pode ser corrigido por meio de mistura com diesel mineral em diferentes proporções. A elevada viscosidade é devida à presença de pequenas quantidades de triacilgliceróis não convertidos na reação.

Além disso, a umidade das amostras analisadas encontram-se dentro do limite permitido pela legislação brasileira (até 500 mg/kg) e o índice de acidez de todas as amostras é maior do que o limite permitido pela mesma norma (máx 0,5 mg KOH/g), sendo que o menor foi o obtido no ensaio 14 do processo usando catalisador homogêneo.

4.3. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação envolvida nos processos estudados neste trabalho, foi considerada como reação do sistema a reação global apresentada na Figura 3, na qual um mol de triacilglicerol reage com três moles de etanol para formar três moles de éster mais um mol de glicerol.

Esta análise foi feita nas condições ótimas encontradas para cada um dos processos estudados neste trabalho. Como a razão molar empregada (40:1) representa um excesso molar grande de álcool, foi considerada uma reação global irreversível e de pseudo-primeira ordem, já que segundo NOUREDDINI e ZHU (1997), a cinética da transesterificação de pseudo-primeira ordem apresenta um mecanismo satisfatório para os resultados experimentais, obtidos com excesso molar grande de álcool. Além disso, não foi considerada nenhuma reação de saponificação.

O balanço molar para os triacilgliceróis no reator batelada é o seguinte:

$$-\frac{1}{V} \cdot \frac{d(N_T)}{dt} = -\gamma_T \quad (7)$$

No qual:

N_T : número de mols de triacilgliceróis (mol),

V : volume do reator (L), t : tempo (min)

γ_T : taxa de reação ($mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$).

Considerando o volume constante e $N_T = C_T \cdot V$, tem-se:

$$-\frac{d(C_T)}{dt} = -\gamma_T \quad (8)$$

Como para o desenvolvimento das reações foi usado um grande excesso de etanol, a concentração de álcool C_{ET_0} ($mol \cdot L^{-1}$) permanecerá essencialmente constante durante

o tempo de reação; assim a taxa da reação $-\gamma_T = k' \cdot C_T$, no qual $k' = k \cdot C_{ET_0}$, substituindo na equação 8 obteve-se:

$$-\frac{d(C_T)}{dt} = k' \cdot C_T \quad (9)$$

Integrando a expressão 9 tem-se:

$$\ln \frac{C_T}{C_{T_0}} = -k' \cdot t \quad (10)$$

Sendo,

C_T : concentração de triacilglicerol no tempo ($mol \cdot L^{-1}$),

C_{T_0} : concentração de triacilglicerol inicial ($mol \cdot L^{-1}$),

t: tempo (min),

k' : constante de velocidade de reação de pseudo primeira ordem (min^{-1}),

k : constante real da taxa de reação ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$).

Os gráficos $\ln \frac{C_T}{C_{T_0}}$ versus o tempo para cada uma das reações de transesterificação são apresentados nas Figuras 32, 33 e 34; os dados experimentais foram ajustados a uma equação linear usando o método de mínimos quadrados. A partir deste gráfico é possível confirmar que o mecanismo de pseudo-primeira ordem representa bem os resultados experimentais, concordando com o resultado apresentado no trabalho de NOUREDDINI e ZHU (1997).

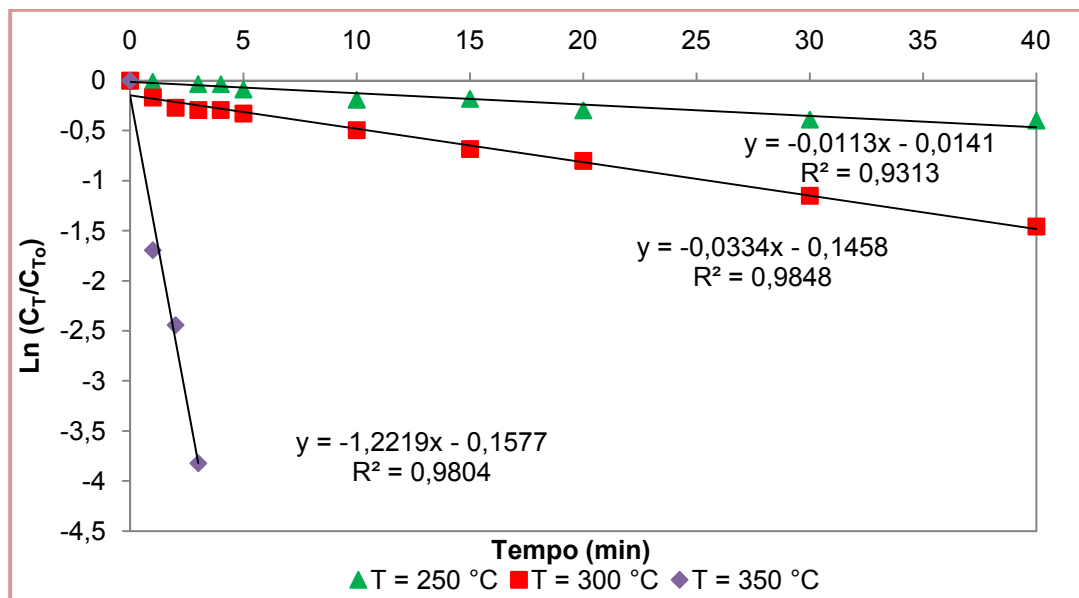


Figura 32. Determinação da constante de reação para a transesterificação não catalítica. T = 250 °C (▲); T = 300 °C (■); T = 350 °C (◆).

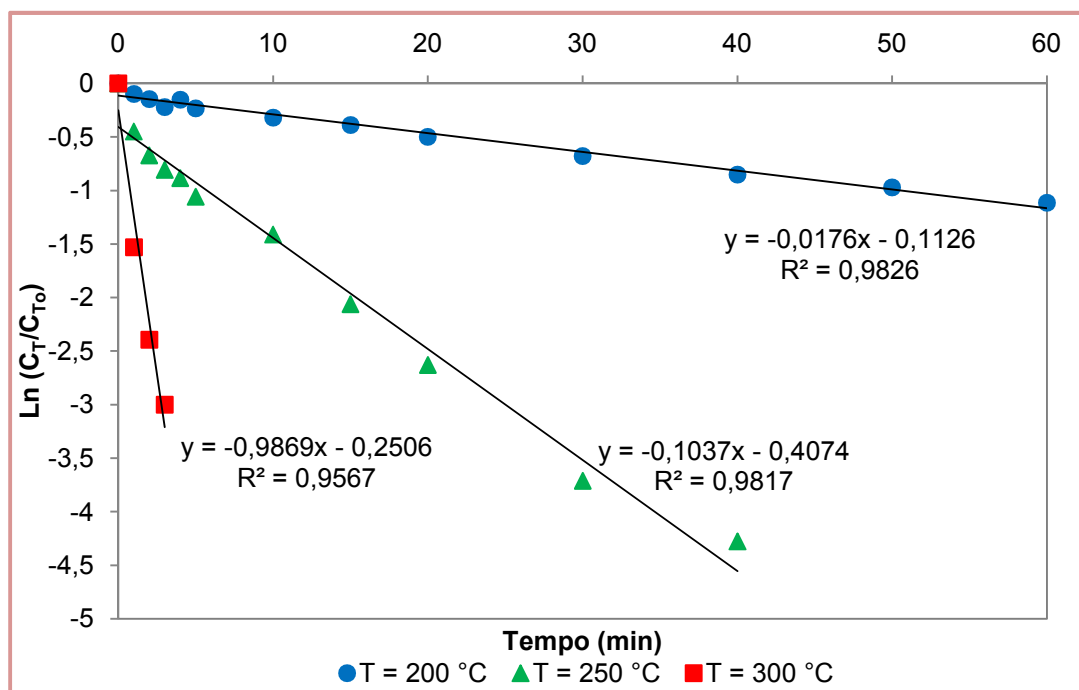


Figura 33. Determinação da constante de reação para a transesterificação usando catalisador homogêneo

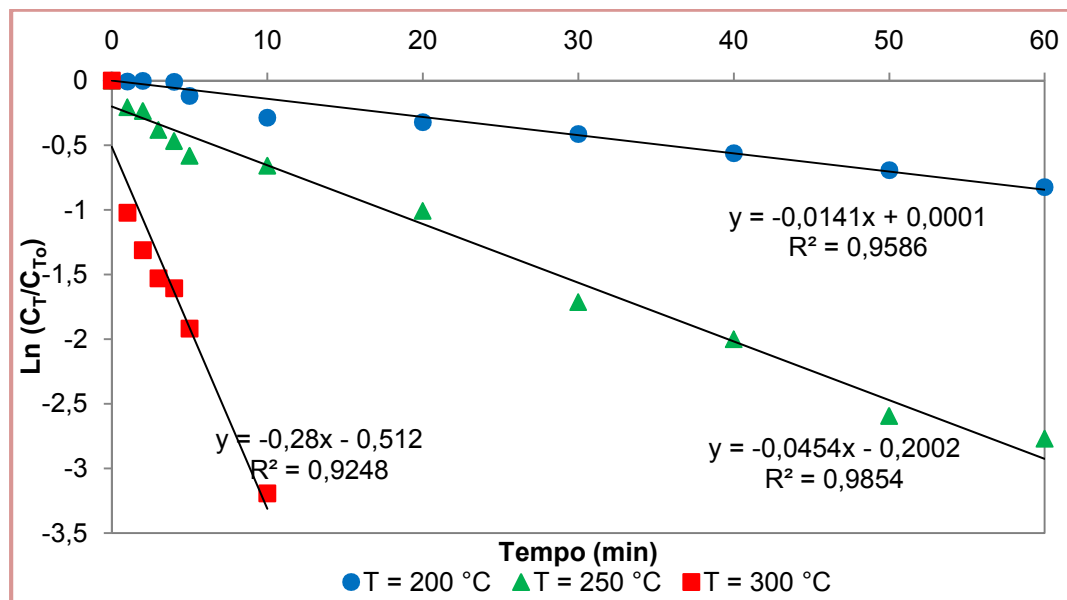


Figura 34. Determinação da constante de reação para a transesterificação usando catalisador heterogêneo

Na Tabela 30, são apresentadas as constantes de reação obtidas para cada reação de transesterificação.

Tabela 30. Constantes de reação para as reações de transesterificação a diferentes temperaturas.

Reação de transesterificação	Temperatura (°C)	k' (min ⁻¹)	k [$\frac{L}{mol \cdot s}$]
Não catalítica	250	0,0113	$2,13 \times 10^{-5}$
	300	0,0334	$6,30 \times 10^{-5}$
	350	1,2219	$2,30 \times 10^{-3}$
Com catalisador homogêneo	200	0,0176	$3,32 \times 10^{-5}$
	250	0,1037	$1,95 \times 10^{-4}$
	300	0,9869	$1,86 \times 10^{-3}$
Com catalisador heterogêneo	200	0,0141	$2,66 \times 10^{-5}$
	250	0,0454	$8,56 \times 10^{-5}$
	300	0,2800	$5,28 \times 10^{-4}$

Dos resultados apresentados na Tabela 29, note-se que a constante de reação aumenta com a temperatura. Além disso, observou-se que para as temperaturas de 300 e 250 °C, a cinética mais rápida dos três processos corresponde às reações realizadas com catalisador homogêneo, seguida das reações com catalisador heterogêneo e,

finalmente, a obtida para o processo sem catalisador. Estes resultados foram usados para determinar a energia de ativação (E_a) para as reações de transesterificação não catalítica, usando catalisador homogêneo e usando catalisador heterogêneo, a partir da equação de Arrhenius (Equação 11), fazendo o gráfico do logaritmo natural da taxa da reação versus o inverso da temperatura (T[K]) (Figuras 35, 36 e 37).

$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{RT} \right) + \ln A \quad (11)$$

Na qual, A: constante pré-exponencial, R: constante universal dos gases.

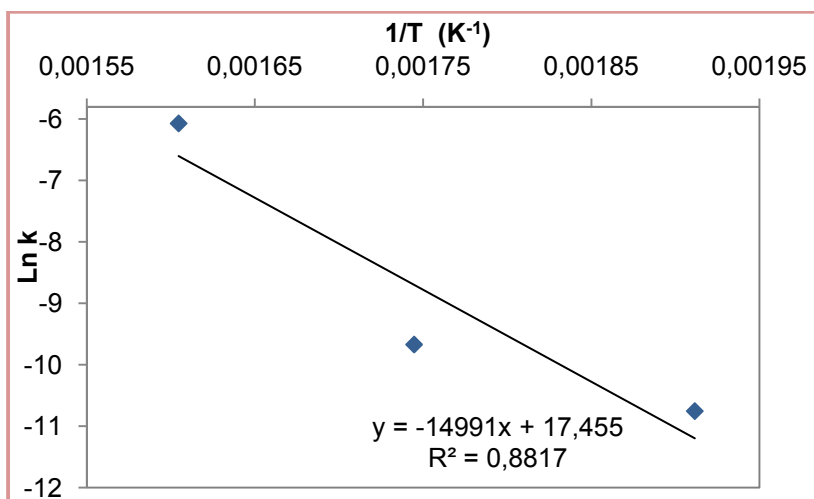


Figura 35. Gráfico logaritmo natural da constante de taxa de reação versus o inverso da temperatura, para a transesterificação sem catalisador.

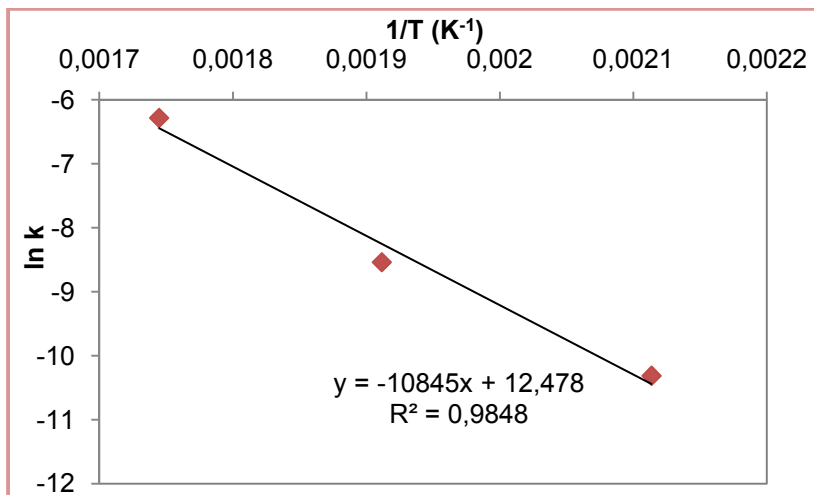


Figura 36. Gráfico logaritmo natural da constante de taxa de reação versus o inverso da temperatura, para a transesterificação usando catalisador homogêneo.

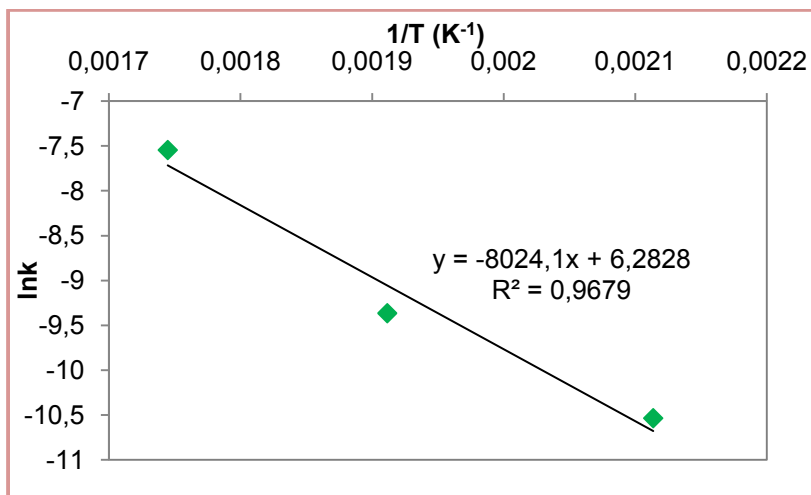


Figura 37. Gráfico logaritmo natural da constante de taxa de reação versus o inverso da temperatura, para a transesterificação usando catalisador heterogêneo.

A energia de ativação (E_a) obtida para cada uma das reações de transesterificação foi: 124,6 kJ/mol, 90,2 kJ/mol e 66,7 kJ/mol, respectivamente. As energias de ativação determinadas por outros autores encontram-se na faixa de 55 – 162,1 kJ/mol para a reação de transesterificação de óleos vegetais (DARNOKO e CHERYAN, 2000; FREEDMAN *et al.*, 1986; LIMA da SILVA *et al.*, 2009 e VARMA e MADRAS, 2007), logo os valores encontrados no presente trabalho podem ser considerados coerentes.

Com o objetivo de observar a variação da fração mássica de ésteres no tempo, foram realizados ensaios nas mesmas temperaturas usadas para determinar os parâmetros cinéticos, com monitoramento durante 40 e 60 minutos de reação. Nas Figuras 38, 39 e 40 são apresentados os resultados obtidos para cada um dos processos estudados.

Na Figura 38 observou-se que na temperatura de 350 °C, a máxima fração mássica de ésteres é atingida rapidamente (nos primeiros 5 minutos de reação), após o qual a degradação do produto é considerável e aumenta com o decorrer do tempo. Além disso, as reações nas temperaturas de 300 °C e 250 °C apresentaram um aumento na fração mássica de ésteres lento, as quais não são condições interessantes para o processo.

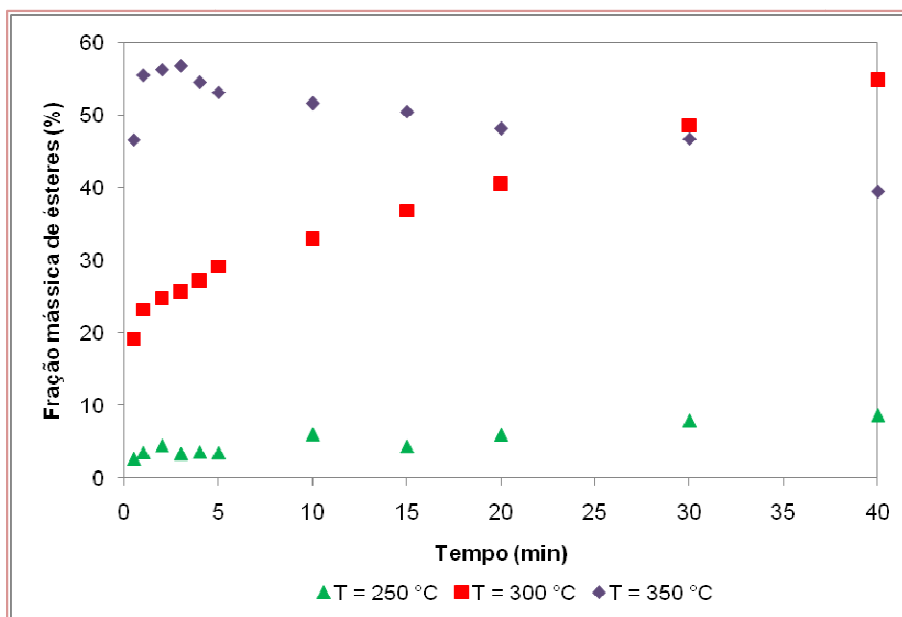


Figura 38. Avanço da reação de transesterificação não catalítica versus tempo. Condições de reação: razão molar etanol:óleo: 40:1 e tempo de reação 40 minutos

Dos resultados representados na Figura 39, notou-se que na reação realizada a temperatura de 300 °C foi atingida a maior fração de ésteres em um tempo de reação de 10 minutos, após do qual apresenta-se a degradação dos mesmos, porém com extensão menor do que a apresentada na transesterificação não catalítica a 350 °C. Além disso, observou-se que na temperatura 250 °C uma fração de ésteres próxima do que a máxima obtida na temperatura de 300 °C é atingida 40 minutos após de iniciada a reação, e o aumento na conversão para a reação na temperatura mais baixa é lento comparado com as outras duas temperaturas.

No caso da transesterificação usando catalisador heterogêneo (Figura 40), observou-se um comportamento similar daquele obtido no processo empregando catalisador homogêneo, já que a máxima fração de ésteres foi atingida na maior temperatura (300 °C) no tempo de 20 minutos, a degradação apresentada foi pouco significativa após o tempo ótimo de reação. O aumento na fração de ésteres para as outras duas temperaturas estudadas é lento, sendo maior o apresentado na temperatura de 250 °C, seguido da reação feita na temperatura de 200 °C. De acordo com os resultados apresentados, o processo de transesterificação empregando

catalisador homogêneo é o mais interessante em termos operacionais para a implementação deste processo em nível industrial.

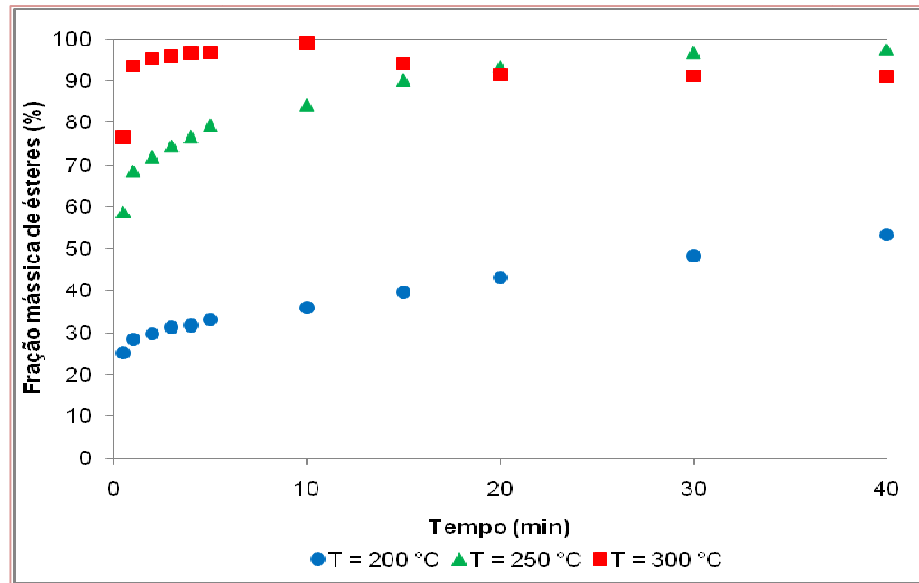


Figura 39. Avanço da reação de transesterificação com catalisador homogêneo versus tempo. Condições de reação: Razão molar etanol:óleo: 40:1, tempo de reação 40 minutos e concentração de catalisador (NaOH)

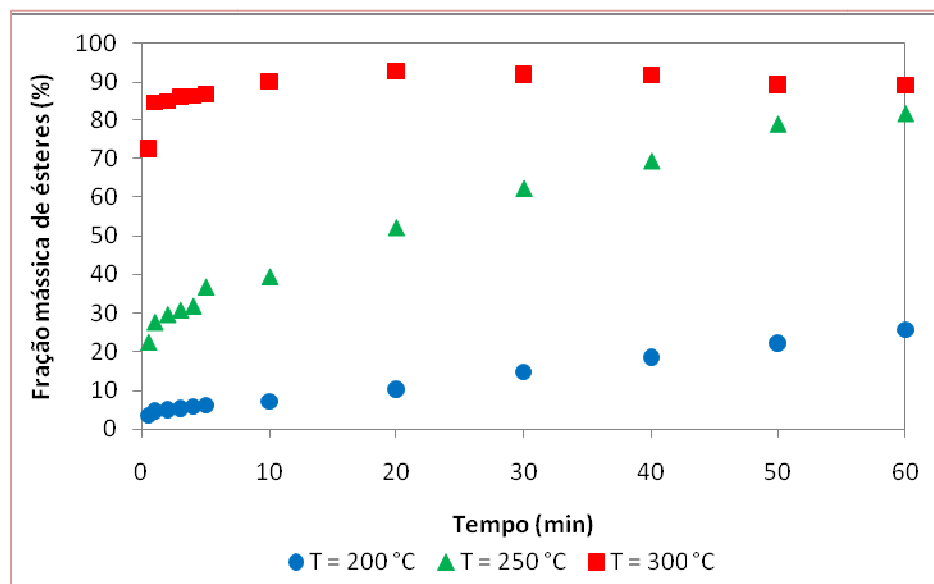


Figura 40. Avanço da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo versus tempo. Condições de reação: Razão molar etanol:óleo: 40:1, tempo de reação 60 minutos e concentração de catalisador ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) 3 % m/m

4.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Foram simulados três processos contínuos de transesterificação de óleo de mamona em etanol supercrítico. Todas as simulações foram baseadas nos processos estudados no presente trabalho, sendo: não catalítico, usando catalisador homogêneo e usando catalisador heterogêneo.

Um reator CSTR foi utilizado no caso da simulação realizada para os processos não catalítico e usando catalisador homogêneo. Para a simulação do processo com catalisador heterogêneo foi utilizado um reator de leito fixo que foi representado por um reator estequiométrico, eliminando a etapa de remoção de catalisador, visando à reutilização do catalisador e a obtenção de produtos com alto grau de pureza (MARCINIUK, 2007). Todas as configurações do processo seguiram o mesmo esquema geral; inicialmente o óleo, o álcool e o catalisador (segundo o processo) são adicionados ao reator com agitação constante, onde ocorre a reação de transesterificação. Os valores da temperatura, tempo, razão molar e concentração de catalisador que permitiram atingir a maior conversão, bem como os dados cinéticos empregados para cada configuração de processo, foram os obtidos experimentalmente no presente trabalho de dissertação de mestrado. A retirada do excesso de etanol do produto foi realizada usando uma coluna de destilação com sete estágios teóricos, incluindo o condensador total e o refeedor. A alimentação da coluna foi realizada no terceiro prato e, finalmente, é separada a fase rica em glicerol da fase rica em Biodiesel no decantador.

O fluxograma geral dos processos é apresentado na Figura 41. O tempo de residência no reator foi de 10 minutos, para os processos não catalítico e com catalisador homogêneo e de 20 minutos para o processo com catalisador heterogêneo. Após a reação, a mistura dos produtos e reagentes segue para a coluna de destilação, onde é promovida a retirada do excesso de etanol e, finalmente, é separada a fase rica em glicerina da fase rica em ésteres por decantação. A Tabela 31 fornece detalhes das operações em cada processo.

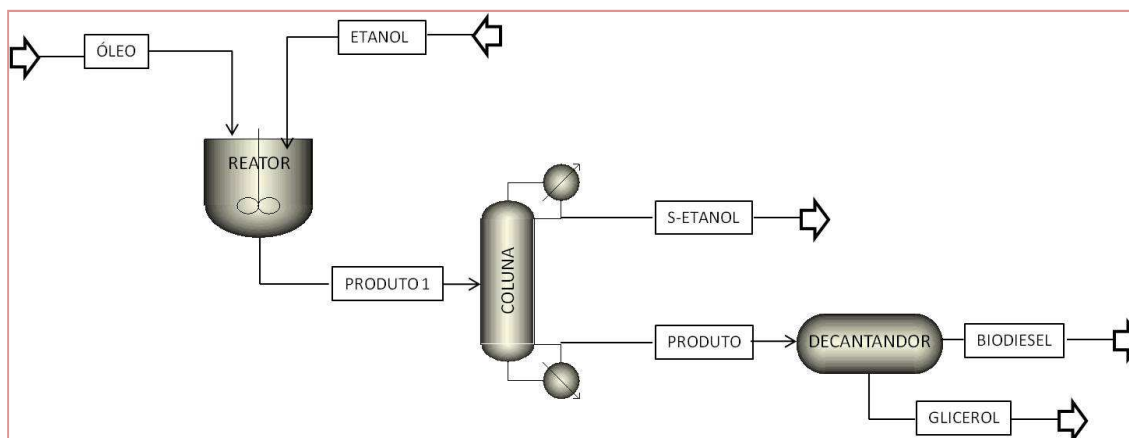


Figura 41. Fluxograma da simulação do processo não catalítico de produção de biodiesel.

Tabela 31. Resumo das condições de funcionamento de cada processo

Processo	Não catalítico	Catalisador homogêneo	Catalisador heterogêneo
Catalisador	-	NaOH	LaHP ₂ O ₇ .3,5H ₂ O
Tipo de reator	CSTR	CSTR	Leito fixo
Temperatura (°C)	350	300	300
Pressão (Mpa)	14,5	9,52	15,17
Razão molar etanol:óleo	40:1	40:1	40:1
Tempo de residência (min)	10	10	20
Conversão (%)	62,55	88,33	92,94
Coluna			
Razão de refluxo	2	2	2
Numero de estágios	5	5	5
% recuperação de etanol	99,99	99,92	99,77
Pureza do destilado (%)	99,99	99,99	99,99
Separação do glicerol	Gravidade	Gravidade	Gravidade

A conversão obtida nas condições ótimas determinadas experimentalmente neste trabalho para o processo não catalítico foi 62,55 % e para o processo usando catalisador homogêneo foi 88,33 %. No caso do processo usando catalisador heterogêneo, a conversão obtida é 92,94 % devido ao tipo de reator usado para a representação do reator de leito fixo, neste caso um reator estequiométrico, já que para este reator a conversão foi definida a partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho de dissertação.

As Tabelas 32, 33, 34 contêm os detalhes do fluxo de material para cada processo.

Tabela 32. Informação dos fluxos no processo não catalítico

Variável	Fluxo						
	OLEO	ETANOL	PRODUTO1	S-ETANOL	PRODUTO	BIODIESEL	GLICEROL
Temperatura (°C)	25	25	350	77,98	350	50	50
Pressão (MPa)	0,1	0,1	31,72	1	0,1	0,1	0,1
Vazão mássica (kg/h)	200	396,511	596,511	377,9	218,611	187,68	30,93
Vazão molar (kmol/h)	0,215	8,607	8,822	8,203	0,619	0,465	0,154
Componente	Fração mássica						
TRI-RRL	0,103	-	0,014	Traço	0,038	0,034	0,067
TRI-RRO	0,128	-	0,017	Traço	0,047	0,042	0,083
TRI-RRR	0,769	-	0,094	Traço	0,257	0,225	0,450
LIN-ET	-	-	0,007	Traço	0,019	0,022	Trace
OLE-ET	-	-	0,009	Traço	0,024	0,028	Trace
RIC-ET	-	-	0,204	Traço	0,558	0,650	Trace
Glicerol	-	-	0,021	Traço	0,057	Traço	0,397
Etanol	-	1	0,634	0,999	Traço	Traço	Traço

Tabela 33. Informação dos fluxos no processo de catálise homogênea.

Variável	Correntes						
	OLEO	ETANOL +NaOH	PRODUTO1	S-ETANOL	PRODUTO	BIODIESEL	GLICEROL
Temperatura (°C)	25	25	300	77,976	264,848	50	50
Pressão (MPa)	0,1	0,1	8,27	0,1	0,1	0,1	0,1
Vazão mássica (kg/h)	200	396,71	596,71	369	227,71	205,24	22,47
Vazão molar (kmol/h)	0,215	8,612	8,827	8,010	0,817	0,613	0,204
Componente	Fração mássica						
TRI-RRL	0,102	-	0,002	Traço	0,007	0,005	0,017
TRI-RRO	0,128	-	0,003	Traço	0,008	0,007	0,021
TRI-RRR	0,769	-	0,023	Traço	0,060	0,050	0,151
LIN-ET	-	-	0,011	Traço	0,028	0,031	0,0001
OLE-ET	-	-	0,013	Traço	0,035	0,039	0,0001
RIC-ET	-	-	0,298	Traço	0,780	0,864	0,003
NaOH	-	0,0005	0,0003	Traço	0,0009	0,001	0,002
Etanol	-	-	0,030	Traço	0,080	0,001	0,8
Glicerol	-	0,999	0,619	0,999	0,001	0,001	0,006

Tabela 34. Informação dos fluxos no processo de catálise heterogênea.

Variável	Correntes						
	OLEO	ETANOL	PRODUTO1	S-ETANOL	PRODUTO	BIODIESEL	GLICEROL
Temperatura (°C)	25	25	300	77,98	209,90	50	50
Pressão (MPa)	0,1	0,1	15,168	0,1	0,1	0,1	0,1
Vazão mássica (kg/h)	200,00	396,51	596,51	368,00	228,51	206,27	22,28
Vazão molar (kmol/h)	0,215	8,607	8,82	7,99	0,83	0,62	0,21
Componente	Fração mássica						
TRI-RRL	0,103	-	0,002	Traço	0,006	0,005	0,016
TRI-RRO	0,128	-	0,003	Traço	0,008	0,007	0,021
TRI-RRR	0,769	-	0,018	Traço	0,048	0,039	0,123
LIN-ET	-	-	0,011	Traço	0,028	0,031	Trace
OLE-ET	-	-	0,014	Traço	0,035	0,039	Trace
RIC-ET	-	-	0,303	Traço	0,790	0,875	0,002
Glicerol	-	-	0,031	Traço	0,081	Traço	0,822
Etanol	-	1,000	0,618	0,999	0,004	0,003	0,016

Nos resultados apresentados nas Tabelas 31, 32 e 33 observou-se, que foi possível recuperar 99,9% do etanol que se encontrava em excesso no produto, assim este álcool poderia ser misturado com etanol puro e retornar ao sistema, para o caso da simulação do processo completo. Além disso, observou-se que após a separação de fases, o biodiesel apresenta uma concentração mássica de triacilgliceróis final de 30% no caso do processo não catalítico, 6,24 % para o processo usando catalisador homogêneo e de 4,02 % para o processo usando catalisador heterogêneo, este fato pode ser melhorado, realizando a etapa de refino do biodiesel.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram estudados três processos de produção de biodiesel, a partir da transesterificação do óleo de mamona com etanol em condições sub e supercríticas empregando ou não catalisador. Foram realizados dois planejamentos experimentais a partir dos quais foram determinadas as condições ótimas das reações de transesterificação sem catalisador e com o uso do catalisador homogêneo (NaOH). Além disso, foram feitos testes com o catalisador heterogêneo, difosfato ácido de lantânio, nas condições ótimas determinadas para os outros casos de transesterificação estudados.

Os resultados dos planejamentos foram interpretados de acordo com a metodologia de superfície de resposta, a partir da qual foram obtidos modelos codificados de primeira ordem que descrevem a conversão em função das variáveis de operação para a faixa estudada.

As condições ótimas determinadas para a reação de transesterificação sem catalisador a partir do planejamento experimental foram: razão molar etanol:óleo 40:1, temperatura de reação 350 °C, tempo de reação 10 minutos. No caso de reação usando catalisador homogêneo foram: razão molar etanol:óleo 40:1, temperatura de reação 300 °C, tempo de reação 10 minutos e concentração de catalisador (NaOH) 0,1% m/m. Na transesterificação usando catalisador heterogêneo encontrou-se como condições ótimas, razão molar etanol:óleo 40:1, temperatura de reação 300 °C, tempo de reação 20 minutos e concentração de catalisador ($\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) 3 % m/m. As maiores conversões em ésteres obtidas para o processo sem catalisador, com catalisador homogêneo e com catalisador heterogêneo nas condições ótimas de reação

foram 56 %, 98 % e 92 % respectivamente. Baseando-se nos resultados apresentados, o processo de transesterificação empregando etanol sub e supercrítico e catalisador homogêneo é mais interessante em termos operacionais para a implementação deste processo em nível industrial.

A conversão obtida no caso de transesterificação em ausência de catalisador é relativamente baixa (56,17 % numa pressão endógena de 14,5 MPa) devido às condições de operação. Após aproximadamente 6 minutos de reação, começa um processo de degradação do produto principal devido às altas temperaturas de reação.

No caso da reação de transesterificação sub e supercrítica feita empregando catalisador homogêneo (NaOH) verificou-se que, usando pequenas quantidades de hidróxido de sódio (inferiores às necessárias para neutralizar o óleo), é possível obter conversões em torno de 98 % apenas com a pressão gerada pelo aumento da temperatura. Este valor de conversão é alto e os custos gerados pelo uso da tecnologia sub e supercrítica podem ser compensados com a diminuição dos custos de separação do catalisador (NaOH), já que a sua quantidade no processo é baixa (0,1 % m/m).

Por outro lado, no processo de transesterificação sub e supercrítica empregando catalisador heterogêneo (difosfato ácido de lantânio), verificou-se que é possível obter conversões de 92 %, usando 3 % m/m de catalisador, à pressão endógena e com uma temperatura de reação de 300 °C para um tempo de reação de 20 minutos. Desta maneira, nas condições estudadas neste trabalho, obtém-se uma diminuição notável no conteúdo de catalisador (diminuição de 2 % m/m) e no tempo de reação (diminuição de 70 min), para atingir conversões similares às obtidas no trabalho de MARCINIUK (2007). Portanto, a tecnologia sub e supercrítica apresenta benefícios significativos no processo, já que os tempos de produção de biodiesel serão menores como também os custos referentes ao catalisador, uma vez que as quantidades a serem adquiridas e empregadas seriam menores e o seu processo de separação seria mais barato do que o processo tradicional.

Baseando-se nos principais resultados obtidos, pode-se afirmar que a opção de trabalhar com NaOH é a mais interessante em termos operacionais já que o custo do

catalisador é baixo, a quantidade de catalisador empregada é pequena e, adicionalmente, não requer uma etapa de pré-tratamento do óleo de mamona usado como matéria-prima.

Dos resultados obtidos do estudo cinético encontrou-se que a reação global de produção de biodiesel, para os três casos estudados, ajusta-se ao comportamento de uma reação de pseudo-primeira ordem. Em condições de operação similares, a reação mais rápida é com catalisador homogêneo (NaOH), seguida pela reação com catalisador heterogêneo e, finalmente, a reação sem utilizar catalisador. A energia de ativação (E_a) obtida para cada uma das reações de transesterificação não catalítica, com catalisador homogêneo e com catalisador heterogêneo foi: 124,63 kJ/mol, 90,16 kJ/mol e 66,71 kJ/mol, respectivamente, as quais se encontram em concordância com informação da literatura.

O simulador é uma ferramenta versátil, pois mostrou-se eficiente para testar diversas condições operacionais, além de ser possível implementar uma nova configuração para o reator e prever o processo contínuo em um menor tempo. No entanto, como sugestão para trabalhos futuros, pode-se utilizar este simulador empregando os dados cinéticos obtidos neste trabalho, para a avaliação do gasto energético necessário para o processo de síntese de biodiesel utilizando etanol sub e supercrítico.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de transesterificação de óleo de mamona em fluidos sub e supercríticos empregando outros catalisadores;
- Avaliar a vida útil do catalisador heterogêneo (difosfato ácido de lantânio) no processo de produção de biodiesel usando etanol sub e supercrítico, visando determinar o número de ciclos com conversão alta.

Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

- Sintetizar biodiesel a partir de óleo de mamona empregando etanol supercrítico na presença de co-solventes e avaliar a influência da pressão no sistema;
- Realizar estudos de síntese de biodiesel empregando fluidos supercríticos com ou sem co-solvente a partir de outros óleos vegetais, gorduras animais e óleos de fritura;
- Realizar o levantamento dos dados cinéticos utilizando um reator que, além de ter um ponto para coleta de amostra, tenha um condensador de refluxo, com o fim de minimizar a evaporação do excesso de álcool presente na reação. Além disso, obter os dados cinéticos para todas as reações envolvidas na síntese de biodiesel;
- Realizar a caracterização físico-química mais detalhada de todos os compostos envolvidos na síntese de biodiesel com o objetivo de fornecer mais informações aos simuladores comerciais, já que a partir das simulações do processo, é possível avaliar a viabilidade tecnológica e econômica do mesmo;
- Avaliar o gasto energético necessário no processo de síntese de biodiesel usando fluidos supercríticos com o fim de determinar se este é compensado pela diminuição das etapas de pré-tratamento do óleo e lavagens dos produtos;
- Realizar a caracterização físico-química e controle de qualidade do biodiesel obtido empregando fluidos no estado sub ou supercrítico, visando alcançar as especificações exigidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIONA. El ciclo del biodiesel. http://www.accion-energia.es/areas_actividad/biodiesel/biodiesel.aspx?id=4, Março 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S. Official Method Ce 1-62: Fatty acid composition by packed column gas chromatography, 1995.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY; AOCS Official Method Cd 3d-63; Acid value; Formerly Cd 3a-63, 2003.

ARZAMENDI, G., ARGUIÑARENA, E., CAMPO, I., GANDÍA, L. M., Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, Chem. Eng. J., 122, p. 31-40, 2006.

ASTM D4052-96: Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter.

ASTM D445: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity).

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

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. E BRUNS, R. E., Como fazer experimentos , Editora Unicamp, 2003.

BELTRÃO, N. E. M. – www.tierramerica.net/2003/0526/ianalisis.html acessado em 29/06/09

Referências Bibliográficas

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

CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMERCIO DE ÓLEOS VEGETAIS Ltda., Análise físico – químico do óleo de mamona, LOTE 0007/09. Campinas – SP, Brasil, Agosto 2009.

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

CAVALCANTE, K., PENHA, M., MENDOÇA K., LOUZEIRO, H., VASCONCELOS, A., MACIEL, A., SOUZA, A., SILVA, F. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel*, 89, p.1172-1176, 2010.

CARVALHO, J. Criação do banco de dados, análise e simulação do processo de produção do biodiesel de soja, pinhão manso e mamona. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

CERIANI, R. Programa de predição da composição provável em triacilgliceróis. Consulta verbal feita Março 2011.

CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., SILVA, F. C., BEZERRA, A. F., FERNANDES, V. J., SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 964-975, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA R., DANTAS H., SOLEDADE L., FERNANDES V., SOUZA A., rheological behavior of castor oil biodiesel, *Energy Fuels*, 19, p. 2185, 2005.

DAMBISKI, L. Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Curitiba, 2007.

DARNOKO, D., CHERYAN, M. Kinetics of pal oil transesterification in batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 2000.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Convers. Manage.*, 43, p.2349–56. 2002.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31, p. 466-487, 2005.

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

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic scf conditions. *Bioresour. Technol.*, 99, p.1125-1130, 2008.

DORADO, M. P., BALLESTEROS, E., ALMEIDA, J. A., SCHELLERT, C., LOHRLEIN H.P. E KROUSE R., An alkaline-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oil, *Transaction of the ASAE*, 45, p.525 – 529, 2002.

ERTEKIN, S., TUTER, M., CIGIZOGLU K. B.E., KARAOSMANOGLU F. Investigation of the refining step of biodiesel production, *Energy Fuel*, 10, 1996.

ESPECIFICAÇÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL, Resolução ANP nº 7, 19/03/2008.

FICHA INTERNACIONAL DE SEGURIDAD QUÍMICA, ICSC:0044. Ficha de Seguridad del Etanol, Setembro 2008.

FILHO, A., MENDES, O., LANÇAS, F. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographic*, 40, p.10, 1995.

FILLÈRES, R., BENJELLOUM-MLAYAH, B., DELMAS, M. Ethanolysis of rapessed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance sinze explosion chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 1995.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., PRYDE, E. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1986.

Referências Bibliográficas

FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catal. Commun.*,5, p. 72, 2004.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Março 2006.

GOODRUM, J. M., GELLER, D. P. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. *bioresour. Technol.*,96, p.851-855, 2005.

GRABOSKI, M., MCCORMICK, R. Combustion of fat and vegetable oil derived fuel in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci*, 24, p.125-164, 1998.

GUI, M., LEE, K., BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies. *J. Supercrit. Fluids*, 49, p.286–292, 2009.

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

HANNA, M. A., MA FANGRUI. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, 70, p.1-15B, 1999.

HARTMAN, L., LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, London, 22, 475-476, 1973.

HE, H., SUN, S., WANG, T., ZHU, S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, p.399–404, 2007.

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

JEONG, G. E PARK, D. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 156, p.431–441, 2009.

JITPUTTI, J., KITIYANAN, B., RANGSUNVIGIT, P., BUNYAKIAT, K., ATTANATHO, L., JEANVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chem. Eng. J.*, 116, p.61-66, 2006.

KASTEREN, J. M. N., NISWORO, A. P. Process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resour. Conserv. Recycl.*, 50, p. 442 – 458, 2007.

KREUTZER, U. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, p.343-348, 1984.

KUMAR, A., SANDUN D. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chem. Eng. Technol.* 30, p.1716–1720, 2007.

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

KUSDIANA, D. e SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical metanol treatment. *bioresour. Technol.*, 91, p. 289-295, 2004.

KUTKOSKI, R. F., RODRIGUES, F. J., TOMINAGA, T. T., LAVERDE JR. A., APARECIDO, I., E CÓTICA, L. F. Produção de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. FURB, 13 a 15 de novembro de 2008 XVI Encontro de Química da Região Sul.

LANZA, M. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerólise. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Outubro de 2008.

LEE, D., PARK, Y., LEE K. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal. Surv. Asia*, 13, p.63–77, 2009.

LEUNG, D., LUO, Y., CHAN. T. Optimization of exhaust emissions of a diesel engine fuelled with biodiesel. *Enerby Fuels*, 20, p.1015-1023, 2006.

Referências Bibliográficas

LIMA da SILVA, N. Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Março, 2006.

LIMA da SILVA, N., BATISTELA, C., MACIEL, R., WOLF, M. Biodiesel production from castor oil: optimization of alkaline ethanolysis. *Energy Fuels*, 23,p. 5636-5642, 2009.

LINHARES dos SANTOS, W. Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem co-solvente. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes. 2009.

LIU, X., HE, H., WANG, Y., ZHU, S., PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87, p.216–221, 2008.

LOAIZA, F. E., Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia. 2003.

LOPEZ G. M., ZAFRA P. M., MARTIN A. D., MARISCAL, R., CABELLO G. F., MORENO-TOST, R., SANTAMARÍA J., FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl. Catal. B-Environ.*, 73, p.312-236, 2007.

LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., JÚNIOR, J. G. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p.5353 - 5363, 2005.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais, *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 3, p.38, 2004.

MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, 83, p. 2029–2033, 2004.

MARCINIUK, L. Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Fevereiro 2007.

MARTINEZ, E. Desenvolvimento e avaliação de microreatores: aplicação para produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Julho, 2010.

MEDEIROS, M. F., OLIVEIRA, H. N., KURKA, P., MEIRELES, A., SOUSA, E. B. D. Proposta de um reator para produção de biodiesel em fluídos supercríticos. Biodiesel o Novo Combustível do Brasil, 219-222, 2006.

MEHER, L., VIDYA, D., NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renew. Sust. Energ. Rev., 10, p.248–268, 2006.

MENDOÇA, R. K., PINTO, J. M., MEDEIROS, O. Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. 2008.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., WOLF, C. R., SILVA, E. C., LIMA, G. E. S., SILVA, L. L., SERA, T. M., CAUDURO, F., OLIVEIRA, L. G., Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. Energy Fuels, 20, p.2262, 2006.

MENEGUIN, F. Ato da Comissão Diretora nº 09, A Utilização de óleo vegetal refinado como combustível -aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários. Centro de Estudos da Consultoria do Senado Federal. Brasil, 2007.

MENDES, R. Cultivo de mamona. Embrapa. Sistemas de Produção, 4-2ª edição. ISSN 1678-8710. Versão eletrônica Setembro 2006. Acesso 01 de novembro de 2009.

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

MOURA, M. Biodiesel de mamona: uma avaliação econômica. I Congresso Brasileiro de Mamona, Energia e Sustentabilidade. Novembro 2004.

NOUREDDINI H., ZHU D. Kinetics of transesterification of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 74, p.1457-1463, 1997.

Referências Bibliográficas

PETERSON, G. R., SCARRAH, W. P. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, p.1593, 1984.

Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS.

PUERTO, J. A. Programa de biocombustíveis no Brasil e na Colômbia: uma análise da implantação, resultados e perspectivas. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2007.

QUINTERO, H. Produção de biolubrificante para usos especiais. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Dezembro, 2009.

QUIRINO, P. R. Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação. <http://www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/mamona-semi-arido06.htm>, 2008.

RAMEZANI, K., ROWSHANZAMIR, S., EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction: a kinetic study and optimization of parameters. Energy, 35, p.4142-4148, 2010.

RAMOS, L. P. Anais do congresso brasileiro de soja; centro nacional de pesquisa de soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, Pr, 1999.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos. Casa do Pão editora, 1ª. Ed., Campinas, 2005.

SANTANA, A., OKAMOTTO, P., BARBOZA, L., SANTOS, C., FERRERIA, J., WEIGERT, M., CHING, W., RODRIGUES, C. Biodiesel. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, SEBRAE. Abril 03, 2007.

SANTANDER, C. M. G. Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para produção de biodiesel. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

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

SCHOENFELDER, W. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 45-48, 2003.

SCHWAB, A. W., DYKSTRA, G. J., SELKE, E., SORENSON S.C., PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, p.1781–1786, 1988

SERIO, M., LEDDA, M., COZZOLINO, M., MINUTILLO, G., TESSER, R., SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, p.3009-3014, 2009.

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. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, p. 5304- 5309, 2007.

SLUSZZ, T., DESSIMON, J. A. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. *Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural XLIV Congresso do Sober. Fortaleza, 23 -27 de julho, 2006.*

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 4, p.111-133, 2000.

SOUZA, H. R., Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba – *acrocomia aculeata*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. 2007.

UNICAMP. Universidade Estadual de Campinas (Campinas, SP). SCHUCHARDT, U; GARCIA, C.M.; MARCINIUK, L.L; MUTERLE, R.B.; Processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais com ou sem ácidos graxos livres

Referências Bibliográficas

utilizando catalisadores sólidos a base de fósforo e metais trivalentes. Campinas- SP. INPI n. PI 10600105-0, Janeiro 13, 2006.

VALLE, P. VELEZ, A. MABE, G. BRIGNOLE, E.A. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in batch reactor. *J. Supercrit. Fluids*, 54, p. 61-70. 2010.

VARMA, M., MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, p.1-6, 2007.

VOLPATTO, M. M., MARQUES. C. F., NACIUK, F. F., MAZZINI, L. A. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. *Revista Analytica*. Fevereiro/Março, 33, 2008.

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

WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 115, p.793–801, 2004.

WEST, A., POSARAC, D., ELLIS, N. Síntese, case studies and optimization of a biodiesel process with a solid acid catalyst. *INT. J. CHEM REACT ENG.*, 5. 2007.

YOOSUK, B., UDOMSAP, P., PUTTASAWAT, B., KRASAE, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresour. Technol.*, 101, p.3784-3786, 2010.

ZHANG, Y., DUBÉ, MA, MCLEAN, D. D., KATES, M. Review paper: Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.*, 89, p.1-1, 2003.