

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
ENGENHARIA ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL SUPERCRÍTICO A PARTIR DE
SEMENTE DE SOJA VIA PROCESSO NÃO CATALÍTICO**

GABRIEL CASSEMIRO MARIANO

**FLORIANÓPOLIS
2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
ENGENHARIA ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Gabriel Cassemiro Mariano

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL SUPERCRÍTICO A PARTIR DE
SEMENTE DE SOJA VIA PROCESSO NÃO CATALÍTICO**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina como parte dos requisitos
para a obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo
Bolzan

Coorientador: Prof. Dr. Marinho
Bastos Quadri

Florianópolis

2012

Gabriel Cassemiro Mariano

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL SUPERCRÍTICO A PARTIR DE
SEMENTE DE SOJA VIA PROCESSO NÃO CATALÍTICO**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de dezembro de 2012.

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan,
Orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Miguel Müller,
Universidade Federal de Santa Catarina

Dra. Sc. Letícia Alves da Costa
Universidade Federal de Santa Catarina

Dra. Sc. Cristiane Nunes Lopes
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira
Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes
Universidade Federal do Mato Grosso

Dedico essa Tese á:

Minha mãe **Maria Nilza** pelo exemplo de luta e pelos preciosos ensinamentos que iluminam meus caminhos transformando as dificuldades em desafios.

Minha esposa **Nara Ribeiro Menezes Mariano** por ter me ouvido nos momentos difíceis, e juntos enfrentado e vencido todas as dificuldades.

Meus irmãos e cunhados, **Maurício e Jane, Anamaria e Valter Bruno, Rafael e Taís**, pelo exemplo de paciência, força e perseverança.

Meus amigos pesquisadores e aos professores que me auxiliaram.

AGRADECIMENTOS

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos. Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força, saúde e me guiado por este maravilhoso caminho repleto de boas pessoas que trabalham de forma honesta para o bem da sociedade. Agradeço a todos os colegas, amigos e familiares que cooperaram de forma direta e indireta para conclusão deste estudo.

Este é fruto da união de conhecimento da maior escola que todos participamos a “escola da vida”, onde o aprendizado é traduzido por ações em prol de um bem para sociedade.

Agradeço particularmente os amigos do LCP – Laboratório de Controle de Processos, que participaram deste estudo sendo de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

Aos familiares, sei que não consigo expressar em palavras todas as alegrias que tivemos durante este caminho percorrido. É fato, e fica estampado em nossa face, a alegria de poder compartilhar mais essa conquista.

*“A sorrir eu pretendo levar a vida,pois
chorando eu vi a mocidade perdida.
Fim da tempestade,.....o sol nascerá,....
Fim desta saudade,.....Hei de ter outro
alguém para amar.”*

(Cartola, 1974)

RESUMO

Para o mercado de motores a Diesel, a possibilidade de utilizar o biodiesel, um combustível renovável, tem motivado a realização de estudos relacionados às reações químicas com óleos vegetais. A transesterificação não catalítica de óleo vegetal utilizando um álcool em condições supercríticas vem se destacando como um método alternativo para produção de biodiesel. Quando comparado com os tradicionais métodos de catalise ácida e catalise básica usuais na indústria, o método supercrítico não catalítico tem o tempo de reação bruscamente reduzido, não há necessidade de padronização da matéria prima, a pureza do produto gerado é elevada e a geração de água residual é reduzida. Com um reator de 150 mL, capaz de suportar temperaturas de 300 °C e pressões de 250 bar, um sistema de aquecimento elétrico, válvulas e linhas para trabalho com alta pressão, busca-se o desenvolvimento do processo supercrítico para produção de biodiesel a partir da semente de soja *in natura*. Foi utilizada semente em três granulometrias, diferentes razões molares (etanol:óleo), percentuais de água no leito e temperaturas. Para análise estatística utilizou-se um planejamento experimental fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} . As análises dos ésteres formados foram realizadas em cromatógrafo gasoso. Foi construída uma curva para estimativas do rendimento de ésteres em função do tempo experimental onde foram obtidos rendimentos máximos de 94,07 %. Verificou-se a presença dos ésteres palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato. O biodiesel apresentou baixa susceptibilidade a oxidação tendo maiores concentrações de éster oleato. Como subproduto do processo realizado obteve-se grão de soja carbonizado com potencial calorífico de 2203,17 kcal/kg próximo da lenha (40% p/p água), madeira verde e cavacos de pinho. O modelo de balanço das espécies químicas desenvolvido foi capaz de representar a curva de rendimento para o processo de produção de biodiesel proposto, demonstrando respostas adequadas. O balanço energético realizado indicou uma relação de 1,19:1. O balanço econômico indicou que, dependendo do custo da matéria prima, etanol e semente, é possível obter viabilidade econômica.

Palavras-chave: Supercrítica, Biodiesel, Transesterificação, Éster Etilico.

ABSTRACT

In the diesel engine market, the possibility of using biodiesel, a renewable fuel, has motivated studies related to the transformation of vegetable oils. The non-catalytic transesterification of vegetable oil using alcohol in supercritical conditions has emerged as an alternative method for biodiesel production, since this, when compared with traditional methods of acidic and basic catalysis in industry usual, the reaction time is sharply reduced, there is no need for standardization of the raw material, the purity of the product generated is high and generation of residual water is reduced. By using a 150 ml reactor with a temperature of 300 °C and pressures of up to 250 bar, equipped with an electric heating system with valves and lines to work for high pressure, it was sought to develop the supercritical process for biodiesel production from soybean seed. The seed was used in three particle sizes, different molar ratios (ethanol:oil) 10:1, 20:1 and 30:1, three different water concentrations and temperatures of 245 °C, 255 °C and 265 °C.

The experimental design chosen was the type factorial design 2^{4-1}_{IV} . The analyses of the esters formed were carried out in a gas chromatograph. A curve was constructed to estimate the conversion efficiency. It was obtained an efficiency of 94.07%. It was possible to verify the presence of the esters: palmitate, stearate, oleate, linoleate and linolenate. Biodiesel had low susceptibility to oxidation because higher concentrations of oleate ester. As a by-product of the process carried out carbonized soybean was obtained as by-product of the process, with calorific potential of 2.203, 17 kcal/Kg same to the wood (40% water), raw wood and pine chips. The development chemical species balance model was capable of representing the yield curve for the production process, demonstrating adequate answers. The energy balance indicated a relationship of 1,19:1. The economic balance indicated that depending on the cost of raw materials, ethanol e seed, it is possible to obtain a favorable yield.

Keywords: Supercritical, Biodiesel, Transesterification, Ethyl ester.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Emissões de Biodiesel (BXX) frente a comparação com Diesel fóssil.	31
Figura 02 – Redução percentual de PAH's com a exaustão do diesel.	32
Figura 03 – (a) Representação da reação reversa de esterificação dos ácidos carboxílicos. (b) Representação da reação de transesterificação de biodiesel.....	42
Figura 04 – (a) Comportamento da reação de transesterificação de triglicerídeos com uso de etanol. (b) Comportamento da reação de transesterificação de triglicerídeos com uso do metanol.....	43
Figura 05 – Rendimento de metil ésteres em uma reação de transesterificação considerando o teor de água do álcool.	45
Figura 06 – Conversão de triglicerídeos em ésteres de acordo com o tipo de álcool.....	46
Figura 07 – Diagrama de fases do etanol.....	49
Figura 08 – Solubilidade de óleo de soja em CO ₂ supercrítico.	50
Figura 09 – Taxa de conversão para razões molares de Óleo:Álcool na reação de transesterificação não catalítica de óleo vegetal.	54
Figura 10 – Efeito do tempo de residência para temperatura de 325 °C e relação molar 1:1	59
Figura 11 – (a) Modelo computacional do reator montado. (b) Modelo computacional do reator em vista explodida.....	65
Figura 12 – Fotografia do reator.....	66
Figura 13 – Planta de biodiesel supercrítico. (1) Válvula alta pressão; (2) Seção para amostragem fracionada; (3) Válvula para controle de vazão; (4) Resistência Cerâmica; (5) Medidor de Temperatura; (6) Reator; (7) Quadro elétrico e controlador de temperatura; (8) Manômetro; (9) Válvula de Alívio; (10) Válvula Alta Pressão.	67
Figura 14 – Granulometria da semente de soja para os níveis avaliados.	68
Figura 15 – Identificação dos picos dos ésteres de biodiesel no cromatograma, conforme método implantado.	74
Figura 16 – Seção cortante no reator leito fixo com representação da semente e etanol.....	75
Figura 17 – Representação sobre considerações de concentrações de etanol e óleo na superfície das sementes.....	76
Figura 18 – Resultado do modelo proposto frente aos dados experimentais obtidos por Diasakou <i>et al.</i> , (1998).....	80
Figura 19 – Fotografia do éster obtido após evaporação do etanol.....	94
Figura 20 – Biomassa de soja obtida após processamento.....	94
Figura 21 – Fases oleosa e sólida verificadas em testes preliminares.	95
Figura 22 – Ilustração da relação de massa específica dos produtos obtidos a partir da reação de biodiesel supercrítico.	96

Figura 23 – Resultado da análise cromatográfica realizada na fase líquida, no procedimento exploratório.	97
Figura 24 – Cromatograma sem presença de ésteres de biodiesel, resultado amostra da borra.	97
Figura 25 – Compostos de lecitina de soja, extraída da semente.	99
Figura 26 – Curva de rendimento de ésteres a diferentes pressões.	103
Figura 27 – Termograma obtido a partir dos experimentos realizados com carvão da semente de soja.	111
Figura 28 – Curva de rendimento proposta pelo modelo matemático sobreposta aos pontos experimentais de cinética de rendimento.	119
Figura 29 – Comportamento de extração de massa da semente conforme variação do termo de transferência de massa.	120
Figura 30 – Comportamento da curva de rendimento da reação conforme variação da energia de ativação.	121
Figura 31 – Comportamento da curva de rendimento da reação conforme variação da constante de velocidade da reação.	122
Figura 32 – Fluxograma de produção de biodiesel via processo supercrítico.	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 – Principais vantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel.	33
Quadro 02 – Avaliação do impacto gerado por Biodiesel.	34
Quadro 03 – Número de cetano para biodiesel de diferentes fontes.	37
Quadro 04 – Composição Química média da semente de soja.	38
Quadro 05 – Composição de ácidos graxos no óleo refinado.	40
Quadro 06 – Características do metanol e do etanol.	47
Quadro 07 – Temperatura crítica e pressão crítica para fluidos de interesse.	51
Quadro 08 – Temperatura de craqueamento para óleos vegetais.	57
Quadro 09 – Propriedade dos compostos puros empregados.	90
Quadro 10 – Comparativo entre ésteres de ácidos graxos para diversos óleos esterificados.	109
Quadro 11 – Consumo energético do trabalhador.	127
Quadro 12 – Valores energéticos médios para diferentes insumos do processo de produção de biodiesel.	129
Quadro 13 – Consumo de transporte para planta de biodiesel.	130
Quadro 14 – Consumo de energia direta para planta de biodiesel com produção de 100 L/hora.	131
Quadro 15 – Consumo de energia indireta para planta de biodiesel com produção de 100 L/hora.	131
Quadro 16 – Comparação do balanço energético do plantio de culturas e valor energético do óleo.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Fatores e níveis analisados	72
Tabela 02 – Valores médios para relação entre temperatura experimental e pressão observada experimentalmente	72
Tabela 03 – Valores de temperatura e pressão crítica para concentrações de água em etanol.	90
Tabela 04 – Dados da medição de temperatura na parede interna do reator vazio e na parede externa.	92
Tabela 05 – Massa específica dos produtos e subprodutos da reação de transesterificação.	95
Tabela 06 – Resultados do planejamento experimental realizado.....	100
Tabela 07 – Coeficientes e efeitos estimados com respectivos índices estatísticos.....	101
Tabela 08 – Tabela comparativa para concentração de palmitato e rendimento da reação nas mesmas condições.	104
Tabela 09 – Composição de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel para o experimento 10.	106
Tabela 10 – Percentuais de ésteres de ácidos graxos dos experimentos que apresentaram melhor qualidade de biodiesel.....	107
Tabela 11 – Conversão de ésteres ao longo da reação do experimento AB C 01.	113
Tabela 12 – Rendimentos para experimento com malha de amostragem refinada na faixa de tempo de 41 a 45 minutos de reação.....	116
Tabela 13 – Rendimentos do modelo matemático e planejamento experimental.	123
Tabela 14 – Valores calculados de consumo e acúmulo energético.....	133
Tabela 15 – Valores em reais calculados para o processo proposto considerando a produção de 100 litros biodiesel por hora.	135

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Curvas de temperatura e pressão crítica para mistura etanol e água.....	91
Gráfico 02 – Comportamento da transferência de calor das paredes interna e externa do reator ao longo do tempo experimental.	93
Gráfico 03 – Concentrações de ésteres ao longo do tempo para reação AB C 01.	114
Gráfico 04 – Comportamento da temperatura e pressão ao longo do experimento AB C 01.	115
Gráfico 05 – Comportamento da concentração de ésteres ao longo do tempo reacional para malha de amostragens de 1 e 1 minuto, AB C 04.	117
Gráfico 06 – Comportamento da concentração de ésteres, pressão e temperatura ao longo do tempo para malha de amostragens de 1 em 1 minuto AB C 04.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
COSV – Compostos Orgânicos Semi Voláteis
DAG – Diglicerídeo de Ácido Graxo
Ea – Energia de ativação
EN – *Comité Européen de Normalisation*
EPA – *Environmental Protection Agency*
EtOH – Etanol
EtE – Éster etílico
FAEE – *Fatty Acid Ethyl Éster*
FAME – *Fatty Acid Methyl Éster*
GC – Cromatógrafo Gasoso
GL – Glicerol
HC – Hidrocarbonetos Totais
HPAS – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
K – Constante de velocidade da reação
MAG – Monoglicerídeo de Ácido Graxo
MP – Material Particulado
MSAT's – *Mobile Source Air Toxics*
 η – viscosidade
NO_x – Óxidos de Nitrogênio
P – Pressão
PID – Proporcional Integral Derivativo
R – Constante dos gases ideais
S_{eo} - Solubilidade
SO_x – Óxido de Enxofre
T – temperatura
T_c – Temperatura crítica
TAG – Triglicerídeo de Ácido Graxo
 \bar{V} – Volume molar
 ω – Fator acêntrico
X – Concentração
C_{dg exp} – Concentração de diglicerídeos, dado experimental
C_{me, exp} – Concentração de ésteres metílicos, dado experimental
C_{mg exp} – Concentração de monoglicerídeos, dado experimental
C_{tg exp} – Concentração de triglicerídeos, dado experimental
N - Número de espécies químicas

M - Número de correntes de entrada

P - Número de correntes de saída.

C_{ETOH} - Concentração de etanol

C_{GL} - Concentração de glicerol

C_{EIE} - Concentração de éster etílico

T_{rm} - Taxa de transferência de óleo da semente para a fase fluida

V_f - Volume na fase fluida

T_{ci} - Temperatura crítica do componente i

P_{ci} - Pressão crítica do componente i

ω_i - Fator acêntrico do componente i

$k_{1,0}$ - Fator pré-exponencial das reações de consumo dos triglicerídeos

$k_{2,0}$ - Fator pré-exponencial das reações de consumo dos diglicerídeos

$k_{3,0}$ - Fator pré-exponencial das reações de consumo dos monoglicerídeos

Ea_1 - Energia de ativação das reações de consumo dos triglicerídeos

Ea_2 - Energia de ativação das reações de consumo dos diglicerídeos

Ea_3 - Energia de ativação das reações de consumo dos monoglicerídeos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	28
1.1.2 Objetivos Específicos	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 BIODIESEL.....	29
2.2 MATÉRIA PRIMA E PROCESSOS	35
2.3 PROCESSO SUPERCRÍTICO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL..	48
2.3.1 Reatores	55
2.3.2 Efeito da Temperatura na produção de biodiesel	56
2.3.3 Padrões para o Biodiesel	60
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.1 SEMENTES E ETANOL	63
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	63
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	68
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	70
3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS	73
4 MODELAGEM DO RENDIMENTO DE ÉSTERES	75
4.1 CONSIDERAÇÕES PARA MODELAGEM	75
4.2 BALANÇO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS.....	79
5 RESULTADOS.....	87
5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	87
5.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	99
5.3 RESULTADOS ANALÍTICOS.....	105
5.4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO RENDIMENTO DE BODIESEL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	111
5.5 RESULTADOS DO MODELO MATEMÁTICO	117
6 BALANÇO ENERGÉTICO	125
7 CONCLUSÃO	137

8 REFERÊNCIAS	141
APENDICE A – Cromatogramas das análises químicas realizadas.....	153
ANEXO A – Quadro comparativo das especificações do biodiesel B100 pelas normas ANP, ASTM e EN.....	165
ANEXO B – Tabela com valores do poder calorífico dos principais combustíveis.....	169

1 INTRODUÇÃO

Para o mercado de motores a diesel, a possibilidade de utilizar o biodiesel, um combustível renovável quando comparado ao diesel, tem motivado a realização de estudos relacionados à pesquisa de rotas alternativas para produção deste combustível.

Diversas tecnologias estão sendo amplamente estudadas para transformação de triglicerídeos em ésteres. A transesterificação não catalítica com uso de etanol em condições supercríticas vem se destacando como um método alternativo na produção de biodiesel. A reação de óleo vegetal com etanol em condições supercríticas é uma técnica promissora onde são observadas taxas de reação bastante satisfatórias com valores de até 98%. O método supercrítico apresenta vantagens em relação aos métodos catalíticos convencionais, uma vez que propicia maior solubilidade da fase óleo em etanol, diminuindo as limitações de transporte entre as mesmas. Algumas vantagens do processo supercrítico são: o tempo de reação, que é bruscamente reduzido; não há necessidade de padronização da matéria prima; a pureza do produto gerado é elevada e a geração de água residual é reduzida. As desvantagens são o alto custo dos equipamentos e a demanda energética, que por outro lado é compensada pelo rendimento do processo.

A produção do biodiesel foi realizada em condições supercríticas com uso de etanol e semente de soja (*Glycine Max*). Como inovação, foi proposta a utilização da semente de soja “*in natura*” e um reator que possibilita a extração de óleo e reação de transesterificação em uma mesma câmara de reação em uma só etapa. Com o processo proposto é exigida menor preparação da matéria prima, possibilitando a reutilização da matéria sólida residual, a semente. O processo desenvolvido propõe sua funcionalidade para todos os tipos e qualidades de sementes, podendo ser utilizada aquelas consideradas como quebra de produção agrícola. Como um exemplo de matéria prima com grande potencial produtivo em campo agrícola pode-se destacar a semente de soja, parte da produção de grãos é perdida devido à falta de especificação para comercialização e outros motivos possibilitando a utilização da mesma para produção de biodiesel. Com um nível básico de treinamento e munido de equipamentos adequados, é possível produzir a partir desses resíduos provenientes de safras de soja (*Glycine Max*) ou outras oleaginosas.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento de um processo em escala de bancada para produção de biodiesel não catalítico, com etanol em estado supercrítico e sem a etapa de extração do óleo da matriz vegetal.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, tem-se em primeira etapa, a identificação e contextualização do tema que tem como inovação a utilização da semente de oleaginosa (*Glycine Max*) para produção de biodiesel não catalítico com etanol em estado supercrítico. A extração do óleo da semente e reação de transesterificação ocorre em uma mesma etapa do processo. Posteriormente realiza-se um direcionamento para as atividades técnicas que são de fundamental importância para complementação do estudo proposto.

Os objetivos específicos são:

1. Construir um reator supercrítico para suportar as pressões e temperaturas de reação utilizadas no processo;
2. Desenvolver procedimentos para operação do reator;
3. Analisar o processo de transesterificação não catalítico com uso de semente de soja “*in natura*” e etanol em estado supercrítico;
4. Aperfeiçoar o processo para produção de biodiesel e subprodutos de valor agregado;
5. Adequar técnicas para purificação do biodiesel;
6. Identificar a qualidade do biodiesel produzido através do processo proposto;
7. Definir o aproveitamento das sementes de soja após processadas;
8. Criar modelo matemático para representação do rendimento do processo;
9. Determinar o balanço energético do processo.
10. Desenvolver um modelo matemático para representação do comportamento reacional do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada a revisão bibliográfica abordando os principais benefícios do biodiesel, os tipos de matéria prima e processos utilizados e o processo de produção de biodiesel em etanol e metanol supercrítico.

2.1 BIODIESEL

Dentre as propostas de biocombustíveis existentes, o biodiesel é o mais pesquisado pela comunidade científica. De uma forma geral, todos os processos objetivam a obtenção de um combustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto. De acordo com casa civil, presidência da república do Brasil, a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005:

O biodiesel é um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, este deve ser renovável, biodegradável e derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, p. 2).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2005), define o biodiesel em seu estado puro, ou seja B100, Biodiesel com 100% de pureza, como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

O Biodiesel em seu estado puro, não contém componentes derivados de petróleo. Por ser perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao diesel derivativo de petróleo, é um combustível adaptável a motores diesel. A mistura de biodiesel e diesel mineral é dada por BXX, onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente (ANP 07/2005). O uso do biodiesel B100 apresenta o apelo ambiental como, uso de combustível renovável e biodegradável, mas o biodiesel puro ainda não é utilizado no Brasil. O uso da mistura de biodiesel em motor diesel convencional apresenta o

apelo ambiental de combustível menos poluente, principalmente devido a mistura de diesel e biodiesel resultar numa redução substancial de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não reagidos na combustão. A redução da emissão de substâncias tóxicas é proporcional à quantidade de Biodiesel presente na mistura.

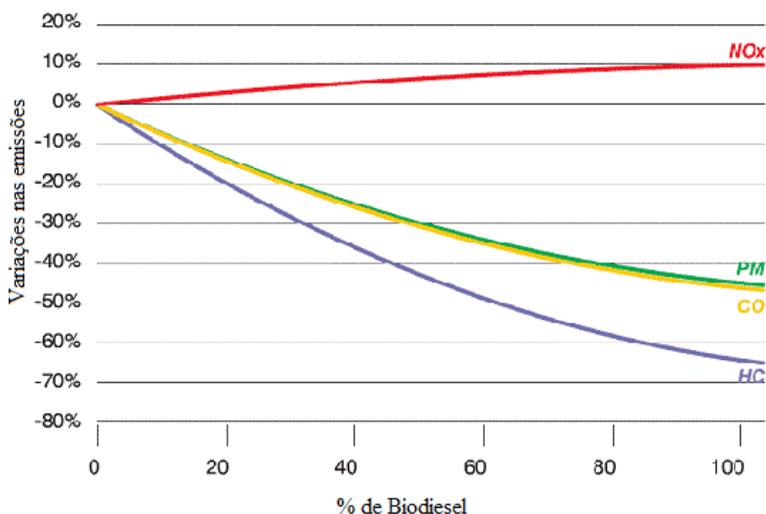
O biodiesel apresenta menores emissões do monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), óxido de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos totais (HC) e de grande parte dos hidrocarbonetos tóxicos que apresentam potencial cancerígeno. No entanto, as emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) aumentam em relação ao diesel mineral, não sendo, entretanto, impedimento para a disseminação do biodiesel, devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. É um incremento pequeno se comparado com as reduções de grande magnitude dos outros poluentes (*U.S Environmental Protection Agency – EPA, 2002*).

As emissões de poluentes do biodiesel variam em função do tipo de matéria prima graxa, ou seja, principalmente o tamanho da cadeia do triglicerídeo utilizado na produção do biocombustível. Outra pequena diferença das emissões de poluentes foi verificada em função da produção de biodiesel a partir da esterificação com diferentes alcoóis, metanol ou etanol. O biodiesel metílico – FAME – *Fatty Acid Methyl Ester*, tende a ser mais poluente quando comparado ao biodiesel etílico FAEE – *Fatty Acid Ethyl Ester* devido a presença de hidrocarbonetos derivados de petróleo (CORRÊA E ARBILLA, 2006).

Segundo *U.S Environmental Protection Agency – EPA (2002)* uma comparação das emissões geradas a partir da combustão do biodiesel com as do diesel indicou que para o diesel há emissões de hidrocarbonetos totais, estes apresentam uma diversidade de compostos tóxicos para o ser humano. Os 21 compostos hidrocarbônicos tóxicos que provocam danos à saúde são identificados como fonte móvel de gases tóxicos “*mobile source air toxics*” – MSAT’s. Como o biodiesel apresenta menores quantidades de metais pesados e menores concentrações de enxofre este apresenta redução da emissão dos compostos MSAT’s em relação ao diesel mineral e seus aditivos, o que reduz os efeitos tóxicos para o ser humano. Em uma avaliação de onze compostos MSAT’s, o *US EPA* realizou a integração dos dados de forma a apresentar o impacto do biodiesel metílico nas emissões dos gases tóxicos, bem como dos hidrocarbonetos, em relação ao diesel mineral. O resultado da integração é apresentado na Figura 01, onde pode ser observada a relação de variação das emissões dos compostos hidrocarbônicos conforme o percentual de biodiesel adicionado ao

diesel de petróleo. O valor 0 % indica a concentração inicial correspondente ao diesel de petróleo, o valor de 100 % indica o biodiesel puro. Verifica-se que o valor de NOx aumenta com o aumento da pureza do biodiesel, enquanto os valores de CO, MP e HC caem conforme o aumento da concentração de biodiesel meio ao diesel de petróleo.

Figura 01 – Emissões de Biodiesel (BXX) frente a comparação com Diesel fóssil.



Fonte: U.S Environmental Protection Agency – EPA (2002).

As emissões oriundas do diesel possuem centenas de compostos orgânicos e inorgânicos particionados entre as fases particulada e gasosa. Estas fases contêm substâncias carcinogênicas como aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos que são classificados como “provavelmente carcinogênica para humanos” (IARC, 2001).

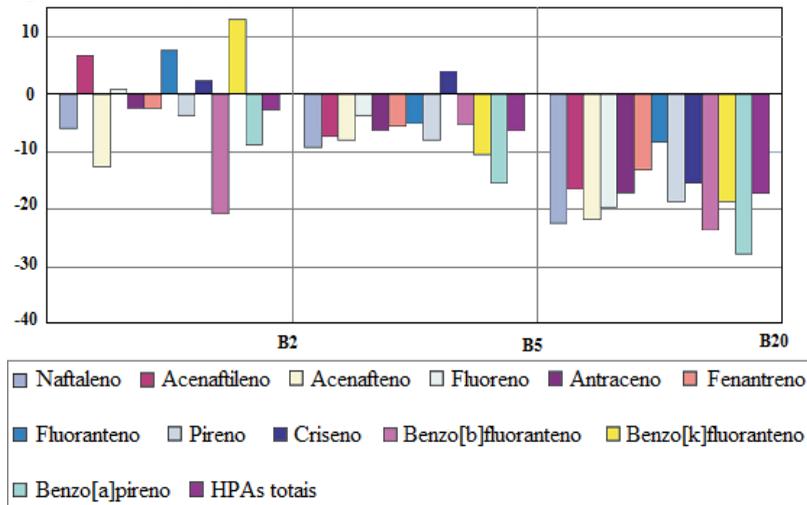
Dentre os compostos emitidos estão os NOx, grupo de gases altamente reativos, os quais contêm azoto e oxigênio, em quantidades variadas. O óxido de azoto é incolor e inodoro, um poluente comum. No entanto, o dióxido de azoto (NO₂), muitas vezes é visto na atmosfera como uma camada castanho-avermelhado principalmente nas áreas urbanas. Porém, o principal componente constituinte da poluição atmosférica é o ozônio ao nível do solo, que é produzido por uma reação entre o óxido de azoto (NOx) e compostos orgânicos voláteis (COV) na atmosfera. Os óxidos de azoto formam-se quando o

combustível é queimado a altas temperaturas. Outro efeito indesejado é a reação dos NOx e SOx com água formando ácido nítrico e ácido sulfúrico que quando precipitam na atmosfera são conhecidos como chuva ácida (*U.S Environmental Protection Agency – EPA, 2002*).

Corrêa e Arbilla (2006) identificam as concentrações de HPA's no gás de combustão para diesel puro e misturas de biodiesel no diesel a 2, 5 e 20%, referenciadas como B2, B5 e B20. O biodiesel empregado foi obtido por esterificação de óleo de mamona utilizando etanol e hidróxido de potássio. Foi verificado que o aumento da concentração de biodiesel reduziu as emissões de compostos HPA's.

Na Figura 02 pode-se verificar a redução média para 12 HPAs. Em comparação com as emissões do diesel, verificou-se reduções de 2,7% de emissões para B2, 6,3% para B5 e 17,2% para B20. Para os resultados com B2, os compostos que apresentam variação são o acenafileno, fluoreno, fluoranteno, criseno e benzo(k)fluoranteno. Para misturas B5 os resultados indicaram que 11 dos 12 HPAs estudados exibiram uma menor emissão, com exceção do criseno. Para misturas B20 todos os HPAs tiveram redução nas emissões. Um resultado interessante é observado no caso do benzo(a)pireno, este HPA apresentou redução para todos os casos estudados, o que é um bom resultado em função de suas elevadas características carcinogênicas (CORRÊA E ARBILLA, 2006).

Figura 02 – Redução percentual de PAH's com a exaustão do diesel.



Fonte: Corrêa e Arbilla (2006).

Dentre as diversas comparações feitas entre o diesel de petróleo e o biodiesel, é possível definir as principais vantagens entre estes combustíveis. Verifica-se no Quadro 01 uma relação de vantagens do uso de biodiesel frente ao diesel. É importante ressaltar que a análise considera todo o ciclo de vida, não se restringindo somente ao uso final do produto, ou seja, devem ser considerados aspectos relativos a todas as etapas do processo produtivo iniciando-se pelo cultivo da oleaginosa até a produção e comercialização do combustível (COSTA NETO, *et al.* 2000).

Quadro 01 – Principais vantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel.

Fator	Vantagem
Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> - livre de enxofre e aromáticos; - caráter renovável e biodegradável; - reduz emissões de material particulado, e gases tóxicos, porém apresenta maiores emissões de gases nitrogenados se comparado ao diesel; -possibilita o uso de óleos residuais de fritura.
Técnicas	<ul style="list-style-type: none"> -alto número de cetano; - apresenta boa lubrificidade;
Econômicas	<ul style="list-style-type: none"> -reduz a dependência do óleo diesel importado; - possibilita o fortalecimento do agronegócio; -induz um desenvolvimento regional sustentável; -gera créditos de carbono via Projetos de MDL.
Sociais	<ul style="list-style-type: none"> -gera empregos em áreas rurais; -contribui para a fixação do homem no campo.

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

A *U.S Environmental Protection Agency – EPA (2002)*, em uma análise mais aprofundada, caracteriza os impactos gerados pelo biodiesel traçando alguns benefícios. As considerações do órgão americano relacionando a qualidade do ar, redução de resíduos, qualidade da água, riscos ambientais, energia e economia são apresentadas no Quadro 02.

Quadro 02 – Avaliação do impacto gerado por Biodiesel.

Fator	Impacto Avaliado
Qualidade do ar	<ul style="list-style-type: none"> – Redução de poluentes atmosféricos, e de ocorrência do fenômeno de chuva ácida. – Redução de emissão de CO₂ e SOx.
Redução de Resíduo	<ul style="list-style-type: none"> – Quando um resíduo de óleo fritura é utilizado para produção de biodiesel, esse resíduo é desviado de um aterro sanitário ou sistema de esgoto. – O óleo residual de fritura é recuperado e transformado em um combustível – fonte totalmente renovável.
Riscos Ambientais	<ul style="list-style-type: none"> – Ao contrário do diesel convencional, o biodiesel não é tóxico e é biodegradável. Derrames e contaminações não exigem ações emergenciais.
Energia	<ul style="list-style-type: none"> – O biodiesel é um recurso renovável que pode ser produzido a partir de gordura vegetal, animal e óleos alimentares usados. É possível produzir biodiesel dentro do próprio país sem necessidade de importação.
Economia	<ul style="list-style-type: none"> – Para utilização de biodiesel, as frotas de motores á diesel são adaptadas por pequenas alterações em sistemas de filtros e borrachas de vedação.

Fonte: U.S Environmental Protection Agency – EPA (2002).

Os benefícios ambientais, aliados ao retorno financeiro proveniente do crédito de carbono, fazem com que o governo brasileiro invista em projetos de pesquisa de biodiesel, buscando inovações tecnológicas na área de combustíveis menos poluentes, onde o maior desafio é a redução das emissões de carbono. A redução de emissões de carbono oportuniza para que o Brasil possa requerer seus créditos de carbono, que poderão ser posteriormente negociados no mercado internacional conforme acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL). Em uma análise de obtenção de créditos de carbono, o uso do biodiesel se destaca, uma vez que com a redução de emissões de CO₂ é possível vender cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF), apoiados pela redução das emissões de gases poluentes. Outra oportunidade para negociação de créditos é devido a extensão territorial da área verde preservada do país. Com a redução da emissão de CO₂ a relação de emissão e absorção, hoje equivalentes, iriam se alterar oferecendo maior absorção que emissão de CO₂ oportunizando também os créditos de 'sequestro de carbono', através do Fundo Bio de Carbono (CBF).

2.2 MATÉRIA PRIMA E PROCESSOS

O biodiesel é produzido a partir de uma reação química entre óleos vegetais ou gorduras animais (triglicerídeos) e um álcool com uso de catalisadores ou não. Pode-se utilizar óleo de soja, girassol, amendoim, algodão, canola (colza), babaçu, dendê, pequi, mamona, entre outras, ou também gordura animal. Esses óleos podem ser brutos, degomados ou refinados, bem como óleos residuais de fritura. Os óleos vegetais tornaram-se mais atraentes devido a seus benefícios ambientais e o fato de serem fabricados a partir de recursos renováveis. Os óleos vegetais são fontes inesgotáveis de energia com conteúdo energético próximo ao de um combustível para motores diesel. Segundo Demirbas (2002) até meados de 2000 a utilização de óleo vegetal para produção de bicomcombustível não gerava custos aceitáveis tendo um preço final muito maior que o dos combustíveis fósseis. No entanto, com os recentes aumentos dos preços dos combustíveis, e as incertezas sobre a disponibilidade do petróleo, existe um interesse renovado na transformação desses óleos em combustível para os motores, principalmente pelo fato de este ser renovável, biodegradável, ter propriedades de lubrificação semelhante ao diesel de petróleo, baixas

emissões gerada pela combustão, não tóxico e essencialmente livre de enxofre e aromáticos, sendo uma opção eficiente e menos poluente que o diesel fóssil (RAMADHAS *et al.*, 2004). No entanto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas estão diretamente associadas com a qualidade do produto final, definição de tecnologia e ao rendimento do processo de produção.

As gorduras são basicamente compostas de triacilglicerídeos, sendo que o termo monoglicerídeo ou diglicerídeo refere-se ao número de ácidos graxos na cadeia. De acordo com o tipo de oleaginosa, são verificadas variações da composição química do óleo vegetal, essas são expressas em relação molar ao número de ácidos graxos presentes na estrutura (COSTA NETO *et al.*, 2000).

De uma forma geral, pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima pode ser utilizada para a produção de um biodiesel que atenda as especificações. Isso porque algumas matérias primas devido a grande cadeia de ácidos graxos ou presença de resíduos químicos não apresentam boas propriedades e estas podem ser transferidas para o biocombustível. Uma propriedade indesejada é a baixa estabilidade à oxidação que torna o armazenamento do biodiesel mais complexo e compromete o seu uso direto em motores a diesel (KIM *et al.*, 2004). A viscosidade muito alta é tecnicamente indesejável; por exemplo, o óleo de mamona é muito viscoso e por consequência, para processos ácidos e básicos, produz ésteres com viscosidade inadequada para utilização em motores.

É importante conhecer a viabilidade de uma matéria prima, tanto nos caracteres técnicos como econômico e sócio-ambiental. Em um ponto de vista técnico, para escolha de uma matéria prima, é importante identificar o teor de óleo presente na semente, identificar a complexidade exigida para extração, a produtividade por unidade de área, o equilíbrio agrônomico e econômico, o ciclo de vida da planta, a adaptação territorial, logística da matéria prima, além do impacto sócio ambiental do desenvolvimento da oleaginosa para produção de biodiesel (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Segundo Almeida (2002) as características do produto final frente ao processo e a matéria prima (óleo) utilizada apresentam algumas relações. O número de cetano, determinante da qualidade de ignição do combustível, depende diretamente da qualidade do óleo utilizado. Segundo Pinto *et al.* (2005) ésteres preparados a partir de ácidos graxos de cadeia longa ou saturados apresentam alto número de cetano, alto ponto de nuvem e maior calor de combustão, propriedades

importantes para um combustível. Por outro lado, estes ésteres possuem outras características prejudiciais aos motores como a alta viscosidade que pode causar entupimento de bico injetor. No Quadro 03 pode ser verificado o número de cetano para biodiesel produzido a partir das matérias primas óleo de soja, óleo de colza, óleo de algodão e óleo de dendê. Pode-se observar que o número de cetano do diesel de petróleo é menor que dos ésteres de biodiesel, o diesel é um combustível onde a queima do combustível por inteiro dentro da câmara de combustão é menos favorável que o biodiesel.

Quadro 03 – Número de cetano para biodiesel de diferentes fontes.

Combustível	Número de Cetano
Diesel	40
Éster Metílico de Soja	51
Éster Metílico de Colza	53
Éster Metílico de Algodão	52
Éster Metílico de Dendê	50

Fonte: Pinto *et al.* (2005).

O número de cetano de um combustível aumenta com aumento do tamanho da cadeia e decresce com o número de duplas ligações. A utilização de álcoois com cadeia longa, como etanol ou butanol tem um efeito desprezível no aumento do número de cetano. Ensaio das emissões de combustão de biodiesel mostraram que quando o número de cetano está na faixa de 55-60 o aumento dessa propriedade praticamente não afeta de forma significativa as emissões (HEYWOOD, 1988). No entanto Ullman *et al.* (1990), verificou que para o controle de uma única substância, óxido de nitrogênio (NOx), o aumento do número de cetano influencia a redução de emissões.

Outra propriedade que pode ser considerada é o ponto de fulgor que indica uma temperatura mínima na qual o óleo forma uma mistura inflamável com o ar. O ponto de fulgor é limitado por questões de segurança e prevenção de incêndios durante o manuseio e estocagem do combustível. Esta propriedade pode ser afetada pelas impurezas presentes no combustível que são em sua grande maioria decorrentes processo de transesterificação (COSTA, 2010).

Propriedades de escoamento como viscosidade, ponto de névoa e ponto de entupimento também podem ser afetados pelo tamanho da cadeia do triglicerídeo e número de ligações de ácidos graxos, sendo menos desejável quanto maior a cadeia de carbono do triglicerídeo (COSTA, 2010).

Na crescente demanda de pesquisas com foco no desenvolvimento de processo “limpo” são verificados trabalhos como Dias *et al.* (2008), Costa (2010), Demirbas (2003) apresentando alternativas para produção de biodiesel a partir de fontes totalmente renováveis sendo propostas pesquisas com substituição do metanol por etanol para realização da transesterificação de diferentes óleos gerando biodiesel totalmente renovável. Como contribuição para pesquisas científica, este trabalho propõe uma alternativa de produção de ésteres de biodiesel a partir do processo de transesterificação não catalítica com a utilização da semente de soja “*in natura*” e etanol. O processo de extração do óleo da semente e a conversão de ésteres ocorrem em uma só etapa, o uso de etanol sugere assim como Dias *et al.* (2008), Costa (2010) o apelo de produção de um biodiesel totalmente renovável.

Segundo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (2012), a soja é uma planta cultivada para fins alimentícios tanto para humanos quanto para animais. Um estudo realizado indicou que em 2012, a soja representou a maior porção de área cultivada no Brasil. Frente outras sementes, a soja é uma das plantações que está sendo geneticamente modificada. Atualmente 80% de toda a soja cultivada para o mercado comercial é transgênica podendo apresentar quantidade de óleo pouco variável em sua composição. A composição química média para semente de soja é apresentada no Quadro 04 abaixo.

Quadro 04 – Composição Química média da semente de soja.

Composto	Unidade	Valor
Umidade	g/100g	11,0
Proteína		38,0
Lipídios		19,0
Carboidratos		27,0

Cinzas		5,0
Minerais		
Cálcio	mg/100g	240
Fósforo		580
Ferro		9,4
Sódio		1,0
Potássio		1900
Magnésio		220
Zinco	µg/100g	3200
Cobre		980
Vitaminas		
A	µg /100g	12,0
E	mg/100g	1,80
B1		0,83
B2		0,30
Niacina		2,20
Fibras Alimentares		
Solúveis em H ₂ O	g/100g	1,80
Insolúvel em H ₂ O		15,3

Fonte: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (2012).

Segundo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (2012) a determinação da composição média para os ácidos graxos do óleo de soja, realizada por cromatografia gasosa pelo o método *AOAC International* 996.06, apresenta os constituintes conforme apresentado no Quadro 05.

Quadro 05 – Composição de ácidos graxos no óleo refinado.

Ácido Graxo	Massa Molar (g/mol)	Fração no Óleo (%)
Ácido Araquídico (C20:0)	312,10	0,29
Ácido Behênico (C22:0)	340,0	0,30
Ácido Esteárico (C18:0)	284,20	2,96
Ácido Linoleico (C18:2)	280,20	54,54
Ácido Linolênico (C18:3)	278,43	5,86
Ácido Oléico (C18:1)	282,20	20,95
Ácido Palmítico (C16:0)	256,17	10,67
Ácido Mirístico (C14:0)	-	Traços
Outros	-	4,43

Fonte: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (2012).

Embora necessário procedimento detalhado para converter óleo vegetal em ésteres de biodiesel, verifica-se que o processo de transesterificação do óleo vegetal em sua maioria é viável (BALA, 2005). A forma mais viável de produzir biodiesel é através do processo de transesterificação catalítica dos triglicerídeos, utilizando como solvente um álcool (metílico ou etílico) na presença de catalisadores básicos (NaOH, KOH), ácidos (ácido sulfúrico, HCl) ou enzimas (lípsases) (KUSDIANA e SAKA, 2004). Quimicamente a transesterificação do óleo significa tomar o complexo de ácido graxo, transformando o triglicerídeo em 3 moléculas de éster de ácido graxo (biodiesel), e uma molécula de glicerol. A composição do óleo vegetal

pode apresentar maior afinidade por solventes metílicos ou etílicos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

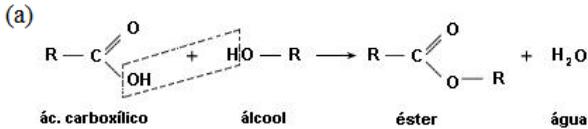
Segundo Demirbas (2002) a afinidade metílica ou etílica evidencia-se no caso da rota não catalítica de reações, onde o processo apresenta maior afinidade com etanol ou metanol e produz o biodiesel pelas reações simultâneas de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos carboxílicos. Para outros processos de produção, principalmente o de catálise básica, o processo reverso não ocorre e os ácidos carboxílicos presentes podem influenciar negativamente no rendimento da reação de transesterificação e qualidade do biodiesel. Nos casos de reação catalítica antes do processamento, dependendo da qualidade do óleo, é necessário tratamento como lavagem e neutralização para redução da acidez ou alcalinidade que envolve substâncias químicas e catalisadores como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio ou de potássio. O pré-processamento apresenta o inconveniente quanto à emissão de significantes quantias de dejetos prejudiciais ao meio ambiente (DEMIRBAS, 2002).

Costa Neto *et al.* (2000) também prevê que em processo supercrítico ocorre a reação reversa de esterificação do ácido carboxílico, onde a cadeia OH do ácido interage com um H da função álcool resultando em uma molécula de éster e outra de água. Assim, o controle dos percentuais de ácido carboxílico presente nos óleos, considerados indesejáveis para processos catalíticos, é indiferente para o processo supercrítico, podendo, neste processo, utilizar óleos ou grãos sem a necessidade de pré-processo. Para o processo supercrítico, a composição inicial de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos do óleo, é mais significativa, devido a relação com a velocidade da reação e degradação de ésteres.

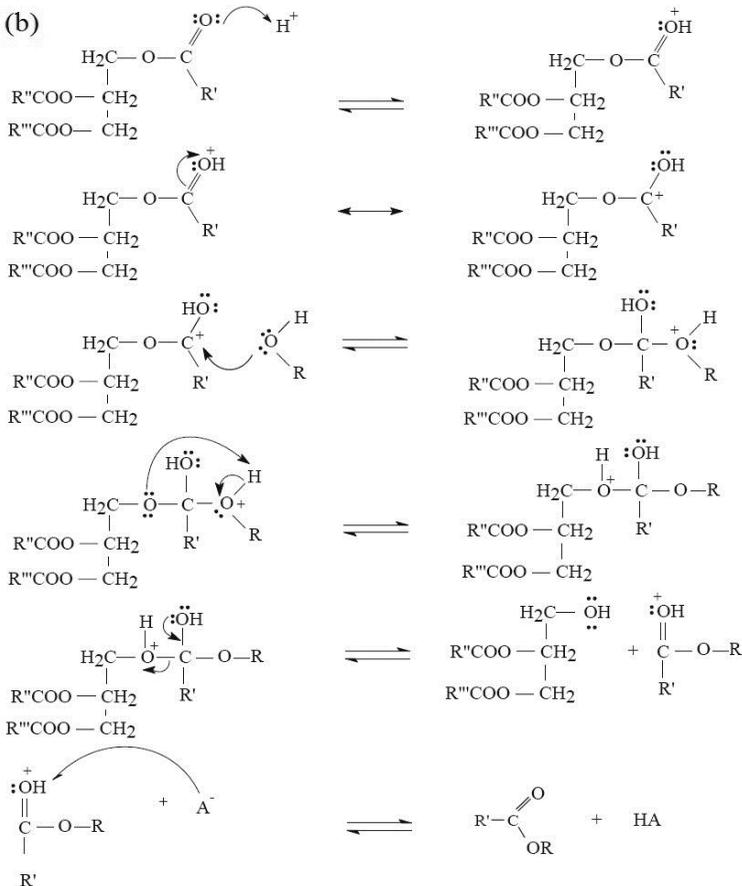
Para estequiometria da reação de transesterificação, quando isolada uma molécula de triacilglicerídeo, tem-se que a sequência é dada inicialmente pela quebra da ligação de triglicerídeo gerando uma molécula de diglicerídeo, posteriormente a molécula de diglicerídeo é quebrada, gerando uma molécula de monoglicerídeo. Se considerado óleos com maiores concentrações de moléculas de diglicerídeos, é proposta maior velocidade de reação, já que não é necessária a etapa de quebra da molécula de triglicerídeo, o que seria mais um processo de quebra de ligação demandando maior tempo para transesterificar. A cinética de rendimento da reação do etanol com triglicerídeo na relação 3:1 (etanol:triglicerídeo) propõe a geração de três moléculas de ésteres de ácido graxo e uma molécula de glicerol.

A representação da estequiometria da reação de esterificação é apresentada na Figura 03 (a), a de transesterificação do triglicerídeo de ácido graxo é apresentada na Figura 03 (b).

Figura 03 – (a) Representação da reação reversa de esterificação dos ácidos carboxílicos. (b) Representação da reação de transesterificação de biodiesel.



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

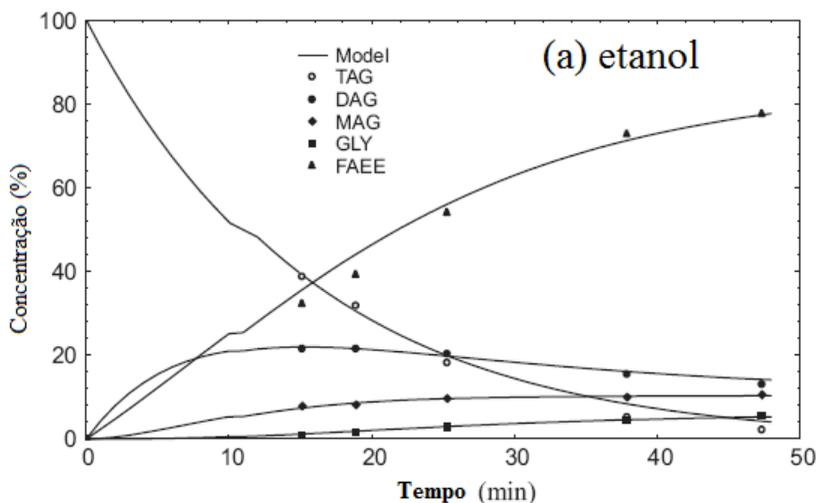


Fonte: Valle, (2009).

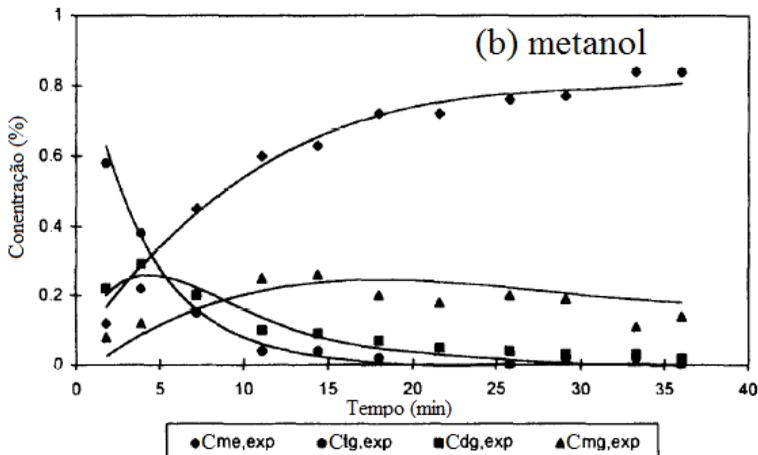
Uma avaliação do processo de transesterificação do óleo de soja refinado e etanol foi proposta por Trentin *et al.* (2011) e Diasakou *et al.* (1998). Foi considerada a reação de transesterificação com uso de etanol e metanol respectivamente. Foi proposta uma simulação da reação de transesterificação a partir do balanço de massa das espécies químicas onde são apresentados o consumo de etanol ou metanol, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos para formação de glicerol e FAEE – *Fatty Acid Ethyl Ester* ou FAME – *Fatty Acid Methyl Ester*.

Os perfis do comportamento dos monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerol e ésteres, formados ao longo da reação de transesterificação supercrítica com uso de etanol e metanol, são apresentados nas Figuras 04 (a) e (b).

Figura 04 – (a) Comportamento da reação de transesterificação de triglicerídeos com uso de etanol. (b) Comportamento da reação de transesterificação de triglicerídeos com uso do metanol.



Fonte: Trentin *et al.*(2011).



Fonte: Diasakou *et al.* (1998).

Segundo Ma e Hanna (1999) o equilíbrio da reação geralmente tende a favorecer a formação do éster. A reação acontece essencialmente por mistura de reagentes, porém, para o caso da transesterificação, o deslocamento do equilíbrio da reação pode ser influenciado por uma série de aspectos. Estes podem vir a atuar isoladamente ou em conjunto. Podem ser considerados:

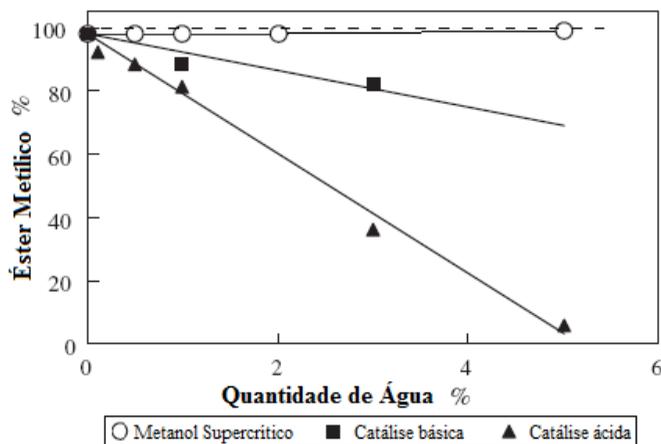
1. pureza dos reagentes;
2. presença / tipo de catalisador;
3. temperatura de reação;
4. razão molar álcool:óleo.

A pureza dos reagentes é um fator importante que afeta significativamente o rendimento de biodiesel. Para casos com uso de catalisador, o meio reacional deve estar isento de água a fim de evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triglicerídeos e formação de sabões. Os sabões acabam consumindo o catalisador levando a um aumento na viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação da glicerina (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Segundo Kusdiana e Saka (2001) no o processo não catalítico, teores de água de até 5% não apresentam influência significativa, favorecendo levemente o rendimento da reação. Tan *et al.* (2009) propõe que a produção de ésteres por processo supercrítico não é afetada pela presença de água em óleo na quantidade de 4-20% p/p. Foi identificado que o rendimento de ésteres aumenta com o aumento de água até limites de 20%. Vieitez *et al.* (2008) propõe que a adição de 5 e 10% p/p de água no óleo, representa um leve aumento no rendimento de éster. Verificou-se que o

rendimento da reação é levemente melhorado pelo aumento de água no meio reacional os limites de 10%. Foram realizadas comparações entre percentuais de degradação dos ésteres de acordo com a taxa de fluxo e foi identificado que a água reduz o efeito degradativo devido ao favorecimento da estabilidade oxidativa, principalmente do linoleato. Foram realizados experimentos nas condições de, relação molar etanol:óleo 40:1, pressão de 200 bar e temperaturas de 325, 300, e 275 °C para taxas de fluxo de 0,8 a 2,5 mL/min.

Na Figura 5 pode ser verificado um gráfico comparativo do efeito da concentração de água no rendimento do éster metílico, para os processos de transesterificação não catalítica com uso de metanol supercrítico, catalise ácida e catalise básica, proposto por Kusdiana e Saka (2001).

Figura 05 – Rendimento de metil ésteres em uma reação de transesterificação considerando o teor de água do álcool.



Fonte: Adaptado, Kusdiana e Saka, (2001).

Segundo Freedman *et al.* (1984) a composição química do álcool também interfere na reação de transesterificação, o processo ocorre preferencialmente com álcool de baixo peso molecular constituídos por cadeias alquílicas menores, tais como metanol e etanol.

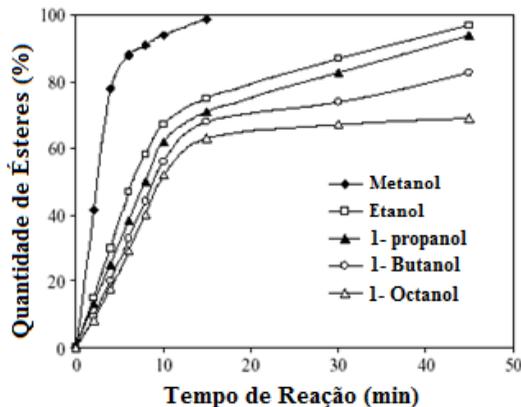
Alcoóis de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol e butanol podem ser usados para transesterificação supercrítica, sendo os dois primeiros os mais usados. O metanol é o álcool mais empregado para a produção de biodiesel, devido principalmente à sua maior

disponibilidade. A alcoólise com metanol (metanólise) também é tecnicamente mais viável (PINTO *et al.*, 2005; DEMIRBAS, 2005). Entretanto o metanol é um produto extremamente tóxico e necessita de grandes esforços para garantir a segurança dos operadores da planta de produção, assim, o etanol destaca sobre o metanol devido sua fonte renovável, mesmo sendo menos reativo. Diferentemente da metanólise, na etanólise alcalina há a formação de emulsões mais instáveis, o que dificulta o processo de purificação e afeta a conversão do óleo em biodiesel. Uma propriedade importante que confere estabilidade das emulsões é a polaridade da fase alcoólica, o processo com uso de etanol apresenta-se menos estável (ISSARIYAKUL *et al.*, 2007; ENCINAR *et al.*, 2007). Quanto maior a cadeia do álcool, menor é a polaridade e maior a solubilidade no triglicérido.

Pode-se afirmar que a tecnologia convencional de produção de biodiesel por via metílica está consolidada em virtude das características físico-químicas do metanol, como cadeia curta, polaridade e pela menor dificuldade na separação das fases do produto da reação de transesterificação (LIMA, 2004). Porém, em virtude das suas vantagens ambientais, por ser totalmente renovável e biodegradável, vêm sendo desenvolvidas várias pesquisas para produção de biodiesel empregando o etanol como agente transesterificante (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Um gráfico comparativo do comportamento do rendimento de ésteres ao longo do tempo de reação para diferentes tipos de álcool é mostrado na Figura 06. Foram consideradas mesmas condições experimentais e variado o tipo de álcool.

Figura 06 – Conversão de triglicédeos em ésteres de acordo com o tipo de álcool.



Fonte: Ma e Hanna, (1999).

Uma comparação entre as principais características do metanol e etanol absoluto é apresentada no Quadro 06.

Quadro 06 – Características do metanol e do etanol.

Fatores	Metanol	Etanol
Teor de Álcool	99,99%	99,4%
Separação de fases ésteres-glicerina	Rápida*	Mais Lenta*
Para 100 kg de óleo utilizando-se razão molar 6:1 / etanol:óleo	18,3 kg = ± 23L	24,4 kg = ± 31L
Desidratação	Destilação Simples	Destilação Azeotrópica
Origem Predominante	Fóssil	Renovável

*Depende da razão molar

Fonte: Adaptado Kusdiana e Saka, (2001) e Freedman *et al.*, (1984).

Mesmo a reação podendo estar associada ao tipo de catalisador utilizado Kusdiana e Saka, 2004 e Silva, 2007 identificaram que para reação não catalítica em meio supercrítico, maiores excessos de álcool, até relações de 40:1, apresentam maiores taxas de conversão. Isto se dá devido ao aumento da probabilidade de choque entre as moléculas dos reagentes utilizados (KUSDIANA e SAKA, 2004). Reações de transesterificação metílica catalisadas por álcali requerem razões molares álcool:óleo que variam entre 3,3:1 a 6:1. As reações catalisadas por ácidos requerem razões molares que podem chegar a valores como 30:1 (FREEDMAN *et al.*, 1984).

Diferentes fontes de matérias primas para transformação em biodiesel já são conhecidas. Dias *et al.* (2008) utiliza óleo residual de fritura e etanol e através de uma catálise ácida produz biodiesel. Kiwjaroun *et al.* (2009) utiliza o óleo de palma para uma comparação entre dois diferentes métodos de produção, catálise alcalina e a produção de biodiesel com metanol supercrítico.

Em um processo alternativo, por produção de biodiesel induzido por micro-ondas (2,45GHz), Vasconcelos (2011), utilizou

etanol absoluto e matérias primas (gordura de frango, óleo de soja e óleo de girassol) e catalisador ácido sulfúrico para produção de biodiesel. Foram alcançados rendimentos de 98% p/p para experimentos nas condições de estequiometria de 8:1, 3,77% V/V de catalisador e tempo de emissão de micro-ondas de 60 minutos. O aumento da relação molar etanol:óleo não teve contribuição significativa para o aumento do rendimento da reação.

A produção de biodiesel não catalítico a partir da semente de soja “*in natura*” com etanol em estado supercrítico é uma metodologia diferenciada onde é exigida menor preparação da matéria prima, são gerados menores volumes de resíduos líquidos e é possível o reaproveitamento da semente carbonizada no processo.

2.3 PROCESSO SUPERCRÍTICO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

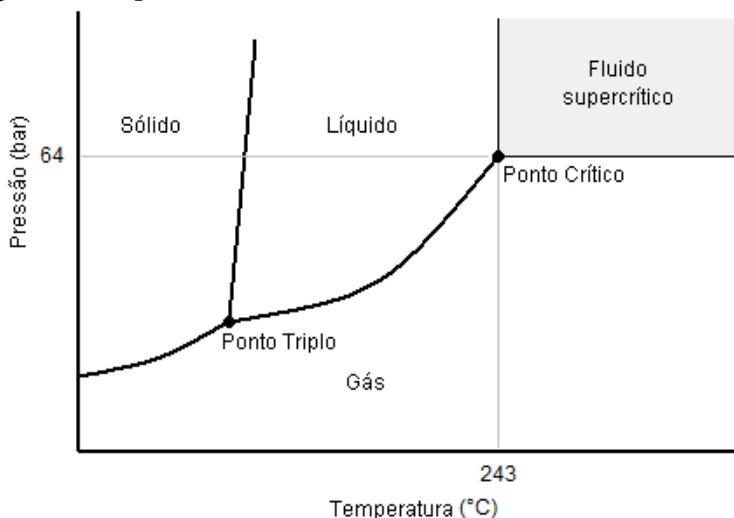
A produção de biodiesel via rota catalítica é um processo complexo que além de trazer inconvenientes ambientais provenientes do descarte dos catalisadores utilizados, é afetado por variáveis como a presença de umidade e teor de ácidos graxos livres (KUSDIANA E SAKA, 2004). O biodiesel muitas vezes, exige tratamentos químicos antes da comercialização, gerando custos e quantias significativas de resíduos de glicerina não pura e águas residuais (KIWJAROUN *et al.*, 2009).

A produção não catalítica do biodiesel com álcool em condições supercríticas tem sido estudada e já é possível verificar rendimentos, em torno de 80 a 98% (ANISTECU e TAVLARIDES, 2009). O processo simultâneo de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos tende a favorecer bons rendimentos (DEMIRBAS, 2002). Algumas vantagens frente ao processo de transesterificação por catalise ácida e básica são: o tempo de reação que é bruscamente reduzido, a pureza elevada dos ésteres gerados, não existe geração de água residual ou necessidade de reposição de catalisador, o fato da reação ocorrer em fase homogênea elimina possíveis problemas difusivos. Algumas desvantagens são: o sistema trabalha a alta pressão, alta temperatura, demandando proporcionais custos energéticos para aquecimento (KUSDIANA E SAKA, 2004 e KIWJAROUN *et al.*, 2009).

O processo supercrítico consiste no aumento da temperatura e pressão até que o fluido no interior do leito atinja o estado físico

denominado supercrítico. No estado supercrítico a distinção entre fases líquidas e gasosas desaparece, o fluido não pode ser liquefeito através do aumento de pressão e o gás não pode ser formado com o aumento da temperatura. A temperatura crítica é a temperatura mais alta na qual um gás pode ser convertido em líquido pelo aumento de pressão. Já a pressão crítica é a pressão mais alta na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura (GIANNELOS *et al.*, 2002). O diagrama de fases do etanol com destaque para pontos de temperatura e pressão em estado supercrítico pode ser verificado na Figura 07.

Figura 07 – Diagrama de fases do etanol

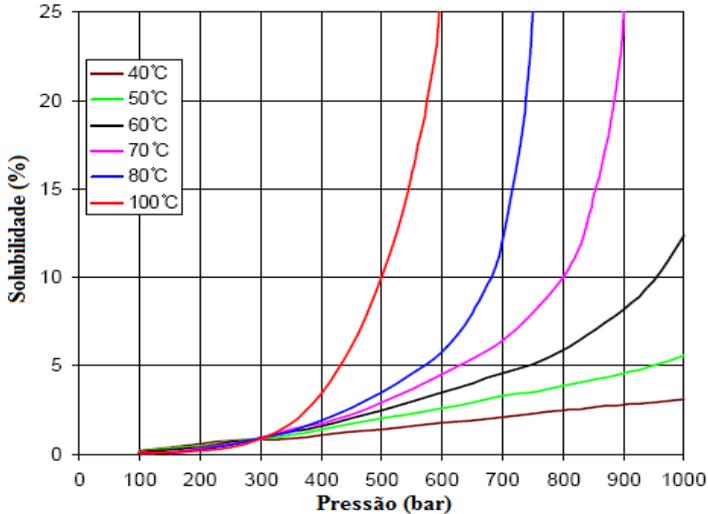


Fonte: Russel, (2006).

Para reações supercríticas com utilização de CO_2 , a solubilidade é fortemente dependente da temperatura e pressão (ANISTECU e TAVLARIDES, 2009). Para processos com pressões controladas, pode-se correlacionar o aumento da pressão com o aumento do rendimento da reação de transesterificação. A difusão de pequenas quantidades de óleo extraída a partir da semente facilita a interação deste em meio supercrítico melhorando a dinâmica de transesterificação. A retirada do CO_2 pode vir a reduzir o custo da operação, já que se faz a redução dos custos de compra de bombas, cilindro de gás, linha de admissão e sistema de controle de processo. O perfil de solubilidade de óleo de soja

em CO₂ a diferentes pressões e temperaturas é apresentado na Figura 08.

Figura 08 – Solubilidade de óleo de soja em CO₂ supercrítico.



Fonte: Anistecu e Tavlarides (2009).

O fluido supercrítico apresenta características de gases e líquidos, suas propriedades podem variar em ampla faixa de temperatura e pressão. A variação de uma ou mais condições do processo podem afetar diretamente a reação devido à mudança de propriedades dos fluídos. Para o estudo proposto, a pressão mostra-se totalmente dependente da temperatura, não há um controle individual sobre a variável pressão, sendo maior a pressão quanto maior a temperatura.

Para fluido supercrítico observa-se que próximo ao ponto crítico existe uma variação muito brusca da densidade. Isto acontece porque uma pequena variação na pressão implica em uma grande variação no volume específico e massa específica. Isto explica porque a pressão é um fator mais importante que a temperatura no controle da densidade do fluido supercrítico. Deve-se lembrar também que a massa específica apresentada por fluidos supercríticos são próximas a de líquidos, com valores entre 0,6 a 1,6 g/cm³.

A temperatura e pressão crítica para os fluidos de interesse são apresentados no Quadro 07.

Quadro 07 – Temperatura crítica e pressão crítica para fluidos de interesse

Fluido	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)
Metanol	239,05	81,0
Etanol	243,10	64,0
CO ₂	31,10	73,76
Água	374,20	220,48

Fontes: Demirbas, 2006.

Influência da temperatura e pressão na viscosidade

A viscosidade de um fluido supercrítico apresenta valor semelhante ao dos gases, essa pode ser alterada pela variação da temperatura e pressão no leito.

Influência da temperatura e pressão na solubilidade do soluto

A solubilidade é uma medida da afinidade do par fluido supercrítico e do soluto. Dessa forma qualquer alteração nos fluidos resulta em modificações quanto a solubilidade do meio.

A solubilidade do soluto no fluido supercrítico está relacionada diretamente à sua densidade e então pode ser controlado pela mudança de pressão e temperatura do leito. A densidade no caso do CO₂ pode variar aproximadamente 0,14 a 1,0 g/cm³.

A solubilidade do óleo de soja em etanol supercrítico varia de acordo com a temperatura e pressão do sistema. Com o aumento da temperatura e pressão, evidencia-se um aumento da solubilidade devido, principalmente, as alterações da constante dielétrica do etanol que reduz se aproximando da do óleo.

Se consideradas variáveis independentes, temperatura e pressão, é possível propor que o aumento da temperatura acarreta dois efeitos contrários em relação a solubilidade. Em um primeiro momento (a), o aumento da temperatura a uma pressão fixa reduz a densidade do fluido supercrítico reduzindo a solubilidade. A um segundo momento (b), o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor dos compostos, aumentando a solubilidade. Em padrões de pressão elevados, o efeito dominante é (b). Em pressões pouco acima do ponto crítico, o efeito dominante é o (a). Para o estudo proposto a pressão é dependente da temperatura.

Na transesterificação em condições supercríticas, observa-se que o aumento da temperatura tem uma influência favorável sobre a conversão de ésteres. Segundo Demirbas (2008) o rendimento de biodiesel no processo supercrítico pode ser afetado pela temperatura, pressão, razão molar entre álcool:óleo e teor de água.

Quando o meio reacional atinge condições supercríticas, a reação de transesterificação é favorecida devido às alterações da constante dielétrica, viscosidade, densidade específica e polaridade. Estas são alteradas favorecendo a interação e solubilidade entre componentes da mistura. Segundo Kusdiana e Saka (2004) em meio supercrítico a constante dielétrica dos álcoois altera drasticamente, chegando a um valor muito próximo ao do óleo vegetal, favorecendo uma mistura quase homogênea entre o álcool e o óleo vegetal. O comportamento do etanol é semelhante ao do metanol, porém o etanol é um álcool com menor polaridade, o que repercute diretamente na solubilização do óleo vegetal. Entretanto, deve-se considerar que o aumento da temperatura eleva taxa de solubilização do álcool em óleo.

Com base no estudo de Kusdiana e Saka (2004) pode-se propor um mecanismo de transesterificação do óleo vegetal em condições supercríticas. No estado supercrítico, dependendo da pressão e da temperatura, a ligação do hidrogênio é significativamente mais fraca, permitindo que o álcool se torne um radical livre. Na reação de transesterificação não catalítica, supõe-se que uma molécula do álcool, devido a alta pressão, interage diretamente com a carbonila do triglicerídeo. A reação de transesterificação é completada através da transferência do etóxido ou metóxido, formando éster e diglicerídeo. De maneira similar, o diglicerídeo é transesterificado formando éster e monoglicerídeo que é convertido em mais uma molécula de éster e glicerol.

Foi realizado um levantamento de experimentos supercríticos não catalíticos, com uso de metanol e etanol. Foram comentadas as condições experimentais utilizadas e as observações dos autores sobre o processo e o resultado final das reações.

Han *et al.* (2005) realizou experimentos com metanol supercrítico e óleo de soja. O experimento foi realizado nas condições, relação molar de 24:1, temperatura de 280 °C, pressão de 150 bar e relação molar CO₂:Metanol de 10:1. Foi obtido o rendimento máximo de 98,5% p/p. Observou-se que o processo requer muita energia para atingir as condições de operação. Quando realizados experimentos a 300°C, foi possível verificar que a reação ocorreu em 5 min. Verificou-

se também que as constantes de velocidade da reação aumentaram com aumento da pressão.

Kusdiana e Saka (2001) realizaram experimentos com metanol supercrítico e óleo de fritura. O experimento foi realizado nas condições, relação molar metanol:óleo de 42:1, temperatura de 350 °C e pressão de 430 bar. Foi obtido o rendimento máximo de 95% p/p em 2 a 4 minutos de reação. Quando realizados experimentos a 230 °C, observou-se que o rendimento foi de 70% em 1 hora de reação, a 300°C o rendimento foi de 80% em 4 minutos de reação, a 400 °C o rendimento foi de 97% em 2 minutos de reação. Foi indicado que a constante de velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura.

Kusdiana e Saka (2004) realizaram experimentos com metanol supercrítico, óleo de fritura e diferentes concentrações de água. O experimento foi realizado nas condições, relação molar metanol:óleo de 42:1, temperatura de 350 °C e pressão de 430 bar e concentrações de água em etanol variando de 10 a 36%. Foi obtido um rendimento máximo de 97% p/p em 1 a 4 minutos de reação. Verificou-se que com uso de metanol o rendimento de conversão manteve-se em 97% para qualquer teor de água, diferente dos processos ácidos e básicos comparados no estudo, que apresentaram acentuada redução do rendimento de ésteres.

Vieitez *et al.* (2008) realizaram experimentos com etanol, CO₂ supercrítico e óleo de soja. O experimento foi realizado em regime contínuo nas condições de relação molar de 40:1, temperatura de 350 °C e pressão de 200 bar. Foi obtido um rendimento máximo de 77,5% p/p para regime de 1 mL/min. Ficou evidenciado que a partir de uma determinada relação molar, o aumento da quantidade de etanol não afeta o rendimento da reação. Verificou-se que a temperatura exerce forte influência no processo de transesterificação e a presença de água mostra efeito favorável a formação de ésteres, sendo a água um possível catalisador.

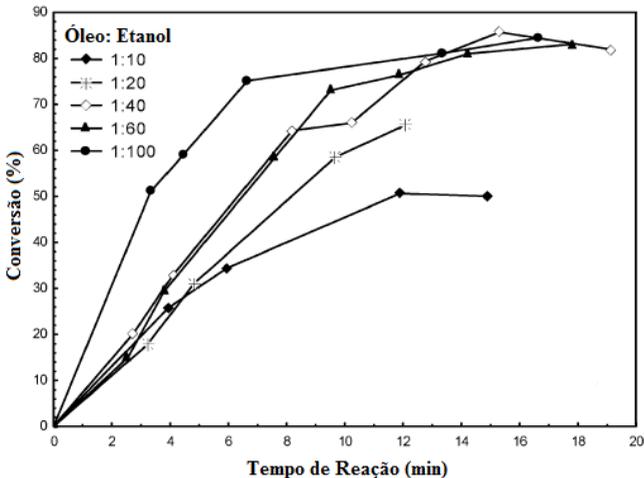
Madras *et al.* (2004) realizaram experimentos com etanol ou metanol, CO₂ supercrítico e óleo de girassol. O experimento foi realizado nas condições de relação molar álcool:óleo de 40:1, temperatura de 400 °C e pressão de 200 bar. Foi obtido um rendimento máximo de 95% p/p em 30 minutos de reação. A velocidade da taxa de conversão, quando o aumentada a temperatura, se difere conforme o tipo de álcool utilizado, metanol ou etanol.

Gui *et al.* (2009) realizaram experimentos com etanol, CO₂ supercrítico e óleo de palma. O experimento foi realizado nas condições de relação molar de 30:1, temperatura de 349 °C e pressão de 6,38 MPa. Foi obtido um rendimento máximo de 79,2% p/p em 30 minutos de reação. O tratamento estatístico dos resultados experimentais indicaram que os coeficientes de regressão para temperatura, pressão e tempo são positivos em relação ao rendimento da reação.

Demirbas (2008) realizou uma reação de transesterificação do óleo de linhaça, via processo supercrítico. Em um primeiro momento, foi observado que o aumento da temperatura da reação teve uma influência favorável sobre o rendimento de ésteres. No segundo momento, verificou-se que o rendimento de biodiesel aumentou com o aumento da razão molar de etanol:óleo chegando a um limite que não houve mais efeito.

Silva (2007) realizou uma transesterificação não catalítica de óleo vegetal com etanol supercrítico em um reator contínuo. Os experimentos foram realizados a 200 bar e temperatura de 350 °C, condição definida com base no melhor resultado obtido em etapas anteriores. Foram avaliadas as razões molares etanol:óleo de 10:1, 20:1, 40:1, 60:1 e 100:1. Foi evidenciado que a partir de um determinado tempo, o aumento do conteúdo de álcool, praticamente não afeta o equilíbrio da reação. Na Figura 09 é possível observar o efeito que a razão molar etanol:óleo provoca no rendimento das reações de transesterificação supercrítica do óleo vegetal.

Figura 09 – Taxa de conversão para razões molares de Óleo:Álcool na reação de transesterificação não catalítica de óleo vegetal.



Fonte: Silva, 2007.

Silva (2007) obteve rendimentos de ésteres superiores a 80% pelo método supercrítico com uso de razão molar 40:1. Esta razão molar etanol:óleo apresentou o melhor efeito na conversão de ésteres em reações não catalíticas. Quando considerada a necessidade de contato entre moléculas de triglicérido e etanol, Kusdiana e Saka (2004) propõe que, em maiores relações molares de etanol:óleo aumenta a probabilidade de choque entre as moléculas favorecendo a reação até o limite de saturação, quando toda molécula de triglicérido está “envolta” por moléculas de etanol.

Este estudo propõe o desenvolvimento de um processo de transesterificação supercrítica não catalítica com uso de etanol e semente de soja, onde a extração do óleo e reação de transesterificação ocorre em uma só etapa. Não foram verificados estudos com essa proposta na literatura pesquisada, o estudo de Tavlarides *et al.* (2006) é o que mais se aproxima da proposta realizada. Tavlarides *et al.* (2006) propõe o uso de dois reatores, um para extração e outro para transesterificação, diferente da proposta realizada onde a extração e reação ocorrem em uma só etapa. O processo prevê a redução de mão de obra. Os procedimentos com uso de etanol é simplificado não sendo necessário profissional com alta capacidade técnica para controle operacional. É proposto ainda o uso de semente “in natura” não sendo necessário o pré-processamento da matéria prima, produzindo um biodiesel totalmente renovável.

2.3.1 Reatores

Na literatura podem ser verificados diversos tipos de reatores para transesterificação de ésteres. Observa-se que, de acordo com o processo produtivo, esses se mostram com melhor ou pior eficácia para produção de biodiesel.

De uma forma geral, o processo contínuo para produção de biodiesel conta com uma seção tubular helicoidal com fluxo concorrente onde os reagentes podem entrar por linhas de fluxo longitudinais independentes. Observa-se a necessidade do emprego de bombas dosadoras para controle do fluxo de reagentes, estas apresentam preços consideráveis no montante da planta de produção. Avellaneda e Salvadó (2011) utilizaram reator helicoidal para produção de biodiesel por catálise básica. Galante (2012) e Feng *et al.* (2011) realizaram estudos

considerando um reator de fluxo contínuo em coluna porosa. Dias *et al.* (2008), utiliza da forma comercial para produção de biodiesel catalítico, sendo o reator em batelada com agitação mecânica. Vasconcelos (2011) utilizou um reator leito fixo, regime de batelada, com agitação mecânica para produção de biodiesel por catálise ácida induzida por microondas. Henriques (2012) utiliza um reator leito fluidizado empacotado com lipase de *Candida antarctica* imobilizada, para produção de biodiesel por rota enzimática. Silva *et al.* (2008) e Anistecu *et al.* (2008) utilizaram reator microtubular contínuo para produção de biodiesel por processo supercrítico não catalítico. Tavlarides *et al.* (2006) utilizou um sistema semi contínuo, multiestágio, com extração do óleo da semente e posterior transesterificação deste óleo extraído.

É possível verificar que a agitação do leito do reator aumenta o número de colisões entre moléculas, facilitando a interação etanol e óleo, favorecendo a reação de transesterificação. Para o caso de reatores contínuos isto é realizado geralmente por redução do raio da tubulação do reator, inserção de diversos pontos de admissão promovendo a mistura dos reagentes em fase inicial por turbulência, conforme considerações de Galante (2012). Os reatores supercríticos apresentam-se como tubos onde os reagentes são inseridos após uma mistura externa, ou um dos componentes, geralmente o álcool, é inserido na câmara de reação superaquecida, entrando em estado supercrítico.

2.3.2 Efeito da Temperatura na produção de biodiesel

A relação da temperatura e tempo de exposição dos ésteres no leito de reação podem gerar redução do rendimento de biodiesel (Vieitez *et al.*, 2008). Como uma reação indesejada, que pode ocorrer no processo proposto, está o craqueamento ou pirólise, nome dado ao um processo químico para o qual moléculas orgânicas são quebradas em moléculas mais simples pela quebra de ligações de carbono por ação térmica ou catalítica.

O craqueamento, consiste na decomposição de um óleo na ausência de oxigênio ou de quaisquer outros agentes oxigenantes. Dependendo do tempo de residência do reagente na zona aquecida, fala-se de pirólise rápida ou mesmo de pirólise *flash*, a última para tempos de permanência da ordem de alguns segundos (SOARES *et al.*, 2004).

Por exemplo, um alcano mais estável termicamente é o metano. Para quebrar a ligação C-H do metano, é necessária uma temperatura superior a 1.400 °C sob pressão atmosférica. Para craquear o etano, a

temperatura é na faixa 600-800 °C. Os hidrocarbonetos com cadeias longas quebram na ligação C-C quando a temperatura atinge cerca de 450 °C em pressões atmosféricas. Em um processo de craqueamento, verifica-se que a taxa de rompimentos e os produtos finais são fortemente dependentes da temperatura de reação, e para o caso das reações catalíticas, são dependentes da presença de catalisadores (SOARES *et al.*, 2004).

Segundo Soares *et al.* (2004) as temperaturas de craqueamento para alguns óleos vegetais são apresentados no Quadro 08.

Quadro 08 – Temperatura de craqueamento para óleos vegetais.

Óleo	Temperatura de Craqueamento (°C)
Soja	350 a 400
Dendê	330 a 380
Mamona	350 a 400

Fonte: Soares *et al.*, (2004).

Segundo Soares *et al.* (2004) a pirólise do óleo de babaçu, óleo de pequi e óleo de palma ocorre entre 300 e 500 °C. Os rendimentos verificados são da ordem de 60 a 80% do volume reagido. Usando um cromatógrafo gasoso para analisar os produtos obtidos, verificou-se presença de alcanos lineares, 1-alcenos e pequenas quantidades de hidrocarbonetos cíclicos. Verificou-se ainda a ausência de compostos oxigenados nos produtos analisados.

Lima *et al.* (2004) usou óleo de soja, óleo de rícino e óleo de palma nas temperaturas entre 350 e 400 °C. Como resultados foram obtidos dois tipos de fase líquida: uma fase aquosa e uma fase orgânica. A fase orgânica foi destilada em quatro frações: F1 <80 °C, 80 <F2 <140 °C, 140 <F3 <200 °C e F4> 200 °C. Verificou-se que os três óleos apresentaram rendimentos semelhantes para as frações. A fração F4 do óleo de soja apresentou os compostos de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos. A fração F4 do óleo de rícino apresentou também, a maior concentração de compostos de cadeia longa de hidrocarbonetos (C15-C16) e ácidos graxos (C11-C12), do que os óleos de soja (C11-C14) e de palma (C7- C11).

Doll *et al.* (2008) estudou propriedades de biocombustíveis obtidos por pirólise, tais como viscosidade, densidade e tensão

superficial. Os combustíveis foram obtidos por pirólise com uso de soja refinado e catalizador a temperaturas de 350°C. Estas propriedades físicas foram estudadas para o biodiesel B100% e misturas com diesel mineral.

Suarez *et al.* (2009) utilizou dos procedimentos de Lima *et al.* (2004), pirolizando óleo de soja refinado as temperaturas de 350 e 400°C, objetivando a obtenção da fração F4 da pirólise do óleo de soja. A fração F4 foi misturada a várias concentrações de diesel mineral. Concluiu-se que a adição de biodiesel em diesel mineral, aumenta substancialmente a lubrificidade da mistura líquida, independentemente deste ser produzido por transesterificação ou por pirólise.

Nunes *et al.* (1986) iniciou estudos de hidrocraqueamento de óleo de soja em alta pressão. Os autores compararam processos de reação, com e sem o uso catalisador. Foram testados mono (óxidos) e catalisadores bifuncionais. Usando Ru e Rh suportado em sílica com alumina e hidrogênio a uma pressão inicial de 20 a 30 bar, observou-se a hidrogenação, do óleo de soja quando esta atingida temperatura aproximada de 200 °C. Observou-se a hidrogenólise, quando a ligação simples carbono-carbono é rompida ou sofre "lise" pelo hidrogênio, para temperaturas pouco abaixo de 400 °C. A análise em fase gasosa, retirada no fim do experimento, sugeriu a existência de reações de descarboxilação e formação gases. Os rendimentos calculados em produtos, incluindo produtos gasosos, estavam perto de 83%. Foi afirmado o hidrocraqueamento de soja com uso de catalisadores.

Vieitez *et al.* (2008) identificou a decomposição de FAEE - *Fatty Acid Ethyl Ésters* para experimentos de transesterificação não catalítica com óleo de soja e etanol supercrítico. Foram realizados experimentos a 350 °C e 200 bar. Foi proposta uma equação para degradação dos ésteres, considerou-se que o ácido palmítico não sofre degradação devido a boa estabilidade, contudo, se determinado o aumento do percentual deste éster na amostra de biodiesel, pode-se propor que houve a redução dos ésteres mais instáveis. A decomposição foi calculada conforme Equação 1.

$$decomposição (\%) = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{C160}} \right)_S \times \left(\frac{P_{C160}}{\sum P_i} \right)_O \right] \quad (1)$$

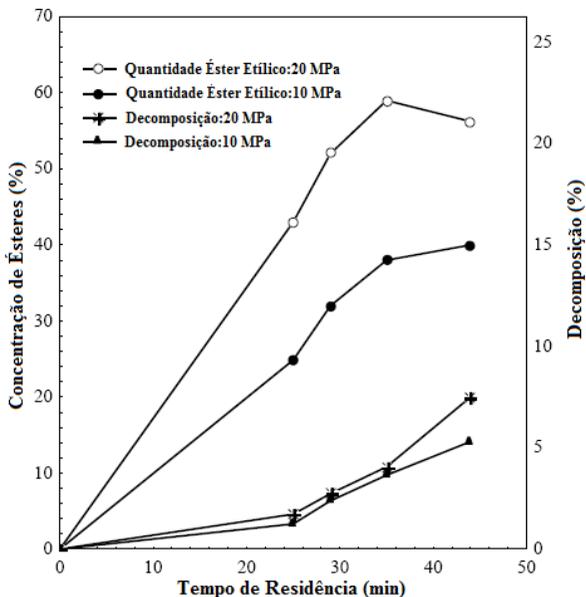
Onde $\sum P_i$ é a soma de todos os ésteres, P16:0 é o percentual de éster palmitato, "S" e "O" indica que as composições das amostras

foram avaliadas para a composição da amostra de biodiesel e composição inicial de óleo respectivamente.

Aimaretti *et al.* (2009) identificou altas taxas de decomposição de ésteres no processo de transesterificação supercrítica. Foi sugerido que reações secundárias de glicerol com outros compostos do meio reacional podem estar provocando a degradação dos ésteres formados. Sugeriu-se a utilização de reatores em série com separação da intermediária do glicerol.

O efeito da temperatura para produção de biodiesel supercrítico não catalítico foi estudado por Silva *et al.* (2007). Os experimentos foram realizados em condições molares de 20:1, pressões de 200 bar e temperaturas de 250 a 325 °C. Foi possível verificar que inicialmente a temperatura promoveu o aumento da taxa de reação aumentando a formação de ésteres etílicos. A 250 °C, foi obtido 19% p/p em 25 minutos de reação em condições supercríticas, para temperaturas de 325 °C obteve-se 53% p/p no mesmo tempo. Para experimentos com tempos de residência de 45 minutos a temperaturas de 250 °C e 325 °C foi observada uma decomposição de 1,1% p/p e 4,8% p/p respectivamente. O rendimento máximo de ésteres foi de 70% p/p. Os resultados de decomposição calculados pela equação proposta por Vieitez *et al.* (2008) é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Efeito do tempo de residência para temperatura de 325 °C e relação molar 1:1



Fonte: Silva *et al.* (2007).

O tempo de residência dos ésteres dentro do reator pode provocar a degradação e conseqüente redução da concentração de ésteres etílicos. Este efeito, também foi observado por Kusdiana e Saka (2006), Silva *et al.* (2007), Vieitez *et al.* (2009), Aimarete *et al.* (2009) e Anistecu *et al.* (2008).

2.3.3 Padrões para o Biodiesel

A resolução ANP nº 7 de 19 de março de 2008 – DOU 20/03/2008, estabelece a especificação do biodiesel B100 a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. As especificações nacionais foram definidas com base nas normas ASTM D6751 *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2010), e EN 14214, do *Comité Européen de Normalisation*.

Dentre outras normas de importância mundial verifica-se a existência da DIN 51606, normativa Alemã. Esta norma quando comparada a EN 14214, é menos exigente, pois especifica valores limites mais elevados (GOMES, 2006).

No cenário nacional o biodiesel B100 ainda não é utilizado. A Lei 11097/05 determina a obrigatoriedade de percentuais de biodiesel

ao diesel sendo obrigatórias as misturas de 5%. As especificações da mistura diesel e biodiesel é estabelecida pela resolução ANP 15/2006.

A normatização vigente para o controle de qualidade do biodiesel no Brasil engloba basicamente dois grupos de parâmetros. O primeiro grupo estabelece parâmetros associados às propriedades combustíveis do biodiesel, tais como índice de cetano, estabilidade oxidativa, poder calorífico, ponto de fulgor, etc. O segundo grupo define parâmetros relacionados à composição química e pureza do biocombustível, tais como, teor de éster, álcool, glicerol livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos (ANTONIOSI FILHO *et al.*, 2007).

Com base nas normas ANP 7/2008, ASTM D6751, EN 14214 e DIN 51606, realizou-se o levantamento de um quadro comparativo dos padrões de biodiesel. O quadro comparativo encontra-se no Anexo A.

Na seção 3 é apresentado o material e métodos para a produção de biodiesel supercrítico a partir da semente de soja “*in natura*” com uso de etanol em estado supercrítico.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a caracterização da semente e etanol utilizados para a reação, a etapa de construção do reator supercrítico, procedimento experimental e os métodos analíticos utilizados para quantificar o rendimento de ésteres de biodiesel.

3.1 SEMENTES E ETANOL

Para produção do biodiesel foram utilizadas sementes de soja da marca VITAO, etanol comercial e etanol absoluto da marca VETEC. Para padronização experimental buscou-se utilizar o mesmo lote de sementes e mesmas marcas de etanol durante todo o planejamento. Com isso evitou-se a variação quanto aos padrões da matéria prima.

A semente foi utilizada nas condições mais naturais possíveis, sem pré-processamento sendo considera a presença da casca. Segundo Restle *et al.* (2004) a semente de soja possui de 18-22% de óleo que apresenta peso molecular de 884g/mol e densidade de 0,891 g/cm³. Experimentos de secagem, realizado para as diferentes granulometrias indicaram que a semente de soja possui de 10,7 -11,2% de umidade, foi assumida a umidade média de 11%. Segundo Dilger *et al.* (2004) a casca da soja representa 7 a 8% do peso do grão. A composição química da casca da semente de soja é de aproximadamente 75-89% de polissacarídeos não amiláceos compostos por celulose, hemicelulose e pectinas. Outros componentes que estão presentes na casca de soja são proteínas (9-12%), cálcio (0,53%) e fósforo (0,18%).

O etanol utilizado é proveniente da fermentação de açúcares, produzido a partir da cana de açúcar, uma biomassa de origem agrícola e renovável. Apresenta-se com fórmula química sendo C₂H₆O, peso molecular de 46,06 g/mol e densidade de 0,789 g/cm³ (MACEDO, 2004).

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

O projeto de construção do reator supercrítico foi realizado tomando como referência os modelos existentes no laboratório de controle de processos do departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Buscou-se

otimizar o processo operacional do reator desenvolvendo um equipamento de fácil manuseio e que possibilite a realização de experimentos em regime batelada ou contínuo.

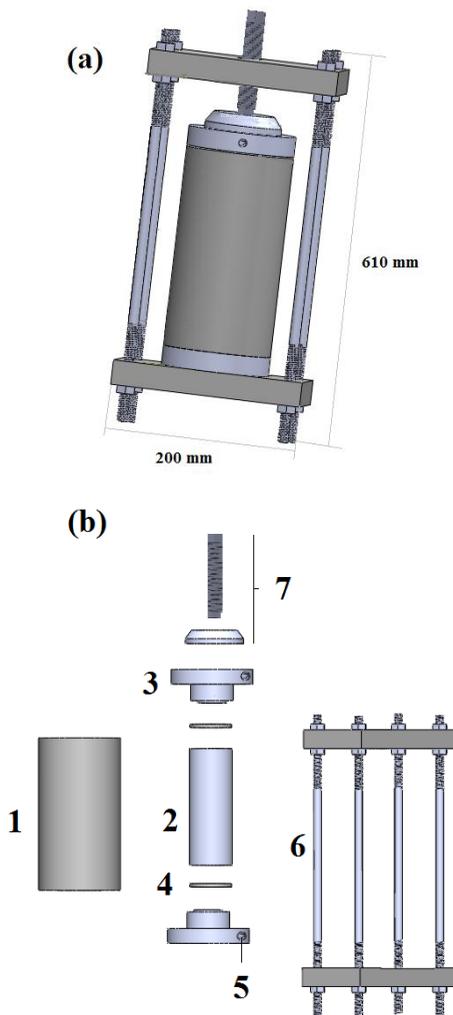
Para construção do reator foi necessária atenção em relação a segurança, principalmente quanto a capacidade do reator de suportar elevada pressão a alta temperatura. A faixa média de trabalho do reator foi de aproximadamente 180 bar a temperaturas de 265 °C.

Inicialmente foi feita uma avaliação sobre a relação resistência e segurança do material empregado no reator. Foi feito o levantamento do tipo de aço capaz de oferecer boa resistência a altas pressões e temperaturas, levantamento das regiões que apresentam o maior potencial de rompimento, como anilhas, roscas de vedação e frestas de encaixe do reator. Identificou-se que as conexões entre tubulações e válvulas de controle são mais suscetíveis ao rompimento devido a menor espessura da parede. Desta forma foi identificado que não seria possível ocorrer acidentes com rompimento/explosão do corpo reator. Para controle da pressão e para evitar acidentes por pressurização excessiva foi inserida uma válvula de segurança com pressão de alívio regulada em 200 bar. A avaliação sobre a segurança indicou que para manter o nível adequado da segurança no laboratório o operador do equipamento deve monitorar e identificar qualquer alteração nas regiões das conexões, devendo, caso necessário, desligar a resistência que fornece calor para o sistema e adotar medidas de despressurização do equipamento com abertura de válvulas.

O aparato experimental projetado é capaz de suportar pressões máximas de 250 bar a temperaturas de 300°C. O equipamento foi simulado primeiramente em *software* de modelagem de sólidos. Foram desenhadas peça a peça e avaliadas possíveis falhas de encaixe que eventualmente poderiam condenar a estrutura proposta.

O modelo de reator desenvolvido no *software* pode ser visualizado na Figura 11 (a) modelo computacional do reator montado, e Figura 11 (b) modelo computacional do reator em vista explodida. A vista explodida possibilita a visualização individual das peças do reator, estas estão identificadas numericamente e são posteriormente descritas.

Figura 11 – (a) Modelo computacional do reator montado. (b) Modelo computacional do reator em vista explodida.



O peso total do reator é de aproximadamente de 35 kg, e é composto por um cilindro externo (1) em aço carbono, com diâmetro interno de 45 mm, e espessura da parede de 20 mm. Dentro deste cilindro é acomodado um cartucho (2) de aço inox, com diâmetro interno de 30 mm, e uma espessura da parede de 7 mm. O sistema é

vedado por duas tampas (3) em aço inox que se encaixam perfeitamente nas faces dos cilindros. O contato entre o cartucho de aço inox e a borda inferior da tampa é intermediado por um anel de cobre (4), com 3 mm de espessura. As tampas do reator possuem um canal (5), por onde se dá a admissão e descarga dos fluidos. Esse sistema é apoiado sobre duas chapas retangulares de aço, que são unidas por quatro hastes (6), estas chapas possuem rosca para fixação do parafuso responsável para exercer a força, tipo prensa (7), conferindo a vedação do equipamento. A prensa tem a função de comprimir todo o sistema sobre a chapa inferior promovendo maior contato entre todas as interfaces do reator, vedando todo o sistema. O leito do reator apresenta estrutura inerte, os reagentes ali inseridos entram em contato somente com as paredes o aço inox. A fotografia do reator montado é apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Fotografia do reator.



O sistema de aquecimento é composto por uma resistência elétrica, de manta cerâmica que se encaixa perfeitamente na parede externa do cilindro que compõe o corpo do reator. A resistência projetada é do tipo cerâmica com diâmetro de 84 mm, comprimento de 270 mm, 2800 W, 230 V da marca *Technoheat*. Esta possui uma perfuração na parte central de sua parede, onde deve ser inserido um termopar que é ligado a um controlador ON/OFF, modelo TC4S – 14R

da marca autonics. Este conjunto de aparatos é responsável pelo fornecimento de calor e controle de temperatura do reator.

A linha de admissão dos fluidos é feita por tubos de aço inox com dimensões de 6,35 x 1,65 mm (1/4"). As válvulas utilizadas são do tipo agulha e possuem operação máxima de trabalho de 345 bar a 37 °C. Foram utilizados manômetros para o controle de pressão. Para tomada das medidas de temperatura foram utilizados sensores PT100, a medição foi feita entre a resistência e a parede externa do reator.

A planta onde foi realizada a produção de biodiesel supercrítico pode ser visualizada na Figura 13.

Figura 13 – Planta de biodiesel supercrítico. (1) Válvula alta pressão; (2) Seção para amostragem fracionada; (3) Válvula para controle de vazão; (4) Resistência Cerâmica; (5) Medidor de Temperatura; (6) Reator; (7) Quadro elétrico e controlador de temperatura; (8) Manômetro; (9) Válvula de Alívio; (10) Válvula Alta Pressão.



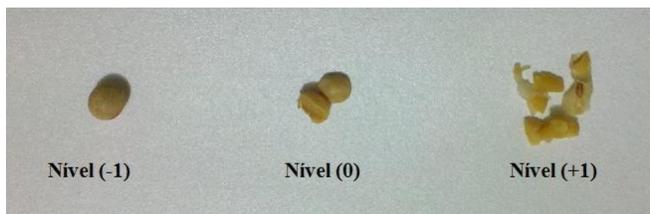
O reator construído propõe que de acordo com temperatura e pressão imposta, ocorre a miscibilidade próxima a total entre etanol e óleo extraído na semente de soja. O processo também sofre influência da transferência de massa do óleo da matriz semente para o todo o meio externo, no caso, poros do leito preenchido com etanol. A difusão do óleo da semente acontece para todo o leito do reator. A medida que a temperatura e pressão aumentam, o etanol tende a se tornar miscível no óleo de soja.

Desta forma, com instalações de baixo custo sem necessidade de grande instrumentação da planta de produção, utilizando como matéria prima os resíduos de safra de produção agrícola, é proposto um processo com baixo impacto ambiental. Busca-se a produção de biodiesel supercrítico a partir de equipamentos com menores custos viabilizando o processo supercrítico não catalítico para produção de biodiesel.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para planejamento experimental proposto, buscou-se realizar o mínimo necessário de pré-processamento dos grãos de soja. Para preparação da semente de soja primeiramente foi realizada a homogeneização dos lotes recebidos, as sementes foram processadas e separadas em grãos inteiros (nível -1), quebrada na seção dicotiledônea em duas partes, (nível 0) e semi triturada de forma irregular com auxílio de uma faca (nível +1). A fotografia das sementes preparadas é apresentada na Figura 14 abaixo.

Figura 14 – Granulometria da semente de soja para os níveis avaliados.



Depois de selecionadas, as sementes foram embaladas a vácuo e conservadas sob-refrigeração evitando a perda de propriedades químicas.

A preparação do leito para reação de transesterificação consiste na acomodação de semente de soja dentro do cartucho e posterior preenchimento do leito com etanol.

O carregamento do leito reacional pode ser descrito por duas etapas. Na primeira etapa é realizado um embebedimento da semente, para que os poros das sementes sejam totalmente preenchidos por etanol. O objetivo deste procedimento é expulsar o oxigênio existente nos poros da semente otimizando a área de contato entre álcool, semente e óleo. Para isso a semente é acomodada em um vidro de boca larga graduado já preenchido por aproximadamente 125 mL de etanol. O sistema é fechado hermeticamente de forma a evitar a evaporação e perda de produto. Após 24 horas, em uma segunda etapa, é feita a inclusão da semente no cartucho que é inserido e fixado no interior do reator. Para chegar a relação molar desejada é necessária a complementação do leito com etanol, que é feita através da injeção de etanol por um canal de admissão na entrada do reator. Nesta etapa, o cartucho com o leito cheio de semente deve estar fixado no reator e fechado de forma que não ocorram vazamentos.

O volume de etanol a ser injetado é dado entre a diferença do absorvido pela semente e o volume total necessário para atingir a relação molar proposta. A relação molar define os volumes de soja e etanol a serem adicionados. Deve-se considerar os percentuais de água contidos nas sementes e no etanol a ser utilizado. Para semente de soja considera-se que 20% p/p é constituído por óleo. Esta medida foi obtida através de uma extração da semente de soja utilizando Soxhlet e solvente hexano a temperatura de 110 °C sendo mantido em circulação por 12 horas (AOCS – Método Ac 3.11, 1983).

O aquecimento do reator é feito com uso de uma resistência elétrica tipo cerâmica. Conforme valores propostos pelo planejamento experimental foram definidas as temperaturas de 245, 255 e 265°C. Assim que atingida a temperatura, deixa-se o leito se estabilizar por 10 minutos e é realizada a drenagem do produto contido no interior do reator. No momento da amostragem a tubulação de drenagem do fluido é resfriada para evitar volatilização de compostos. Uma medição preliminar indicou que sem o resfriamento o produto sairia do reator a uma temperatura de 90°C, o que possibilita a volatilização indesejável de compostos.

Para amostragem de um mesmo experimento em diferentes tempos, conforme realizado na etapa de determinação da cinética, deve ser considerado o risco de desestabilização do leito que pode vir a invalidar o experimento. Para evitar tal problema foi realizada a

amostragem de forma a promover a mínima alteração nas condições internas do reator. Por outro lado, a retirada de alíquotas teve que ser em quantidade suficiente possibilitando os procedimentos de preparação da amostra. Para coleta das amostras foram realizadas aberturas rápidas de duas válvulas sequenciais, unidas por uma tubulação na saída do reator. A abertura da primeira válvula promove a migração de amostra da zona de maior pressão (leito do reator) para zona de menor pressão, a seção da tubulação que retém a amostra pode ser nomeada como tubulação de equalização. Após tubulação cheia a primeira válvula é fechada e a segunda é aberta expulsando a amostra para um frasco de coleta.

O fornecimento de calor e elevação da pressão deve ser acompanhado para garantir a segurança do operador. O aquecimento do leito depende da condutividade térmica do material, área de contato entre resistência cerâmica, espessura parede do reator e potência imposta a resistência. O resfriamento do reator se dá por troca de calor com o ambiente e também deve ser acompanhado pelo operador.

Depois de realizados os procedimentos reacionais, são adotados os procedimentos operacionais para manuseio, conservação das amostras e a limpeza do reator. As amostras são armazenadas sob-refrigeração a temperatura de 4°C por 1 semana. Em uma etapa final é realizada, pesagem e separação das sementes torradas para posterior análise termogravimétrica, o que possibilita a identificação do potencial calorífico do resíduo da semente.

O produto reagido, retirado do reator, é colocado em tubos de ensaio para centrifugação, decantação dos sólidos e posterior separação deste composto nomeado como “borra” que contém principalmente glicerol e proteína degradada. Em seguida os ésteres de biodiesel, em conjunto com o etanol não reagido, são colocados em balão de vidro e rotoevaporados em pressão controlada e temperatura de 70°C. Este processo é realizado para retirada e separação do excesso de etanol não reagido. Os produtos de reação são pesados e refrigerados para posterior preparo e análise em cromatógrafo gasoso.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As condições impostas para o planejamento experimental tomaram como base, os testes exploratórios, observações feitas sobre as matérias primas e o comportamento do processo reacional. Na etapa exploratória foi definida a relação entre tempo e temperatura, para transferência de calor e estimativas de pressão. Foi observado se as

faixas propostas eram capazes de satisfazer o estudo, atingindo as condições supercríticas, possibilitando a reação de transesterificação a partir da semente de soja “*in natura*” em etanol supercrítico.

O planejamento escolhido foi do tipo fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} .

A Tabela 02 apresenta os fatores e níveis considerados para o planejamento. Os fatores avaliados são, a granulometria da semente, relação molar etanol:óleo, temperatura e quantidade de água na reação. De uma forma geral, buscou-se representar variações em uma faixa mínima de temperatura capaz de, em condições supercríticas, produzir biodiesel a partir da matéria prima semente de soja. Considerou-se o estado da semente sendo o mais próximo possível do natural, colhido em campo, evitando a necessidade de processos para preparação.

Para definição dos níveis de granulometria, levou-se em consideração questões que valorizam a estrutura inicial da matéria prima (semente), sem a necessidade de um pré-processamento o que viria acarretar custos ao processo produtivo. Foram determinados os níveis grão inteiro, grão quebrado e grão semi-triturado. Foi considerada a necessidade da variação da área de superfície de contato do grão com o etanol, sendo esta diretamente relacionada com a transferência de massa e velocidade quanto a disponibilidade de óleo no leiteo.

As relações molares propostas para etanol e óleo, foram de 10:1, 20:1 e 30:1. Levou-se em consideração a estequiometria e os estudos de Silva (2007) e Kusdiana e Saka (2004) que propõe que o aumento da quantidade de solvente favorece a reação por promover o aumento do número de colisões entre as moléculas de etanol e óleo.

Os níveis de umidade buscaram representar a relação entre a matéria prima semente, etanol comercial e absoluto, fazendo a combinação das concentrações de água de cada componente, prevendo o mínimo necessário de procedimentos para secagem da semente. Pela combinação do percentual de água da semente “*in natura*”, etanol absoluto e etanol comercial foram definidos níveis de umidades de 5%, 11% e 17%.

A temperatura de reação foi definida com base nos testes preliminares e artigos científicos Kusdiana e Saka (2004) e Demirbas (2006). Por meio de um controlador ON/OFF, as temperaturas experimentadas foram de 245, 255 e 265°C. Verificou-se que essas sofreram variações quanto ao pico máximo devido a inércia causada pelo tipo de controlador utilizado.

Foi considerada uma análise dinâmica e estatística, ou seja, a amostra representa o processo com condições conhecidas para aquele

determinado tempo. Em seguida foi realizado um tratamento estatístico dos dados, a resposta do sistema foi medida através da conversão de ésteres, os dados foram tratados no *software* *Statística 10.0 trial*, onde foram calculados o efeito para cada fator avaliado.

Os fatores e níveis definidos são apresentados na Tabela 01.

Tabela 01 – Fatores e níveis analisados

<i>Fatores\Níveis</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>
Granulometria da Semente	Grão Inteiro	Grão Quebrado Irregular	Grão Semi-Triturado
Relação molar “Etanol:Óleo”	10:1	20:1	30:1
Temperatura	245,0 °C	255,0 °C	265,0 °C
Concentração de H ₂ O	17 %	11 %	5 %

Para realização dos experimentos, procurou-se variar os volumes de reagentes seguindo a relação molar proposta, buscando manter o mesmo volume final de preenchimento interno do reator. Para definição da relação entre temperatura e pressão, foram tomadas medidas experimentais, e definida a média das pressões observadas no final dos experimentos, quando atingidas as temperaturas de 245, 255 e 265°C. Os valores médios da pressão para os experimentos nas temperaturas de 245, 255, e 265°C são apresentadas na Tabela 02.

Tabela 02 – Valores médios para relação entre temperatura experimental e pressão observada experimentalmente.

Temperatura (°C)	Pressão média observada (bar)
245°C	162
255°C	178
265°C	190

Para o sistema proposto, mesmo não sendo possível controlar a pressão individualmente, foi possível obter experimentalmente o comportamento médio da pressão, dado em função da temperatura imposta, já que o espaço para expansão foi mantido.

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises dos ésteres formados foram realizadas em um cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC 2010AF, microprocessado para operação de 4 a 450 ±0,01°C, com programação de aquecimentos, equipado com controlador eletrônico de fluxo e pressão (02 a 1200 mL/min e 0 a 970kPa), injetor “split” e “splitless”, detector de ionização de chama e injetor automático configurado para injeções combinadas.

A preparação da amostra foi feita com solvente hexano, solução padrão de ácido esteárico 5% p/p e amostra de biodiesel. Para preparação das amostras foram utilizados 10 microlitros de biodiesel, 2 microlitros da ácido esteárico “solução padrão” e 88 microlitros da solução de hexano para diluição. As amostras foram nomeadas e inseridas na bandeja automática para análises no cromatógrafo.

Foi utilizado o método cromatográfico adaptado no Laboratório de Controle de Processos da UFSC. Foram seguidas as diretrizes das normas técnicas ASTM D6584/ ISO EN14105.

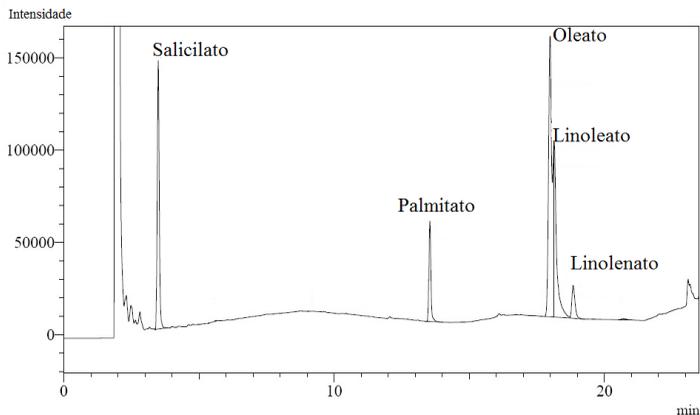
Os cromatogramas indicaram picos de intensidade eluindo na faixa dos ésteres palmitato, oleato, linoleato e linolenato. A concentração de biodiesel é calculada com base nos volumes da diluição da amostra, onde tem-se o volume conhecido de solução padrão. Posteriormente com conhecimento da área do pico de solução padrão, é feita a correlação entre volumes e áreas, para cada pico de ésteres, possibilitando o cálculo dos volumes de cada éster conforme apresentado na Equação 2.

$$C_{\text{ést}} = \frac{A_{\text{am}}}{A_{\text{pi}}} \times \frac{C_{\text{pi}}}{\alpha_{\text{ést}}} \times D_{\text{am}} \quad (2)$$

Onde $C_{\text{ést}}$ é a concentração do éster, A_{am} é a área do pico éster indicada pelo cromatograma, A_{pi} é a área do pico da solução padrão, C_{pi} é a concentração do padrão, $\alpha_{\text{ést}}$ é o fator de correlação do tipo de éster e padrão interno, D_{am} é a diluição da amostra.

A identificação dos picos no cromatograma e nomenclatura de cada composto é apresentada na Figura 15.

Figura 15 – Identificação dos picos dos ésteres de biodiesel no cromatograma, conforme método implantado.



Com base nos resultados das análises cromatográficas e nas massas das amostras foi realizado o cálculo de rendimento para cada experimento. Para cálculo foi feita uma relação das massas, percentual de óleo e concentrações de ésteres identificados em cada amostra. Considerando a média experimental dada por 25 gramas de semente de soja, propõe que o cálculo considera que o rendimento máximo calculado seria de 5,263 gramas de biodiesel e 0,0527 gramas de glicerol se considerada a estequiometria ideal com rendimento de cem por cento para reação de transesterificação. O melhor rendimento verificado foi de 5,050 g de biodiesel para uma massa inicial de 26,035g de semente de soja estes valores foram verificados para o experimento 11 e representaram um percentual de conversão de 94,87%.

Os valores de densidade dos fluidos e sementes foram feitos pelo método de picnômetro, a viscosidade do biodiesel foi medida com viscosímetro de Stokes.

Para análise da semente de soja torrada, foi realizada uma avaliação do potencial calorífico da semente. O experimento teve como objetivo identificar se o carvão da semente de soja teria potencial calorífico para ser utilizado como fonte combustível no fornecimento de energia térmica. Foi realizada por uma Análise Termogravimétrica (TGA-DTA) em condições de atmosfera nitrogênio, massa de semente de 10,0 mg, com aquecimento a 10 °C por minuto até a temperatura de 900 °C.

4 MODELAGEM DO RENDIMENTO DE ÉSTERES

Neste capítulo serão apresentadas as considerações físico-químicas, termodinâmicas, o balanço das espécies químicas e método de solução para modelagem matemática do rendimento de biodiesel.

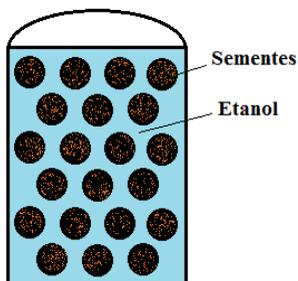
4.1 CONSIDERAÇÕES PARA MODELAGEM

O modelo matemático proposto buscou representar o comportamento reacional do processo de produção de biodiesel supercrítico, prevendo o rendimento final da reação de transesterificação do triglicerídeo da semente de soja “in natura”.

Para elaboração do modelo foram considerados os dados experimentais como número de espécies e frações dos reagentes, e observações sobre o comportamento da cinética de rendimento. Como considerações gerais para equilíbrio de fases e cinética da reação de transesterificação de triglicerídeos por etanol, pode-se assumir que ao longo de um processo de produção de biodiesel supercrítico, existem diferentes fases no interior do reator. Sugere-se que no início da reação tem-se temperatura ambiente, uma fase de etanol e outra fase contendo semente com óleo líquido retido meio aos microporos na massa. Este óleo retido é imiscível com etanol. As características das fases vão se alterando a medida que ocorre o aumento da temperatura, pressão e consequente avanço da reação.

Foi considerada que a reação se dá em um reator de leito fixo, com o interior cheio de sementes. A seção cortante neste reator é apresentada na Figura 16.

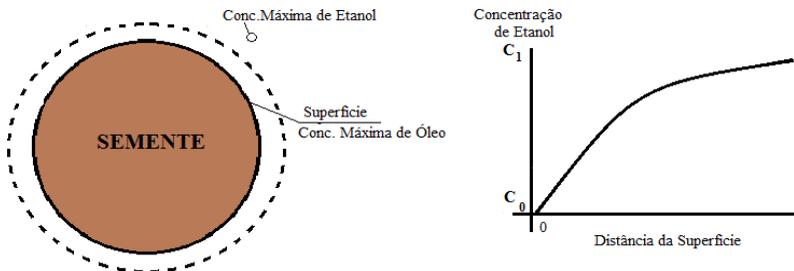
Figura 16 – Seção cortante no reator leito fixo com representação da semente e etanol.



Para extração e posterior transesterificação do óleo, foi considerada a transferência de massa de óleo líquido do interior da semente para o meio fluido onde se dá a reação de transesterificação. O processo não apresenta correntes circulantes. Desta forma pode ser considerado que a transferência de massa se dá, dentre outros, por convecção natural.

Para entendimento sobre as considerações de transferência de massa para superfície pode-se propor que, durante o processo de transferência existe uma camada de óleo sobre a superfície da semente, a espessura da camada depende principalmente das condições impostas ao leito. A espessura da camada, filme de óleo, apresenta um gradiente de concentração onde são verificadas maiores concentrações de triglicerídeos no primeiro ponto, o mais próximo da superfície da semente (CREMASCO, 2002). O perfil de concentração de etanol a partir da superfície da semente, até o seio do etanol é representada na Figura 17.

Figura 17 – Representação sobre considerações de concentrações de etanol e óleo na superfície das sementes.



Devido a temperatura e pressão imposta assume-se que a transferência de massa através do filme é grande. Segundo Cremasco (2002) quando a transferência de massa é rápida a taxa global da reação será determinada pela velocidade da reação química na superfície. Considerando tal afirmação, pode-se prever que em altas temperaturas e pressões, a resistência de transferência de massa tende a ser mínima, já a baixas temperaturas e pressões tende a ser considerável, influenciando diretamente o tempo de reação.

Para o modelo proposto assumiu-se que a transferência de massa é representativa para a reação, podendo ser limitante do processo. Se considerados k_1 , k_2 e k_3 , para velocidades individuais de cada reação de transesterificação de triglicerídeo, diglicerídeo e monoglicerídeo, e

se as mudanças ocorrem através de caminhos paralelos e ao mesmo tempo, a velocidade global da reação será tão pequena quanto a menor velocidade de um caminho individual do sistema, sendo essa uma velocidade limitante do processo (WILEY E SONS, 1989). Quando possível o controle de uma variável de forma independente, torna-se possível a tomada de ação capaz de intervir no comportamento de uma ou mais variáveis, aproximando o tempo de processo das mesmas, evitando a ação limitante que possa vir a reduzir a velocidade global de um processo reacional. Para o processo proposto, a pressão é dependente da temperatura, o que vem a dificultar o controle do processo.

No modelo proposto a equação de transferência de massa foi implementada. Foi considerado que, o aumento da temperatura aumenta a transferência de massa no sistema e que o coeficiente de transferência de massa é dependente do coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão foi considerado como um parâmetro ajustável.

A Equação 3 representa a difusividade no meio reacional, esta faz considerações sobre raio do soluto e viscosidade dos fluidos. É considerado um sistema em batelada com baixa mobilidade. Segundo Poling *et al.* (2001) a teoria de hidrodinâmica para estados estacionários propõe a equação de Stokes-Einstein que é dada pela Equação 3.

$$D_{AB} = \frac{R T}{6\pi\eta_B r_A} \quad (3)$$

Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura, η_B é a viscosidade do solvente e r_A é o raio “esférico” do soluto.

Para definição da área superficial e tamanho da semente, foram consideradas as três granulometrias impostas no planejamento experimental, conforme apresentada na Figura 14. Foi definida a área superficial das três granulometrias propostas, considerando as áreas de esferas grandes, pequenas ou cortada ao meio.

A solubilidade parcial e insolubilidade existente entre alguns dos componentes presentes são responsáveis pela seguinte etapa de interação molecular ou variação de fases dentro do leito (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004). Em particular, os reagentes etanol e o óleo de soja, contidos na semente, são insolúveis a temperatura ambiente e a reação tende a ocorrer inicialmente em sua interface de contato. Segundo Poling *et al.* (2001) a área de contato entre os fluidos tende a aumentar conforme o aquecimento do leito. Sendo assim, a taxa de

reação tem que estar diretamente ligada a área de contato entre etanol e óleo. Quanto maior a área de contato entre as moléculas dos reagentes, mais favorecida é a reação de transesterificação. Então, em condições experimentais em maior temperatura e maior pressão, que consequentemente aumentando a solubilidade, espera-se que ocorra maior número de choques entre moléculas de etanol e triglicerídeos favorecendo a reação de transesterificação.

Para determinação de solubilidade, leva-se em conta que o meio reacional é composto por etanol e semente de soja, com presença de óleo, proteínas, carboidratos e outros compostos conforme apresentado anteriormente (Quadro 04). Segundo Gonçalves e Meirelles (2004), a solubilidade é dependente da composição química do meio e varia, sendo mais favorável a maiores temperaturas e pressões. Devido ao número de componentes da semente de soja e a variação de temperatura e pressão durante processo reacional, foi proposta uma estimativa da solubilidade a partir de uma relação entre pressão e temperatura, dada pela Equação 4.

$$S_{eo} = \alpha \frac{P}{P_{\max}} \frac{T}{T_{\max}} \quad (4)$$

Onde S_{eo} é a solubilidade, P é pressão (bar), T é temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e α é um parâmetro de ajuste do termo solubilidade. A solubilidade foi dada em gmol.cm^{-3} .

A Equação 4 proposta satisfaz as condições de que, em temperatura e pressão ambiente, o etanol e óleo apresentam solubilidade muito pequena, sendo esta aumentada com o aumento da temperatura e pressão.

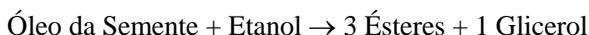
Considerou-se que a velocidade da reação é determinada por uma constante cinética (k) média de conversão, este varia de acordo com a temperatura e possui correlação para valores k_1 , k_2 e k_3 . Segundo Russel (2006), sabe-se que o k pode ser obtido com base na equação de Arrhenius que relaciona a velocidade de uma reação química com a temperatura. Também pode ser utilizada para calcular a energia de ativação da reação e é representada pela Equação 5, dada por:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

Onde k é a constante de velocidade da reação, A constante pré-exponencial, E_a energia de ativação, R constante de gases, T temperatura.

Segundo Diasakou *et al.* (1998), Trentin *et al.* (2011) a reação de transesterificação dos ésteres de triglicerídeos são hidrolisados na ordem de triglicerídeos para diglicerídeos, diglicerídeo para monoglicerídeo, onde cada reação apresenta um k correspondente. Para o modelo desenvolvido foi proposto um ajuste de k para um valor global de velocidade de reação de transesterificação, buscando satisfazer o comportamento experimental observado, principalmente o rendimento final da reação.

De uma forma geral o modelo reacional é dado por:



A relação molar entre etanol e óleo de soja foi equacionada conforme dados experimentais obtidos, onde a massa de óleo é 20% p/p da semente. Foram realizadas considerações matemáticas para conversão de unidades correspondentes para obtenção de soluções numéricas adequadas.

Para uma avaliação global do fechamento do modelo foi determinado um balanço de massa das espécies químicas proposto por:

$$\text{Massa Total} = \text{Massa de Biodiesel} + \text{Massa de Etanol} + \text{Massa de Glicerol} + \text{Massa Total de Óleo não reagida}$$

A sequência detalhada, com um balanço para diferentes espécies químicas consideradas na reação de transesterificação e no modelo proposto, é apresentada no tópico 4.2.

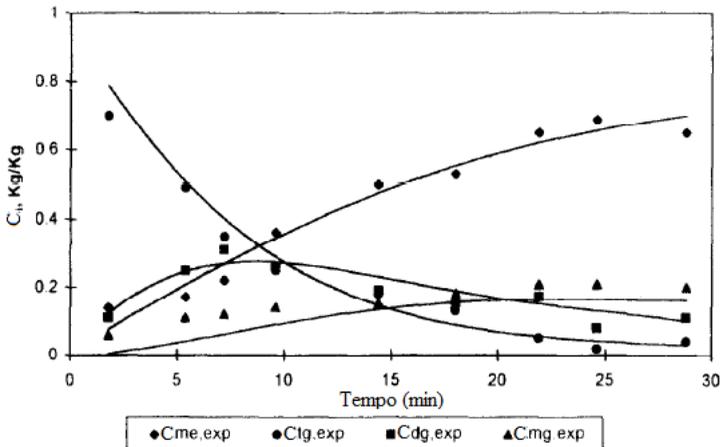
4.2 BALANÇO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS

Foi realizado o balanço detalhado para diferentes espécies químicas da reação. Como referência foi utilizado o estudo de Diasakou *et al.* (1998) e Trentin *et al.* (2011), que elaboraram um modelo cinético capaz de representar individualmente o comportamento da transesterificação dos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres de biodiesel e glicerol.

Diasakou *et al.* (1998) propôs um modelo matemático da cinética da reação de triglicerídeos, considerando que as reações de

transesterificação ocorrem de forma independente, podendo ser definidos três constantes de velocidade de reação. As constantes foram definidas para reação de transesterificação das moléculas de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos sequencialmente. Foram apresentadas curvas de conversão de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres metílicos. O resultado do modelo proposto por Diasakou *et al.* (1998), frente aos dados experimentais obtidos é apresentado na Figura 18. Os experimentos foram realizados a temperaturas de 220°C e relação molar de óleo de soja, metanol 27:1.

Figura 18 – Resultado do modelo proposto frente aos dados experimentais obtidos por Diasakou *et al.*, (1998).



Fonte: Diasakou *et al.*, (1998).

De uma maneira geral a sequência estequiométrica proposta por Diasakou *et al.* (1998) apresenta o comportamento de transesterificação do triglicerídeo sendo esterificado transformado em uma molécula de éster e outra de diglicerídeo, o diglicerídeo transformado em uma molécula de éster e outra de monoglicerídeo e o monoglicerídeo transformado em uma molécula de éster e uma de glicerol. É possível verificar que a estequiometria sugerida é adequada para reação de transesterificação sendo esta sequência estequiométrica também proposta por Voll *et al.* (2011), Galante (2012) e Glisic (2010).

Um equacionamento cinético adaptado ao sistema proposto por Diasakou *et al.* (1998) foi realizado. Pode-se propor um balanço com somatório de entradas menos saídas proposto pela Equação 6.

$$Acúmulo|_i = \sum_{j=1}^M Entradas|_i - \sum_{j=1}^P Saídas|_i + Gerado|_i \quad (6)$$

(i=1,..N)

Onde o subscrito $i = 1, ..N$ indica cada i -ésima espécie química;
 N : Número de espécies químicas; M : Número de correntes de entrada;
 P : Número de correntes de saída.

Considerando que o sistema é em regime de batelada, os termos de entrada e saída são nulos e, portanto, a Equação 6 se reduz a Equação 7.

$$Acúmulo|_i = Gerado|_i \quad (i = 1, ..N) \quad (7)$$

Como condição inicial foi considerada a presença de etanol e óleo retido na semente. Considerou-se inicialmente que o óleo é composto somente por triglicérides. Os valores iniciais de temperatura, pressão, transferência de massa foram dados como: temperatura ambiente, pressão atmosférica, transferência de massa zero, impondo que inicialmente não existe óleo disponível para fase fluida, não existindo qualquer tipo de reação. Os valores de etanol e semente foram dados em massa, convertidos e internamente resolvidos em mol e depois reconvertidos para massa. A temperatura é dada em °C, a pressão em bar, e o coeficiente de transferência de massa é dado em $g.s^{-1}$.

O termo de transferência de massa é dado pela Equação 8.

$$\frac{dm}{dt} = -T_{rm} = -h(C_f^{Sat} - C_{óleof}) \quad (8)$$

Onde inicialmente C_f^{Sat} é a concentração de saturação na fase fluida e tende a zero. A concentração de óleo na fase fluida, $C_{óleof}$ é zero.

O termo de transferência de massa considera que com o aumento da temperatura e pressão, a concentração de saturação aumenta, aumentando a diferença entre as concentrações da equação, iniciando a transferência de massa do óleo para fase fluida, sendo maior essa transferência quanto maior a temperatura e pressão imposta no processo reacional.

As taxas de reação são definidas por r_1 , r_2 e r_3 e representam o consumo de triglicerídeo, diglicerídeo e monoglicerídeo respectivamente. As reações são consideradas de primeira ordem com relação aos constituintes, conforme mostra as Equações 9 a 11.

$$r_1 = k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{EtOH} \quad (9)$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{EtOH} \quad (10)$$

$$r_3 = k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{EtOH} \quad (11)$$

Para as equações acima, as constantes cinéticas k_1 , k_2 e k_3 podem ser avaliadas em função da temperatura de acordo com as Equações 12 a 14.

$$k_1 = k_{1,0} \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) \quad (12)$$

$$k_2 = k_{2,0} \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) \quad (13)$$

$$k_3 = k_{3,0} \exp\left(\frac{-Ea_3}{RT}\right) \quad (14)$$

Onde, $k_{1,0}$, $k_{2,0}$ e $k_{3,0}$ são os fatores pré-exponenciais das reações de consumo dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos respectivamente. Ea_1 , Ea_2 e Ea_3 são, energia de ativação das reações de consumo dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, respectivamente e T é a temperatura da reação em escala absoluta.

Para completar o modelo, considerou-se o balanço de massa para as seis espécies químicas presentes na transesterificação: TG , DG , MG , GL , $EtOH$, EtE , conforme mostrado nas Equações 15 a 20.

$$\frac{dC_{EtOH}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (15)$$

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -r_1 + \frac{T_{rm}}{V_f} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = +r_1 - r_2 \quad (17)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = +r_2 - r_3 \quad (18)$$

$$\frac{dC_{EtE}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (19)$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = +r_3 \quad (20)$$

Onde, C_{TG} , Concentração de triglicerídeo, C_{DG} , Concentração de diglicerídeo, C_{MG} , Concentração de monoglicerídeo, C_{EtOH} , Concentração de etanol, C_{GL} , Concentração de glicerol, C_{EtE} , Concentração de éster etílico sendo TG é Triglicerídeo, DG é Diglicerídeo, MG é Monoglicerídeo, EtOH é Etanol, EtE é Éster etílico e T_{rm} é a taxa de transferência de óleo da semente para a fase fluida e V_f é o volume na fase fluida. Não foi considerada a presença de água.

As Equações 15 a 20 representam a sequência de reações, demonstrando os efeitos de consumo de óleo e produção de ésteres conforme estequiometria de transesterificação de triglicerídeos. A Equação 15 define que o etanol é consumido por triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos conforme as taxas de reação $-r_1$, $-r_2$ e $-r_3$. A Equação 16 representa a primeira etapa de reação. O termo de transferência de massa, T_{rm} , indica o aumento das concentrações de triglicerídeos e o termo r_1 indica o consumo de triglicerídeo gerando diglicerídeo e ésteres. A relação de consumo de diglicerídeo por etanol e geração de monoglicerídeo pode ser observada na Equação 17. A Equação 19 define que os ésteres são gerados a partir de todas as reações. A Equação 20 representa o monoglicerídeo produzido a partir da última reação de transesterificação onde o diglicerídeo é consumido por etanol transformando em éster e glicerol.

Substituindo as Equações 9 a 11 nas Eq. 15 a 20 e incluindo o termo de transferência de massa (T_{rm}), tem-se o conjunto de

Equações 21 a 26 que representa o modelo do comportamento da cinética de transesterificação.

$$\frac{dC_{EiOH}}{dt} = -k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{EiOH} - k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{EiOH} - k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{EiOH} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{EiOH} + \frac{h(C_f^{Sat} - C_{oleof})}{V_f} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{EiOH} - k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{EiOH} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{EiOH} - k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{EiOH} \quad (24)$$

$$\frac{dC_{EiH}}{dt} = k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{EiOH} + k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{EiOH} + k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{EiOH} \quad (25)$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{EiOH} \quad (26)$$

A interpretação fenomenológica para o modelo proposto se dá a partir da condição inicial de massa de óleo retida na semente e massa de etanol, sem a existência de reação no leito. A partir do aumento da temperatura há o aumento da pressão e o início da transferência de massa de óleo da semente para a fase fluida, representada pelo termo de transferência de massa dado na Equação 22. A transferência de massa do óleo da semente é responsável pelo aumento da concentração de triglicérides no meio fluido, sendo também, responsável pelo início da reação de transesterificação.

Para solução numérica foi utilizada a linguagem técnica aplicada a *software* de solução numérica MATLAB *Student Version*. Considerou-se o método explícito de Runge Kutta de passo ajustável,

que se trata de uma generalização do Runge Kutta de quarta ordem (WILEY E SONS, 1989; BUTCHER, 2003). Para solução numérica, o *software* dispõe de um módulo *solver* que resolve sistemas de equação diferenciais não lineares de primeira ordem, basta informar o lado direito das equações e determinar as variáveis: tempo experimental (min), o perfil de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e pressão (bar), a massa do etanol (g), massa da semente (g), fração de óleo na semente (%), densidade da partícula (g/cm^3), diâmetro da partícula (0,8 cm), coeficiente de transferência de massa para semente (cm/s), fator pré exponencial da equação de Arrhenius (s^{-1}) e a energia de ativação (kJ/mol). Com a implementação dos valores dessas variáveis é possível a obtenção de uma solução numérica preditiva para o rendimento de ésteres do processo proposto.

Os resultados experimentais, resultados das análises químicas e resultados do modelo matemático são apresentados no capítulo 5.

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados que mostram a evolução do rendimento de biodiesel ao longo do tempo em função da temperatura, razão molar, granulometria e concentração de água no leito. São apresentados os testes exploratórios, os quais foram realizados a fim de auxiliar no desenvolvimento de procedimentos operacionais para o processo de produção de biodiesel proposto. São apresentados os efeitos dos fatores temperatura, razão molar, granulometria e concentração de água, no rendimento de ésteres obtidos a partir do planejamento experimental realizado. São apresentados também os resultados das análises químicas que definem a qualidade do biodiesel produzido.

É feita a identificação do comportamento do rendimento de ésteres de biodiesel em função do tempo de reação e uma comparação dos resultados experimentais com os do modelo matemático desenvolvido para o processo.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Durante os testes exploratórios foram realizados diversos experimentos a temperaturas de aproximadamente 100 °C e pressões em torno de 100 bar. Mesmo considerando que as condições não atingiram a temperatura e pressão críticas para os fluidos esta etapa foi de fundamental importância para observação e identificação do comportamento da temperatura e pressão no leito do reator ao longo do tempo experimental, possibilitando identificar a viabilidade técnica quanto a capacidade de produção de ésteres a partir do processo proposto, sendo nesta etapa identificado um máximo de 3% de rendimento de biodiesel. Com os testes exploratórios buscou-se coletar dados para auxiliar o desenvolvimento dos procedimentos operacionais da planta de reação de produção de biodiesel supercrítico.

A partir dos dados obtidos nos experimentos exploratórios, foram definidas as condições do planejamento experimental. Foi possível identificar o tempo demandado para transferência de calor da resistência cerâmica até o interior do reator, verificando que essa sofre um atraso de 2 minutos para atingir o centro do reator “vazio”.

Para definição do planejamento experimental o primeiro ponto avaliado foi definir o ponto crítico para misturas de etanol e água, de forma a garantir que todos os experimentos atinjam as condições

supercríticas. Para cálculo da temperatura e pressão crítica, foi utilizada a equação de estado de Peng Robinson (1976). Trata-se de uma equação de estado de Van der Waals que geralmente são representadas conforme a Equação 27 (Poling *et al.*, 2001).

$$P = \frac{R.T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (27)$$

Onde: a, b são parâmetros ajustáveis \bar{V} volume molar $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

Na equação de Peng Robinson o parâmetro ajustável a é função da temperatura, sendo dada pela Equação 28.

$$P = \frac{R.T}{\bar{V} - b} - \frac{\alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (28)$$

Onde: P e T são respectivamente a pressão e a temperatura absolutas do sistema, \bar{V} é o volume molar e $\alpha(T)$ é o parâmetro atrativo da equação de estado cúbica. Onde a e b são definidos pelas Equações 29 a 32 (Poling *et al.*, 2001).

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (29)$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (30)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \frac{T^{0,5}}{T_c^{0,5}} \right) \right]^2 \quad (31)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad (32)$$

Onde ω é o fator acêntrico.

Considerando uma mistura multicomponente, os coeficientes a_m e b_m podem ser calculados utilizando regras de misturas quadráticas de Van der Waals, Equação 33 e 34 (Poling *et al.*, 2001).

$$a_m = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j a_{ij} \quad (33)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j b_{ij} \quad (34)$$

O parâmetro a_{ij} é conhecido como parâmetro atrativo e representa a atração existente entre as moléculas dos componentes i e j , já o parâmetro repulsivo b_{ij} presente representa a repulsão que existe entre as moléculas dos componentes i e j .

Os parâmetros a_{ij} e b_{ij} são obtidos através de regras de combinação, Equação 35 e 36.

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (35)$$

$$b_{ij} = 0,5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (36)$$

Onde: k_{ij} e l_{ij} são os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura. O parâmetro k_{ij} está associado à energia atrativa das moléculas da mistura enquanto l_{ij} está relacionado à energia repulsiva das moléculas.

Portanto, para cálculo de misturas aplicada a equação de Peng Robinson os parâmetros a_{ii} (ou a_{jj}) e b_{ii} (ou b_{jj}) são definidos conforme Equações 37 e 38 (Poling *et al.*, 2001).

$$a_{ii} = \frac{0,45724R^2 T_{Ci}^2}{P_{Ci}} \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0,5}) \right]^2 \quad (37)$$

$$b_{ii} = 0,07779 \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} \quad (38)$$

Onde: T_{ci} e P_{ci} são a temperatura e pressão crítica do componente i , ω_i é o fator acêntrico do componente i e T_{ri} é a Temperatura reduzida de i dada por $T_{ri} = \frac{T}{T_{Ci}}$, na qual T é a temperatura absoluta do sistema.

As propriedades consideradas para os compostos puros são apresentadas no Quadro 09.

Quadro 09 – Propriedade dos compostos puros empregados.

	Pc (atm)	Tc (K)	ω	Vc (cm ³ /mol)	MM (g/mol)
Etanol	63,0	516,2	0,345	167	46,0
Água	220,6	647,1	0,27	56	18,0

Fonte: Poling *et al*, 2001.

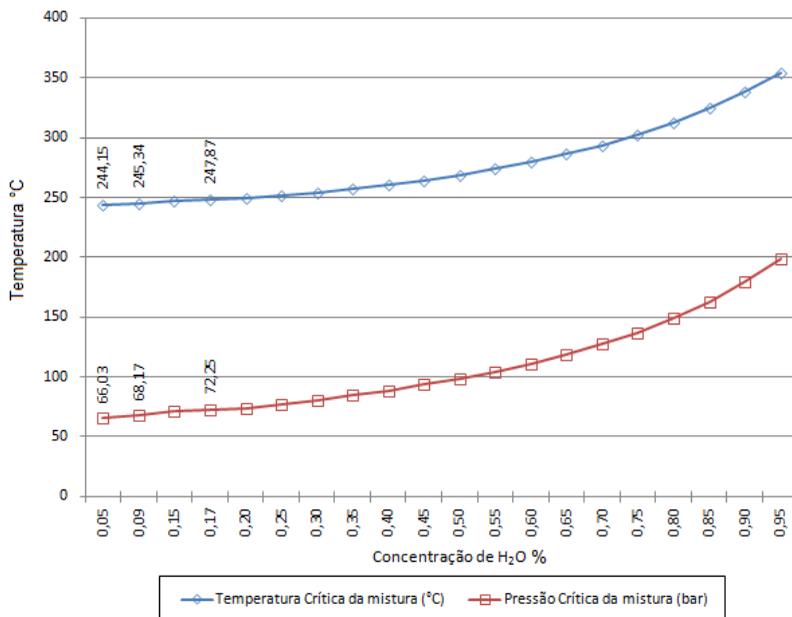
Os resultados calculados para temperatura e pressão crítica, obtida para concentrações de água em etanol, são apresentados na Tabela 03.

Tabela 03– Valores de temperatura e pressão crítica para concentrações de água em etanol.

Concentração de H ₂ O (%)	Temperatura crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)
0,05	244	66
0,094	245	68
0,15	247	71
0,17	248	72
0,2	249	74

As curvas de temperatura e pressão crítica para mistura água e etanol, são apresentadas no Gráfico 01.

Gráfico 01 – Curvas de temperatura e pressão crítica para mistura etanol e água.



Para avaliação de transferência de calor na parede do reator, foi feito um teste de condução do calor da superfície externa até a seção interna do reator vazio. Para medição das temperaturas foram feitas instrumentações internas e externas, com sensores de temperatura tipo PT100. Foram realizadas medições nas duas faces e propôs o confrontamento entre as medidas tomadas. Os dados obtidos ao longo do tempo são apresentados na Tabela 04.

Tabela 04 – Dados da medição de temperatura na parede interna do reator vazio e na parede externa.

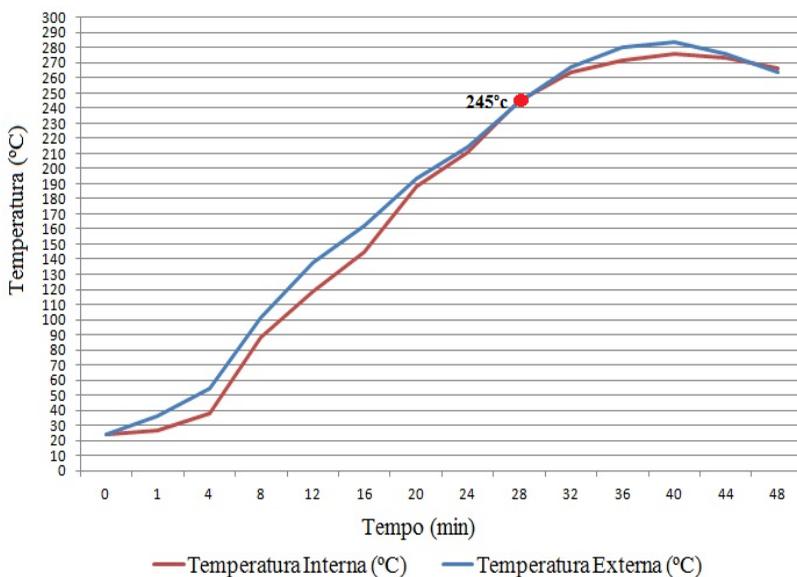
Tempo (min)	Temperatura Interna (°C)	Temperatura Externa (°C)
0	24	24
1	27	36
4	38	54
8	88	101
12	119	138
16	145	162
20	188	193
24	211	214
28	245	244
32	264	267
36	272	269
40	274	268
44	272	260
48	266	252

A medida da temperatura interna e externa na parede do reator indicou que a estabilização da temperatura a 100 °C, no interior do reator, ocorre a aproximadamente 10 minutos, e 200 °C a 22 minutos, chegando a 265° em 33 minutos.

O perfil de temperatura medido ao longo do experimento é apresentado no Gráfico 02. Pode ser verificado o efeito de retardamento da temperatura tomada no interior do reator, este efeito apresenta uma média de 2 minutos de atraso das medidas tomadas da parede externa e

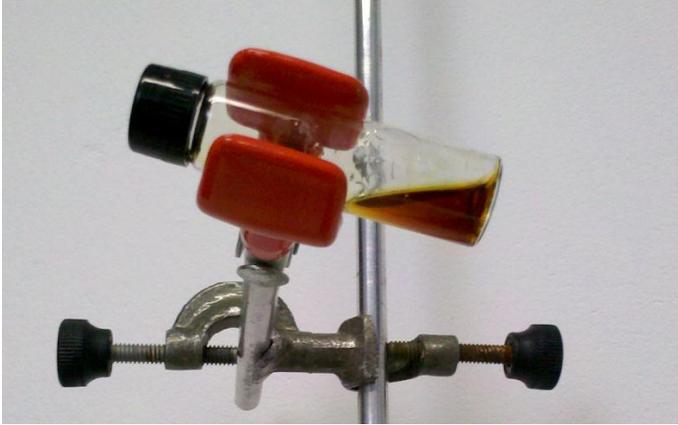
centro do reator vazio. Posteriormente, quando atingida a temperatura de 245° e desligada a resistência, pode-se verificar a inércia da medida de temperatura no interior do reator.

Gráfico 02 – Comportamento da transferência de calor das paredes interna e externa do reator ao longo do tempo experimental.



Depois de identificadas as correlações entre o comportamento do processo e temperatura, iniciaram-se os procedimentos reacionais para identificação do comportamento do processo em diferentes condições e etapas de reação. Foram utilizados os materiais etanol e semente de soja. Dentre os testes iniciais realizados, verificou-se o rendimento de 10,32 % de biodiesel. O experimento foi realizado nas condições de pressão de 180 bar, temperatura final de 125°C, razão molar (etanol:óleo) 30:1 e 60 minutos. Foi utilizada semente de soja moída selecionada a *mesh* 18. Como produto final, verificou-se biodiesel cor castanha escura. O éster obtido após procedimento de rotoevaporação pode ser visualizado na Figura 19.

Figura 19 – Fotografia do éster obtido após evaporação do etanol.



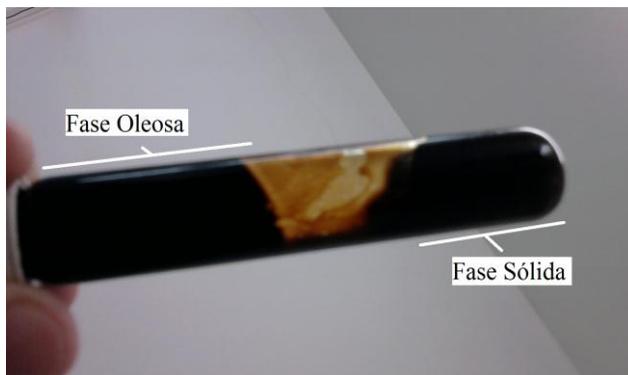
Após resultados com produção de biodiesel iniciou-se um processo para detalhamento da composição do reagido. Para isso, foi realizada a separação e identificação dos componentes reagidos. Tomou-se como base a composição inicial da semente de soja e os produtos e subprodutos obtidos a partir de uma extração convencional do óleo da semente. Como resíduo sólido, foi obtida semente torrada em estado sólido conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Biomassa de soja obtida após processamento.



Verificou-se que o etanol e óleo reagem formando biodiesel. O produto obtido a partir da reação é apresentado na Figura 21. Quando feita a retirada do reagido do reator verificou-se a presença de borra residual, ésteres de biodiesel e etanol. O mosto reagido foi centrifugado até a separação de fases, onde foi possível verificar a existência de duas fases, uma líquida oleosa e outra sólida de cor preta.

Figura 21 – Fases oleosa e sólida verificadas em testes preliminares.



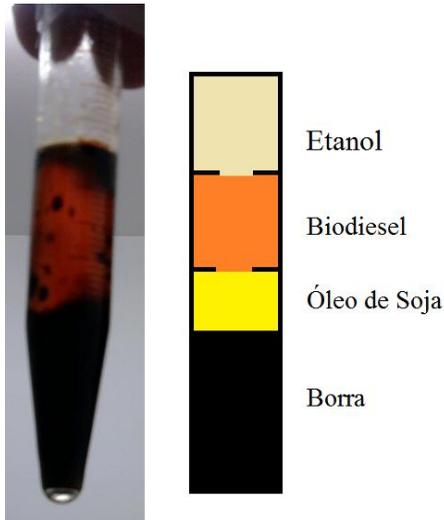
Com base no avaliado, é possível propor que os componentes da soja, proteínas e farelo, quando submetidos a altas temperaturas, são degradados. Pelo método de picnómetro foi feita uma avaliação da borra residual, ésteres de biodiesel e etanol recuperado. A relação de massa específica identificada é apresentada na Tabela 05.

Tabela 05 – Massa específica dos produtos e subprodutos da reação de transesterificação.

Produto	Temperatura	Massa Específica
Etanol	20 °C	0,789 g/cm ³
Biodiesel	20 °C	0,88 g/cm ³
Óleo de Soja	20 °C	0,914 g/cm ³
Borra (glicerina + proteínas da soja)	20 °C	1,261 g/cm ³

A Figura 22 ilustra a relação de massa específica dos produtos e subprodutos do processo.

Figura 22 – Ilustração da relação de massa específica dos produtos obtidos a partir da reação de biodiesel supercrítico.



Buscou-se identificar a existência de ésteres na semente de soja torrada e na borra residual. Foi possível identificar que a semente de soja torrada não retém quantidades significantes de ésteres, sendo 0,22% da concentração de rendimento para reação feita a partir da semente moída (*mesh* 18), não sendo identificadas concentrações para grãos nas condições inteiro (-1) e quebrado irregular (0). Uma explicação para a presença de concentrações na semente moída pode ser obtida se considerado que em menores granulometrias há maior superfície de contato, possibilitando a aderência do éster de biodiesel.

Para avaliação das concentrações de biodiesel na fração sólida e líquida, foram preparadas amostras e realizadas análises cromatográficas. Os resultados identificaram a presença de ésteres de biodiesel para a fase líquida (10,32 %). Não foi verificada concentração de éster na amostra preparada a partir da borra preta. Pode-se observar na Figura 23 o perfil do cromatograma para amostra exploratória onde identificadas as concentrações de biodiesel, observa-se a representação dos picos de ésteres C14, C16, C18-0, C18:2 e C18:3. Na Figura 24 observa-se o cromatograma para amostra de borra onde não foram

verificadas concentrações de ésteres de biodiesel. A presença de um único pico no início do tempo experimental representa a eluição da solução padrão, salicilato 5% p/p.

Figura 23 – Resultado da análise cromatográfica realizada na fase líquida, no procedimento exploratório.

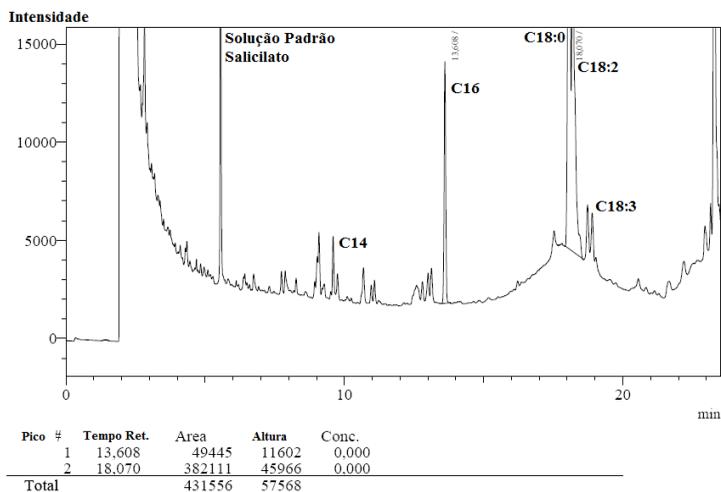
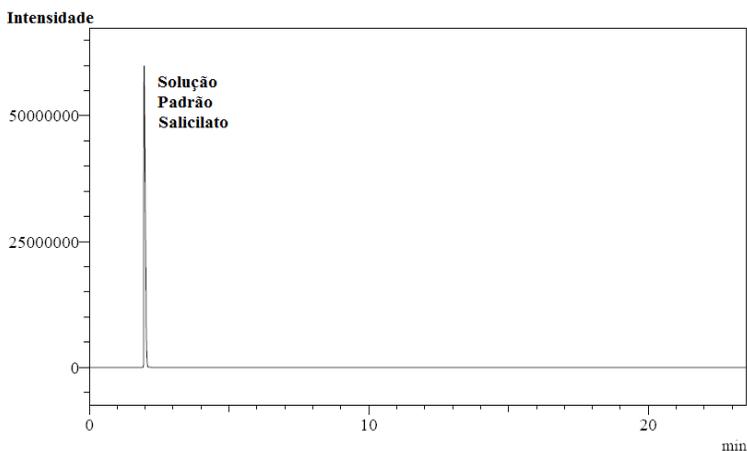


Figura 24 – Cromatograma sem presença de ésteres de biodiesel, resultado amostra da borra.



A “borra”, extraída em conjunto com o etanol e biodiesel, é composta principalmente por proteína degradada, sendo um máximo de

0,05 g (1,0%) de glicerol. Desde que corretamente separada, inicialmente pelo processo de centrifugação do mosto e remoção da borra e posterior destilação, o resíduo borra de proteína torna-se livre de biodiesel.

Uma avaliação da composição do extraído da semente ao longo do processo foi realizada. Para obtenção dos compostos da “borra” foram realizadas extrações e separados os componentes, etanol, óleo e demais materiais sólidos. Estes materiais sólidos quando expostos a altas temperaturas carbonizam tomando cor preta. Para obtenção de parte destes compostos foram feitas três extrações nas condições de razão molar 30:1, pressão final de 150 bar, temperatura de 80 °C e tempo de reação de 30 minutos. Com a realização dos experimentos nessas condições foi possível, após centrifugação, obter um composto sólido levemente amarelado com turvação provocada por partículas sólidas dispersas no óleo e no etanol. Foi verificado que se trata de um composto já identificado em escala industrial, obtido na etapa de degomagem e centrifugação, tendo em sua composição lecitina e consiste em cerca de 60% de mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidil-inositol) (EMBRAPA, 2001 e MORETO E FETT, 1998).

As características do produto obtido foram um material levemente amarelado, pastoso, com densidade de 1,16 g/cm³ e com proporção de 2,7 % p/p da semente sólida, semelhante aos 1,03 g/cm³ e proporção de 3,0% p/p verificados para fosfolipídeos em óleo de soja bruto (EMBRAPA, 2001). Segundo Castejon (2010), os fosfolipídeos são estruturas polares e apolares, e podem conter outras substâncias associadas como carboidratos e fibras. Quando exposto a temperaturas em torno de 250°C, verifica-se que a pasta amarelada é degradada, parte do material é caramelizado e a aparência final é dada por uma borra de cor preta. Avaliações sobre a massa extraída identificaram uma redução média de 43% p/p da semente de soja após extração a 80 °C. Para reações a temperaturas de 255 °C foi verificada uma redução média 71% do peso inicial da semente de soja, indicando que a temperatura tem influência na remoção de componentes presentes na semente. A pasta levemente amarelada, e fases líquidas com turbidez, obtida a partir a da extração da semente de soja com uso de etanol é apresentada na Figura 25.

Figura 25 – Compostos de lecitina de soja, extraída da semente.



Segundo Castejon (2010) a lecitina de soja é formada por um complexo de fosfolipídios que pode conter ácido graxo, fósforo, inositol e colina, que são utilizados para construir parte dos tecidos nervosos e cerebrais. As lecitinas podem ser extraídas e modificadas por um processo designado como fracionamento, que consiste na mistura do óleo em álcool (geralmente etanol). Alguns fosfolípideos têm boa solubilidade no etanol (por exemplo, a fosfatidilcolina), enquanto que outros fosfolípideos se mostram insolúveis no mesmo solvente.

5.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais exploratórios buscaram identificar o comportamento do processo proposto, avaliando os fatores que influenciam a reação de transesterificação não catalítica do óleo da semente de soja via tecnologia supercrítica. Após testes exploratórios, foi definido o limite de trabalho com máximos e mínimos para granulometria da semente de soja, relação molar (etanol:óleo), percentual de água e temperatura. Realizou-se um planejamento experimental fatorial 2_{IV}^{4-1} , possibilitando uma posterior avaliação estatística dos fatores e níveis avaliados.

Os rendimentos percentuais calculados e as condições experimentais impostas pelo planejamento experimental realizado encontram-se na Tabela 06.

Tabela 06 – Resultados do planejamento experimental realizado.

Exp	Granulometria da Semente	Relação Molar	Temperatura	%H ₂ O	Rendimento %
1	-	-	-	-	11,14
2	+	-	-	+	15,06
3	+	+	+	+	2,47
4	+	+	-	-	45,13
5	-	-	+	+	37,20
6	+	-	+	-	9,32
7	-	+	+	-	15,96
8	-	+	-	+	26,07
9	0	0	0	0	87,86
10	0	0	0	0	65,51
11	0	0	0	0	94,87

O melhor rendimento verificado foi nas condições de semente quebrada de forma irregular, relação molar 20:1, temperatura de 255°C e 11 % de água.

Na Tabela 07 são apresentados os coeficientes e efeitos estimados, com seus respectivos índices estatísticos, para o modelo linear sem interações.

Tabela 07 – Coeficientes e efeitos estimados com respectivos índices estatísticos.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(6)	p	-95% Cnf.L.	+95% Cnf.L.
Granulometria da Semente (1)	7,203	29,32	0,246	0,814	-64,50	78,95
Relação Molar (Et.:Óleo) (2)	4,228	29,32	0,144	0,890	-67,50	75,98
Temperatura (3)	3,687	29,32	0,126	0,904	-68,10	75,44
% de H ₂ O (4)	-0,188	2932	-0,006	0,995	-71,90	71,56
Média	37,326	12,500	2,985	0,024	6,7	67,92

Pode-se observar que os fatores granulometria da semente, relação molar (etanol:óleo) e temperatura apresentam valores positivos de efeitos, ou seja, a mudança do nível -1 para +1 (menor para maior) provoca um aumento no rendimento de biodiesel p/p. A redução da concentração de água apresenta efeito negativo no rendimento de ésteres de biodiesel. Segundo Vieitez *et al.* (2008) o efeito da adição de água no óleo, 5 e 10% p/p, representou um leve aumento no rendimento de éster para as condições experimentais de relação molar etanol:óleo 40:1, pressão de 200 bar e temperaturas de 325, 300, e 275 ° C para taxas de fluxo de 0,8 a 2,5 mL/min. Foi sugerido que o rendimento da reação é melhorada pelo aumento de água no meio reacional até os limites de 10%. Tan *et al.* (2009) verificou que a produção de ésteres por processo supercrítico é levemente melhorada pela presença de água em óleo nas quantidades de 4-20% p/p.

A granulometria da semente é o fator que apresenta maior significância com efeito estimado de 7,203. O aumento da temperatura, e o aumento da relação molar de etanol:óleo também afetam

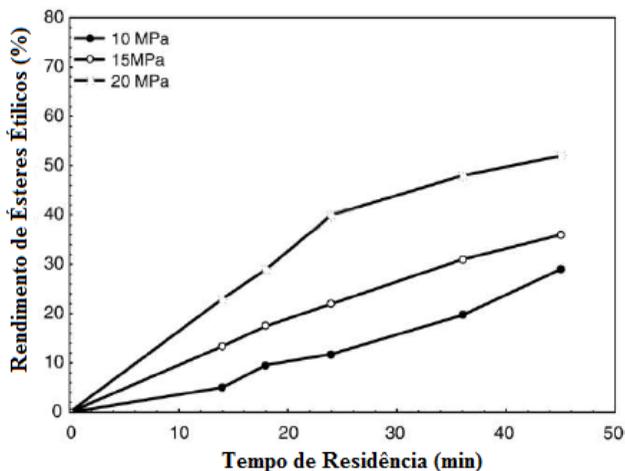
positivamente o rendimento da reação porém apresentam menores efeitos.

O tratamento estatístico indicou que para maiores temperaturas e maiores relações molares há um maior rendimento de ésteres na reação de transesterificação, este resultado apresenta-se em conformidade com Anistecu e Tavlarides (2009), Demirbas (2003), Kusdiana e Saka (2001), Levenspiel (1995). O tratamento estatístico indicou também que para maiores percentuais de água até 5-17%, há melhores rendimentos de ésteres, em conformidade com estudos de Kusdiana e Saka (2001), Vieitez et al. (2008) e Tan *et al.* (2009).

Embora não verificada nenhuma literatura sobre o comportamento do efeito da granulometria da semente frente ao rendimento de ésteres, pode-se propor que para menores granulometrias, há favorecimento no rendimento de biodiesel devido a maior facilidade da transferência de óleo da semente até o etanol em meio fluido.

Considerando que os experimentos foram realizados em condições supercríticas, torna-se viável observar o comportamento de outros fatores, como o efeito da pressão. Para o sistema proposto a pressão é dependente da temperatura, desta forma é possível propor que o aumento da temperatura e pressão aumenta a velocidade de reação, este aumento ocorre devido a maior agitação das partículas e aumento da solubilidade do etanol e óleo. Por outro lado, a quantificação do efeito da pressão não pode ser calculado por não ter sido considerada uma variável controlada independente da temperatura no processo proposto. Silva *et al* (2010) avaliou o comportamento independente da pressão no rendimento da reação, foram realizados experimentos com óleo de soja e etanol, em regime contínuo, relação molar de 20:1, 300°C e pressões de 100, 150 e 200 bar. Foi identificado que o aumento da pressão favoreceu o rendimento dos ésteres, os dados são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Curva de rendimento de ésteres a diferentes pressões.



Fonte: Silva *et al.* (2010).

O resultado obtido para rendimento de ésteres, somente no tempo final da reação, pode trazer variações correlacionadas a degradação de ésteres. Segundo Vieitez *et al.* (2008) verifica-se que depois dos ésteres reagidos, de acordo com o tempo de residência desses no reator, inicia-se um processo de degradação que reduz o rendimento de biodiesel, principalmente dos ésteres mais instáveis C18:3 e C18:2. No caso da variação do tempo reacional as medidas de degradação devem se tornar mais evidentes, sendo que quanto maior o tempo maior a degradação de ésteres.

Para avaliação do tempo de residência dos ésteres no reator deve ser levado em conta os fatores que podem favorecer a extração de óleo da semente, promovendo uma disponibilização mais rápida deste óleo em fase fluida, onde se dá a reação de transesterificação. Desta forma o processo de extração do óleo é mais rápido e este fica disponível no meio reacional por mais tempo. Ficando no meio reacional por mais tempo pode existir uma reação de degradação dos ésteres (VIEITEZ *et al.*, 2008).

Para uma avaliação de indícios do processo de degradação de éster, foram feitas comparações do percentual e composição de ésteres produzidos nos experimentos de mesmas condições. Segundo Vieitez *et al.* (2008) o éster palmítico é mais estável que os demais. A avaliação prévia pode ser feita pela comparação de experimentos realizados nas mesmas condições experimentais onde é comparada a concentração de

éster palmítico. Se a concentração desse éster aumenta, há indício de que outros ésteres reduziram, se a redução ocorrer nos ésteres mais instáveis sugere-se previamente que houve degradação.

Na comparação feita entre os experimentos 09, 10 e 11, os quais apresentaram mesmas condições e melhores rendimentos, foi verificada uma correlação entre o rendimento final de biodiesel e a concentração de ésteres palmitato e linoleato (C18:2). Pela correlação é possível prever que conforme metodologia proposta por Vieitez *et al.* (2008), mesmo que em pequena quantidade, pode estar ocorrendo a degradação de ésteres. A relação observada é apresentada na Tabela 08.

Tabela 08 – Tabela comparativa para concentração de palmitato e rendimento da reação nas mesmas condições.

Experimento	Éster Palmitato	C18:2	Rendimento Final
9	7,54 %	6,82 %	87,86 %
10	7,86 %	5,45 %	65,51%
11	7,38 %	6,92 %	94,87 %

É válido destacar que as condições em triplicatas são feitas principalmente para indicar o desvio experimental, e de acordo com observações realizadas, o desvio experimental está considerando a degradação dos ésteres.

Dentre os principais desvios que influenciam o rendimento de ésteres está o tempo demandado para o aquecimento do sistema até que este atinja o estado supercrítico e reações paralelas.

Além da possível consideração de perda de ésteres por degradação, tempo demandado para aquecimento do reator, outros desvios experimentais podem ser comentados. Os desvios aleatórios que influenciam os resultados para o planejamento proposto são:

1. Quantidade de matéria prima adicionada ao leito. A medida de 20% de óleo contido na semente é dada pela uma média do lote utilizado. Esse percentual pode sofrer pequenas alterações para as porções adicionadas no leito interferindo o rendimento real;
2. Homogeneidade da granulometria da matéria prima utilizada. Grãos quebrados irregularmente possibilitam uma variação

- quanto a transferência de massa da semente, afetando o rendimento;
3. Fornecimento de calor controlado em sistema ON/OFF, gera variações para cada experimento, afetando o rendimento;
 4. Quantidade de etanol evaporado na etapa de rotoevaporação. Uma amostra “contaminada” por etanol mascara a pureza e concentração dos ésteres da amostra, afetando a medida de rendimento final.

Os desvios comentados podem alterar diretamente a resposta final de rendimento de ésteres.

5.3 RESULTADOS ANALÍTICOS

Foram realizados ensaios analíticos para avaliação das características e determinação da qualidade do biodiesel produzido. O produto obtido foi avaliado e comparado com a Resolução ANP 07 de 2008, ANP Lei n° 11.097 de 13 de janeiro de 2005.

Em uma primeira etapa foi feita a comparação do aspecto do biodiesel considerando os padrões da Resolução ANP 07/08. Nesta análise preliminar, procurou-se verificar a presença de impurezas como materiais em suspensão, sedimentos ou turvação decorrente da presença de água (CASTEJON, 2010). Verificou-se que o biodiesel formado não se apresentou totalmente puro não podendo ser classificado como límpido e isento de impurezas, conforme exigência da ANP 07/08. Foi possível observar visualmente a presença de partículas em suspensão afetando principalmente a coloração do biodiesel. A viscosidade dos produtos obtidos experimentalmente foi variável, sendo visivelmente abaixo do óleo de soja. Com uso do viscosímetro de Stokes foi determinada a viscosidade de média de 5,4 mm²/s para o éster produzido, estando de acordo com as exigências da ANP, que limita valores entre 3,0 a 6,0 mm²/s. Uma avaliação prévia do produto sugeriu que dentre as análises físicas e químicas preliminares o biodiesel produzido apresenta como principal composto o oleato, tendo potencial para adequação aos padrões comerciais, necessitando de uma filtração.

Em uma segunda etapa foi avaliada a qualidade química do biodiesel. Considerou-se a possibilidade de variações das estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes, presença de contaminantes químicos oriundos da matéria prima do processo ou formados durante a estocagem. Considerou-se que estruturas moleculares dos ésteres podem variar no tamanho da cadeia carbônica, na quantidade e posição de

insaturações, ou mesmo devido à presença de agrupamentos na estrutura molecular. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, a glicerina livre, glicerídeos não reagidos, álcool residual e água podem estar presentes em maior ou menor quantidade. A menor quantidade destes produtos confere a melhor qualidade de matéria prima e melhor capacidade do processo de produção. A absorção de umidade, e os processos de degradação oxidativos que podem ocorrer durante o armazenamento do biodiesel, contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular no produto armazenado (ANISTECU *et al*, 2008; VIEITEZ *et al*, 2011; DEMIRBAS, 2008). O processo apresentou eficiência na produção de ésteres não tendo presença significativa de resíduos de glicerina livre, glicerídeos não reagidos, álcool residual e água.

Conforme verificado nos resultados cromatográficos, os ésteres de biodiesel eluíram faixa de 5 a 20 minutos. Os resultados indicaram a presença de ésteres de ácidos graxos da faixa de C14:0 - C18:3. Foi possível verificar a presença dos ésteres palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato, em conformidade com composição inicial dos ácidos graxos do óleo de soja. Pela composição dos ésteres presentes das amostras foi possível identificar a qualidade química do biodiesel produzido. A distribuição destes compostos para amostra de biodiesel que apresentou melhor qualidade é apresentada na Tabela 09. O biodiesel com melhor qualidade foi obtido no experimento 10.

Tabela 09 – Composição de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel para o experimento 10.

Nº de Carbonos	Éster de Ácido Graxo	Concentração (%)
C16:0	Palmitato	7,86
C18:0	Estearato	1,5
C18:1	Oleato	85,19
C18:2	Linoleato	5,45
C18:3	Linolenato	0

Para determinação da qualidade tomou-se como padrão as concentrações de ésteres de cadeia saturada de maior viscosidade, número de cetano do combustível e ésteres com facilidade de oxidação Linoleato e Linolenato, sendo quanto maiores as concentrações destes, pior é a qualidade do biodiesel. O combustível de maior qualidade apresenta maior número de cetano, este é correlacionado com o tamanho da cadeia carbônica sendo que maiores concentrações de estearato e oleato indicam maior número de cetano. A Tabela 10 apresenta a composição de ésteres de ácidos graxos e o rendimento do biodiesel para os experimentos que apresentaram melhor qualidade. A melhor qualidade identificada para o biodiesel produzido segue conforme a ordem: Exp 10, Exp 1, Exp 8, Exp 7, os demais experimentos apresentaram menores rendimentos e pior qualidade de ésteres sendo descartados para uma comparação entre biodiesel de melhor qualidade.

Tabela 10 – Percentuais de ésteres de ácidos graxos dos experimentos que apresentaram melhor qualidade de biodiesel.

Nº de Carbono	Éster de Ác. Graxo	Exp 1	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11
C16:0	Palmitato	11,68	7,85	7,94	7,54	7,86	7,38
C18:0	Estearato	6,14	8,31	5,06	2,97	1,5	8,5
C18:1	Oleato	58,40	46,6	47,1	82,67	85,19	77,2
C18:2	Linoleato	23,78	33,5	39,9	6,82	5,45	6,92
C18:3	Linolenato	0	3,74	0	0	0	0
Rendimento (%)		11,14	15,96	26,07	87,86	65,51	94,87

A qualidade química do biodiesel está diretamente relacionada com a composição de ácidos graxos da matéria prima. A faixa verificada para o biodiesel produzido C14 - C18:3 com maiores concentrações de oleato (C18:1), é considerada de boa qualidade. As

maiores concentrações de oleato (C18:1) são devido a reação química de hidrogenação onde ocorre reação de adição de hidrogênio de uma molécula insaturada C18:2 e C18:3. A presença de grandes quantidades de ésteres linoleato (C18:2) ou linolenato (C18:3) confere características favoráveis a oxidação sendo também que quanto maior a presença de insaturações (duplas ligações) menor o número de cetano do combustível e mais fácil a oxidação do biodiesel (ANISTECU *et al.*, 2008, DEMIRBAS, 2008)

Os fatores que tornam tão indesejáveis a presença de ésteres poliinsaturados no biodiesel estão relacionados diretamente com a auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas que podem ocorrer em diferentes velocidades. As posições C-2-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (duplas ligações em C-9 e C-12, gerando uma posição bis-alílicas em C-11) e linolênico (duplas ligações em C-9, C-12 e C-15, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas (NEFF *et al.*, 1992).

A norma européia estabelece o controle da concentração destes ésteres poliinsaturados no biodiesel e fixa um valor máximo de 12% em massa para o linolenato e 1% em massa para ésteres com mais de três insaturações. Quando comparado aos padrões europeus é possível verificar que o experimento 10 está dentro dos padrões químicos europeus.

As análises realizadas indicam que o éster oleato apresenta maiores concentrações dentre outros ésteres. Pela composição dos experimentos realizados foi verificada uma representatividade média de 57% de oleato no total dos ésteres presentes. As concentrações dos compostos linoleato tomaram uma proporção média de 26% e linolenato representaram uma proporção média de 0,9% da composição total de ésteres do biodiesel produzido. Verificou-se que os percentuais de ésteres variam de acordo com a temperatura empregada e tempo de residência dentro do reator, tal fato também foi identificado por Vieitez *et al.* (2011).

Com base nos resultados analíticos obtidos pode-se assumir que o biodiesel produzido é composto principalmente por ésteres de oleato com viscosidade de 5,4 mm²/s. A comparação da composição de ésteres de soja frente aos ésteres de outras oleaginosas pode ser realizada correlacionando no Quadro 10.

Quadro 10 – Comparativo entre ésteres de ácidos graxos para diversos óleos esterificados.

Fonte do Óleo	% Palmitato (C16)	% Estearato (C18)	% Oleato (C18:1)	% Linoleato (C18:2)	% Linolenato (C18:3)
Dendê	32-59	1,5-8	27-52	5-14	<1,5
Girassol	3-10	1-10	14-65	20-75	<0,7
Milho	8-19	0,5-4	19-50	34-62	4-11
Soja	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11
Semente	7-11,68	0,59-7	9-85,2	6,8-73,8	0,1-8,2

Fonte: Adaptado Gunstone *et al.* (1994); Balat *et al.* (2008).

Avaliando os percentuais médios para os ésteres de ácidos graxos de óleo de soja, Tabela 10, e comparando com o Quadro 10, pode-se perceber que o processo proposto apresenta uma tendência para formação de ésteres de ácidos graxos na faixa de oleato e linoleato, representando os percentuais existentes na matéria prima.

Com base no comportamento do rendimento da reação em função do tempo experimental e tempo de residência, não pode-se descartar a possibilidade de ter ocorrido uma degradação de biodiesel conforme proposto por Vieitez *et al.* (2008). Segundo He *et al.* (2007) existe um valor crítico para o tempo de residência dos ésteres no leito do reator aquecido, no caso deste valor ser ultrapassado, a conversão em ésteres diminuirá. O declínio de conversão de ésteres está relacionado a reações paralelas que ocorrem no processo não catalítico, como reações de decomposição térmica e reações de hidrogenação, consumindo os ésteres insaturados, especificamente C18:2 (linoleato) e C18:3(linolenato). Os estudos de Aimaretti (2009) e Vieitez *et al.* (2011) identifica a degradação de ésteres para temperaturas de 250°C, pressões de 150 bar e tempo de residência de 45 minutos. Os experimentos realizados ultrapassam a temperatura de 250°C e pressão de 150 bar. A variação da composição dos ésteres a cada experimento pode ser associada as reações de degradação e hidrogenação que não são controladas.

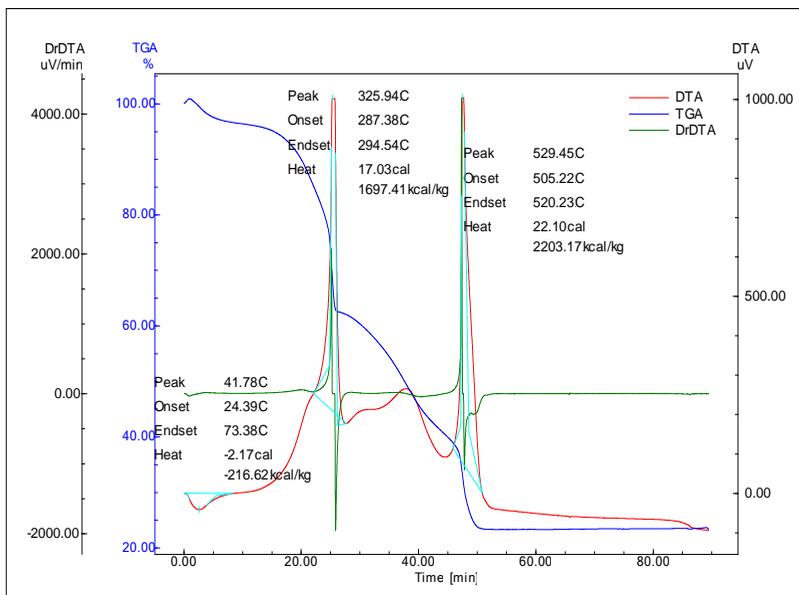
Uma vez identificada a qualidade do biodiesel, verificou-se que o combustível apresenta possibilidades para padronização e comercialização no mercado interno.

A partir do processo proposto foi obtida a semente de soja torrada, um subproduto do processo. Foi realizado o levantamento para identificar as possibilidades de reaproveitamento da semente de soja torrada e chegou-se a conclusão que esta semente poderia ser utilizada como carvão. Em vista de tal possibilidade foi feita uma avaliação do potencial calorífico da semente por uma Análise Termogravimétrica (TGA-DTA).

Durante realização do experimento, a biomassa de soja foi submetida a queima mostrando-se estável durante a degradação. Não foram ejetadas faíscas e verificou-se que o grão queimou uniformemente em todo seu perfil externo. Foi obtido o poder calorífico de 2203,17 kcal/kg para semente de soja carbonizada.

Pelo termograma obtido pode-se identificar o calor demandado para queima da semente. Conforme metodologia que define a previsão de degradação de compostos presentes no material foi verificado que o pico no tempo de 25 minutos indica temperaturas de 325,94 °C, sugere a eliminação da celulose. Considera-se que a faixa de degradação da celulose é 300 a 350 °C. No tempo de 50 minutos de identifica-se um segundo pico indicando aquecimento de 529,45 °C, sugerindo a eliminação de proteínas. Considera-se que a faixa de degradação da lignina é compreendida entre 450 a 550 °C. As faixas de temperatura de degradação dos compostos da semente de soja foram obtidas segundo Pinheiro (1998). O termograma indica que a capacidade ótima de fornecimento de energia térmica pela biomassa de soja é de 2203,17 kcal/kg. O termograma realizado é apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Termograma obtido a partir dos experimentos realizados com carvão da semente de soja.



A classificação do carvão de semente de soja frente a demais carvões usuais foi levantada com intuito de qualificar o carvão da semente. Os resultados preliminares indicam que o carvão da semente de soja pode ser considerado um carvão com boas propriedades energéticas. Em uma comparação com os carvões utilizados no Brasil pode-se verificar que a semente de soja torrada apresenta poder calorífico de 2203,17 kcal/kg, superior ao bagaço de cana 50% (1.800 kcal/kg) e semelhante a fibra de palmeira 48% (2000,00 kcal/kg), lenha 40% (2400,00 kcal/kg), madeira verde (2500 kcal/kg) e cavacos de pinho (2500,00 kcal/kg) conforme comparações feitas com tabela Anexo B.

5.4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO RENDIMENTO DE BODIESEL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

A determinação do rendimento de ésteres em função do tempo de reação para o processo de transesterificação proposto foi realizada. Identificou-se a presença de concentrações de ésteres a partir de 20

minutos de reação, quando as condições de temperatura eram de 160°C, pressão de 35 bar e relação molar de 20:1. As análises cromatográficas realizadas indicaram formação 0,07 % p/p de ésteres em 20 minutos de reação, sendo o maior rendimento, 81,58%, observado aos 45 minutos de reação, 8 minutos após o leito atingir condições supercríticas. A temperatura e pressão final atingida foram de 260°C e 188 bar respectivamente.

Silva *et al* (2007) com um processo contínuo de produção, verificou rendimentos próximos a 80% p/p para experimentos realizados com óleo de soja e etanol a temperaturas de 350°C, pressão de 200 bar e relação molar de 40:1. Gui *et al* (2009) verificou rendimentos próximos de 79,1% p/p para transesterificação de óleo de palma em condições supercríticas a temperaturas de 350°C, relação molar de 33:1, etanol e 30 minutos de reação. Demirbas (2008) verificou que em condições de 250°C, relação molar de 41:1 (etanol: óleo de linhaça) e tempo de 8 minutos foi possível obter um rendimento de 90% p/p.

Determinar o comportamento do rendimento de ésteres ao longo do tempo de reação é um desafio, principalmente quando considerada a dificuldade de homogeneização do meio, devido a composição química, e a dinâmica de amostragem que requerem operações complicadas em curto intervalo de tempo e condições de temperaturas e pressões próximas a 250°C e 200 bar, as quais requerem cuidados especiais com manuseio do reator. Silva *et al.* (2007), Vieitez *et al.* (2009) e He *et al.* (2005) utilizaram um sistema contínuo para produção e avaliação da cinética de rendimento dos ésteres produzidos. Demirbas (2008), Gui *et al.* (2009) utilizaram o processo em batelada para avaliação da cinética de rendimento dos ésteres.

O procedimento para obtenção do comportamento do rendimento de ésteres ao longo do tempo da reação foi realizado a partir de uma mesma condição experimental a qual apresentou melhor rendimento, o que favorece a determinação de rendimento ao longo de todo o processo reacional. As condições consideradas foram grão quebrado irregular, relação molar 20:1, temperatura de 255°C e concentração de água 11%. Os experimentos foram nomeados como AB C 01 e AB C 04.

Para determinação do comportamento do rendimento de ésteres foram realizadas amostragens em todo o tempo experimental (AB C 01), sendo retirada uma alíquota a cada 2-3 minutos, quando atingida as condições supercríticas. Buscou-se controlar a pressão interna do reator

a fim de reduzir o risco de desestabilização o meio reacional, condenando o experimento.

Após análise química das amostras, foram determinados os rendimentos percentuais de ésteres. Para o AB C 01, foram obtidas concentrações de 0,357 mg/L a 382,574 mg/L, para amostras coletadas em 20 e 47 minutos de reação. Estas concentrações de ésteres correspondem a um rendimento de 0,07% e 79,70 %, respectivamente. Os tempos de amostragem e os resultados analíticos obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Conversão de ésteres ao longo da reação do experimento AB C 01.

Tempo de reação (min)	Concentração da amostra (mg/L)	Percentual de conversão (%)
20	0,357	0,07
25	0,407	0,08
27	0,672	0,14
29	0,795	0,16
32	0,924	0,19
35	0,956	0,20
37	1,027	0,21
39	1,356	0,28
41	5,057	1,05
43	20,444	4,26
45	391,575	81,58
47	382,574	79,70

No Gráfico 03 é apresentado o comportamento das concentrações de ésteres de biodiesel, em micrograma por litro e em

percentual de conversão, para os tempos de amostragem de 2 em 2 minutos considerados para o experimento AB C 01.

No Gráfico 04 pode ser verificado o comportamento da concentração de biodiesel sobreposta aos perfis de temperatura e pressão verificadas ao longo do tempo de reação do experimento AB C 01. Foram realizadas amostragens em intervalos de 2-3 minutos. Pode-se verificar um atraso no avanço do rendimento de ésteres quando correlacionado o tempo em que o meio atinge condições supercríticas. O fato ocorre devido ao efeito retardado do calor que flui pela parede do reator até atingir o meio reacional.

Gráfico 03 – Concentrações de ésteres ao longo do tempo para reação AB C 01.

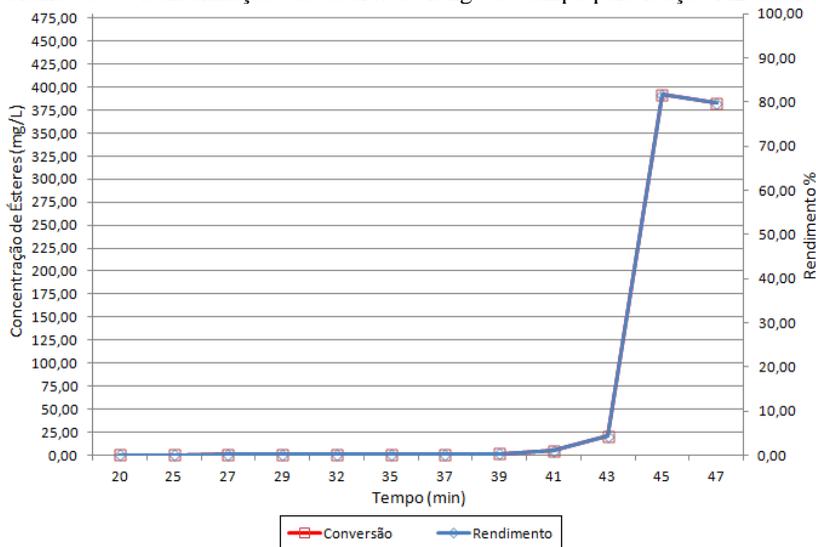
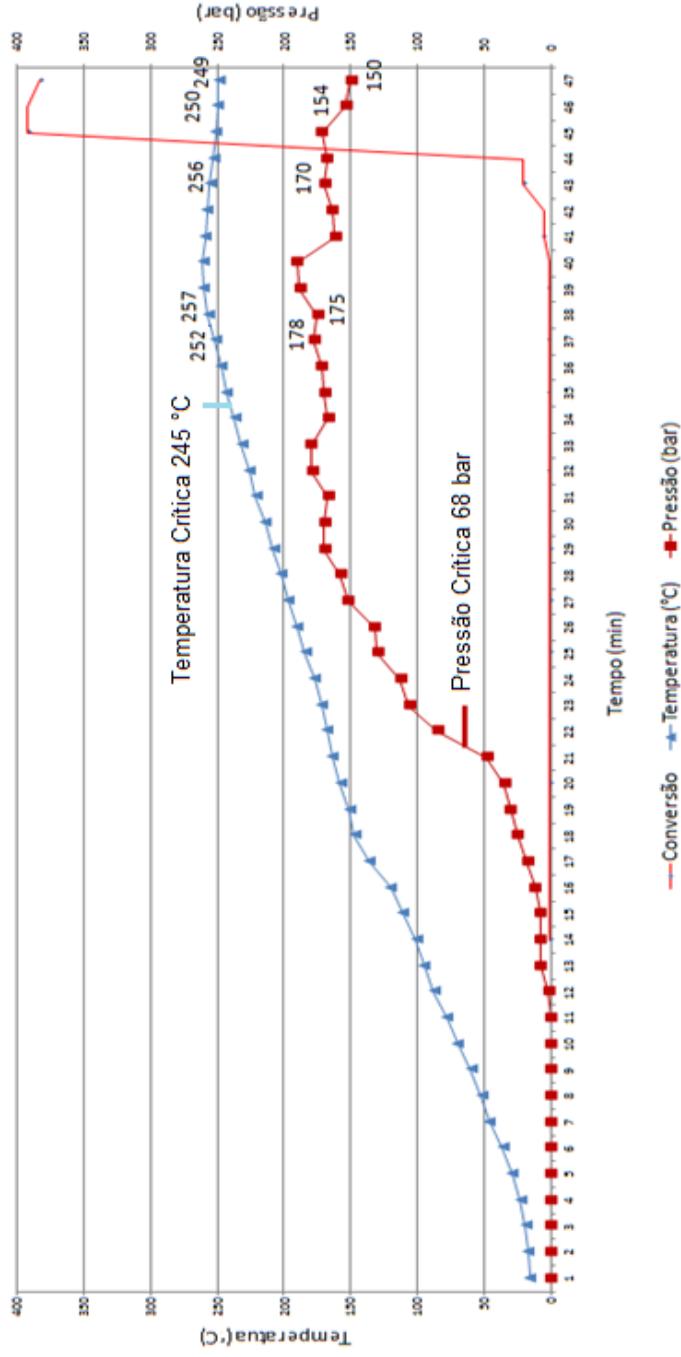


Gráfico 04 – Comportamento da temperatura e pressão ao longo do experimento AB C 01.



Para detalhamento do comportamento do rendimento de ésteres ao longo do tempo experimental, foi realizado um refino na malha de amostragem para um novo experimento, nomeado como AB C 04. Buscou-se refinar a malha de amostragem na faixa de tempo onde foi identificada maior taxa de conversão de biodiesel. Para isso foi realizado um experimento e retiradas amostras de 1 em 1 minuto somente na faixa de tempo com maior taxa de reação.

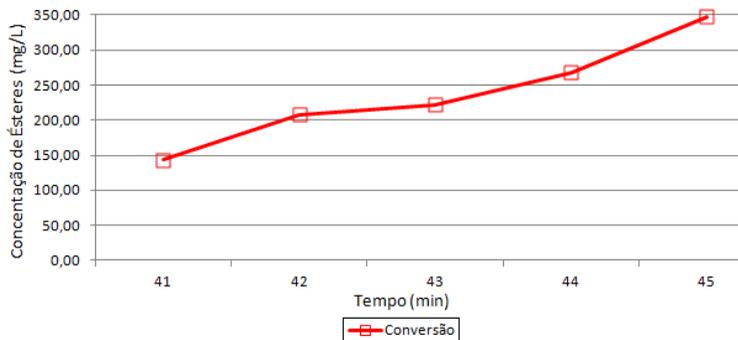
Pelos resultados do experimento AB C 04 pode-se observar que, devido a dinâmica de amostragem, no tempo de 41 minutos já se encontrava uma concentração de ésteres de 143,213 mg/L (29,55 %), diferente dos 5,057 mg/L (1,05%) observado ao mesmo tempo no experimento AB C 01 que foi realizado nas mesmas condições. Em uma comparação feita entre os dados experimentais e os Gráficos 4 e 6, identifica-se que o experimento AB C 04 iniciou a reação antes do AB C 01. Quando observado o comportamento do experimento AB C 04, pode-se associar a antecipação do início da reação com a estabilidade da temperatura e maior estabilidade da pressão na etapa inicial, a maior estabilidade se deu devido não ter sido realizada amostragens na etapa inicial de reação. Na Tabela 12 são apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras de biodiesel nos tempos de reação 41, 42, 43, 44 e 45 minutos para o experimento AB C 04.

Tabela 12 – Rendimentos para experimento com malha de amostragem refinada na faixa de tempo de 41 a 45 minutos de reação.

Tempo de reação (min)	Concentração da amostra (mg/L)	Rendimento %
41	143,21	29,55
42	208,43	43,01
43	222,38	45,89
44	267,85	55,27
45	347,44	71,70

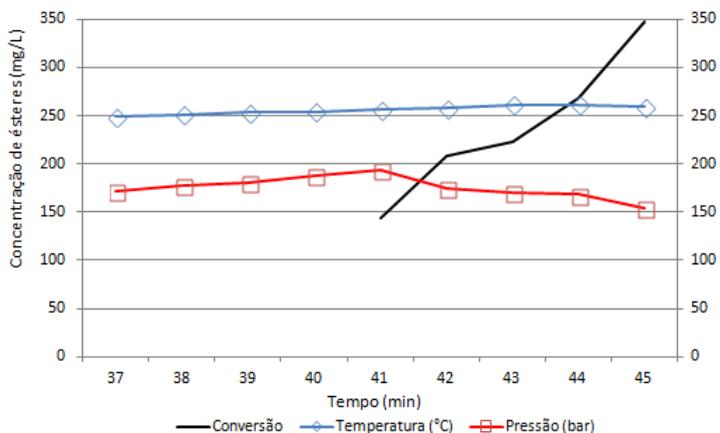
Pode-se verificar no Gráfico 05 a curva de concentrações de ésteres formados ao longo de 5 minutos para o experimento AB C 04.

Gráfico 05 – Comportamento da concentração de ésteres ao longo do tempo reacional para malha de amostragens de 1 e 1 minuto, AB C 04.



A curva de concentração de biodiesel sobrepostas as curvas de temperatura e pressão ao longo do experimento AB C 04 é apresentada no Gráfico 06.

Gráfico 06 – Comportamento da concentração de ésteres, pressão e temperatura ao longo do tempo para malha de amostragens de 1 em 1 minuto AB C 04.



5.5 RESULTADOS DO MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático para representação do rendimento de ésteres da reação de transesterificação considerou a sequência de equações proposta por Diasakou *et al.* (1998) com adaptações. A

principal diferença para o modelo proposto neste trabalho é a consideração de uma constante de velocidade de reação média para toda reação, não sendo consideradas três constantes de velocidade. A constante pré-exponencial da equação de constante de velocidade da reação foi dada como um fator de ajuste do modelo, baseando inicialmente em aproximações de valores verificados na literatura. Bunyakiat *et al.* (2006) considerou valores de $5,9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para reação de transesterificação de óleo de coco com metanol e $2,9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para óleo de palma a temperaturas de 300°C . Rathore e Madras (2007) que consideraram valores entre $1,85$ a $2,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, para as etapas de transesterificação de diferentes óleos. Varma *et al.* (2009) verificou que, para óleo de mostarda com composição inicial de 63% de monoglicerídeos, tendo uma constante de aproximadamente $0,22 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. West *et al.* (2008), identificou que, em rota metálica, os valores da constante gira em torno de $3,26 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

A energia de ativação também foi um fator de ajuste do modelo. Foram considerados os valores propostos por Kusdiana e Saka (2001), que sugeriram que os valores E_a encontram-se entre $35-70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para processo não catalítico com metanol e óleo de linhaça, e entre $39-69 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o processo não catalítico com metanol e óleo colza. Varma *et al.* (2009) propuseram valores entre $65-79 \text{ kJ.mol}^{-1}$, para reações com metanol e $59-90 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para reação com etanol, foram utilizados óleos de gergilim e mostarda (Varma *et al.*, 2009).

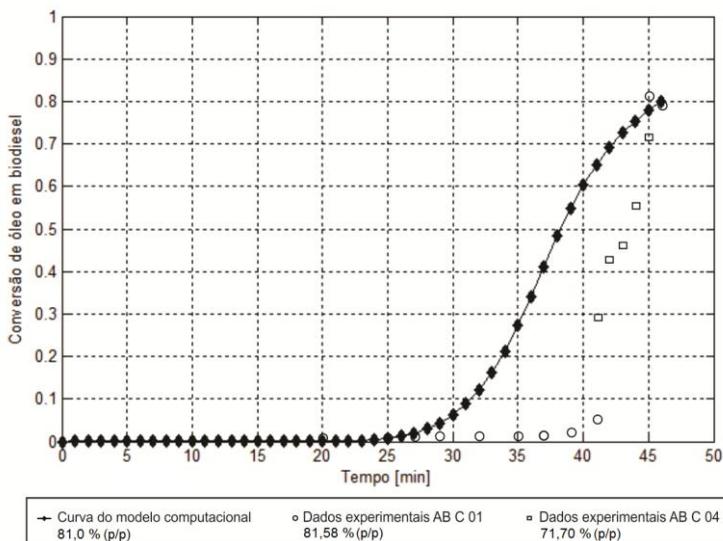
O valor da constante pré-exponencial k que melhor se ajusta a curva experimental do rendimento é de $2,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Este valor foi satisfatório para representação dos valores de rendimento obtidos pelo planejamento experimental e ficou compreendido na faixa proposta pelos estudos de Varma *et al.* (2009), Demirbas (2003), Anistecu *et al.* (2008), Kusdiana e Saka (2001), Rathore e Madras (2007), Silva (2007) e Vieitez *et al.* (2011). O valor de energia de ativação que melhor se ajusta ao modelo é de 60 kJ.mol^{-1} , ficando dentro na faixa de $59-90 \text{ kJ.mol}^{-1}$, proposta para reações não catalíticas com etanol conforme Varma *et al.*, 2009. Os valores foram obtidos por ajuste manual. Buscou-se representar o rendimento verificado experimentalmente, possibilitando a validação do modelo.

Para avaliação da curva de rendimento da reação predita pelo modelo, foi realizada uma comparação entre os experimentos AB C 01 e AB C 04. Observou-se que os resultados do modelo, para mesmas condições, apresentam tendências para curvas mais suavizadas de conversão de ésteres quando comparadas com as curvas de conversão obtidas experimentalmente, isso ocorre devido os modelos matemáticos

representarem a continuidade dos fenômenos para que ocorra convergência dos cálculos numéricos. Na Figura 28, é possível propor que o resultado abrupto na cinética do rendimento do experimento AB C 01, se dá devido a variações de amostragem, que está relacionada com a diferença de concentrações existentes dentro do leito. Para comparação entre a curva de rendimento modelada e os dados experimentais AB C 04, é possível observar uma maior tendência para representação do comportamento de rendimento. Sugere-se que a melhor representação do AB C 04 se dá devido a maior estabilidade do experimento que teve menor perturbação devido a menores retiradas de amostras. O menor intervalo de tempo de amostragem e o maior volume das alíquotas sugerem maior homogeneidade das amostras do experimento AB C 04, propondo uma curva mais aproximada para o resultado calculado através do modelo matemático predito.

A predição do modelo apresentou uma curva com inclinação menos abrupta quando comparada com a curva feita com os dados coletados experimentalmente. O rendimento final obtido foi de 81 % para o modelo, ficando entre os valores de 71,70 e 81,58 % para o experimental. A curva de rendimento calculada pelo modelo, sobreposta aos pontos experimentais obtidos é apresentada na Figura 28.

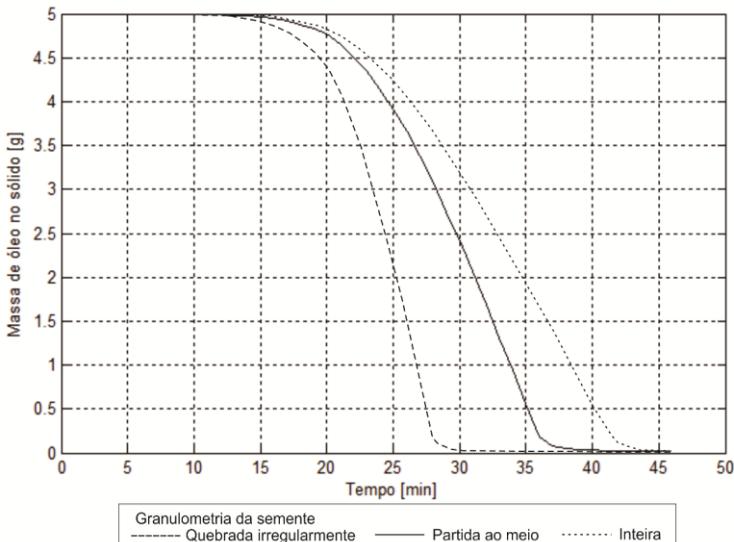
Figura 28 – Curva de rendimento proposta pelo modelo matemático sobreposta aos pontos experimentais de cinética de rendimento.



Para uma avaliação do modelo foram realizadas simulações com alterações das condições experimentais iniciais. Buscou-se representar as variações da granulometria da semente, transferência de massa, constantes de velocidade de reação e de energia de ativação.

Com alterações das variáveis, foi possível identificar que o fator que apresenta maior sensibilidade é a transferência de massa. Este fator está diretamente relacionado com a extração do óleo de soja da semente. O valor do coeficiente de transferência de massa melhor representado foi de $0,35 \times 10^{-4}$ cm/s obtido por ajuste manual. O modelo proposto representou a condição físico-química, considerando que para menor granulometria, devido maior área superficial, mais favorável é para a reação de transesterificação. Em uma visão mais detalhada, pode-se prever que a reação de transesterificação é favorecida pelo aumento da temperatura, pressão e redução da granulometria. Isso ocorre devido a maior velocidade de extração de óleo da semente que aumenta o valor numérico do termo de transferência de massa, disponibilizando óleo em meio fluido de forma mais rápida, provocando a reação antecipada. Verificou-se que para mesmas condições, o rendimento da reação com semente inteira foi 72%, semente quebrada ao meio 81% e semente quebrada irregularmente 85%. O comportamento da concentração de óleo na semente em função do tempo é apresentado na Figura 29.

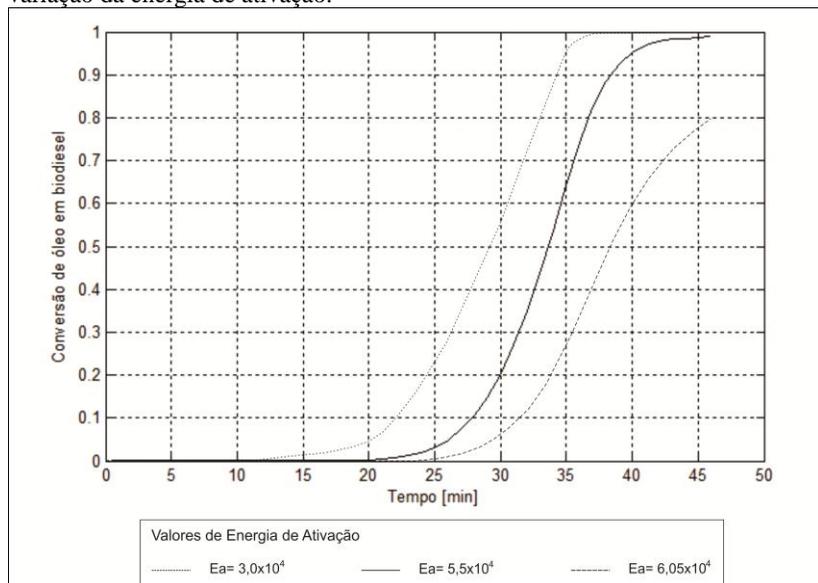
Figura 29 – Comportamento de extração de massa da semente conforme variação do termo de transferência de massa.



Para variação do parâmetro de energia de ativação, foi possível observar que, quando impostos valores de 30 kJ.mol^{-1} , ocorre a antecipação do início da reação para tempo de 13 min, já para valores de 60 kJ.mol^{-1} , observa-se que o início da reação se dá em 25 min. A medida que é reduzido o valor de energia de ativação, observa-se uma tendência de suavização das curvas de rendimento e antecipação do início da reação. Entretanto, para uma representação adequada da curva de reação, os valores de E_a devem apresentar uma relação de proporcionalidade com k . Um alto valor de E_a propõe o início tardio da reação, necessitando de um alto valor de k para satisfazer o tempo reacional proposto experimentalmente. Por outro lado, o alto valor de k promove uma rápida transesterificação do éster, tendendo a suavizar as curvas reacionais, necessitando de um alto valor de E_a para satisfazer o tempo reacional proposto experimentalmente. O equilíbrio dos valores de E_a e k tendem a representar o comportamento esperado para reação proposta. Quanto maiores esses valores, menos sensíveis serão as outras variáveis.

O comportamento da curva de rendimento para variações da energia de ativação é apresentada na Figura 30.

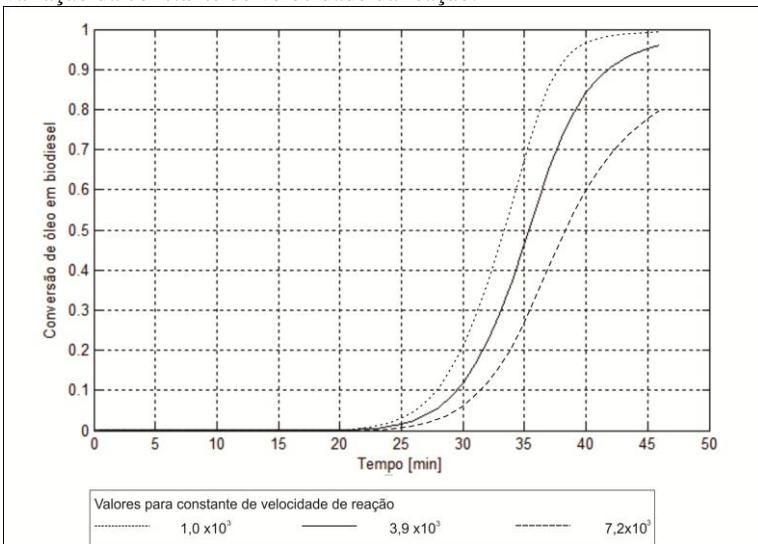
Figura 30 – Comportamento da curva de rendimento da reação conforme variação da energia de ativação.



A constante de velocidade de reação k apresenta uma estreita relação com a E_a . Matematicamente, pode-se observar pelo exponencial da equação de Arrhenius que quanto menor o valor de E_a , maior a constante de velocidade k de uma reação. Segundo Russel (2006), a E_a é considerada como a energia cinética mínima para que aquela reação aconteça. Para maiores valores de E_a o início da reação se dá após maiores temperaturas, onde existe maior agitação das moléculas, desta forma para satisfazer o rendimento desejado a reação precisa de maiores temperaturas que tendem a ocorrer em maiores tempos reacionais, sendo a representação do rendimento incompatível com o tempo experimental observado.

Quando reduzido o valor da constante pré-exponencial de velocidade de reação, foi observado o aumento da inclinação da curva de rendimento e o maior rendimento final. O comportamento da curva de rendimento de ésteres em função do tempo, conforme variação da constante de velocidade da reação para o modelo matemático proposto é apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Comportamento da curva de rendimento da reação conforme variação da constante de velocidade da reação.



O modelo matemático atuou na faixa de valores de k e E_a propostos por Bunyakiat *et al.* (2006), Rathore e Madras (2007), Varma *et al.* (2009), Kusdiana e Saka (2001) e West *et al.* (2008). Fixando

todos os valores de entrada implementados numericamente do modelo e variando exclusivamente a relação molar etanol:óleo, não foi possível verificar efeitos significativos para o comportamento da curva de rendimento e concentração final de ésteres formados. As considerações estequiométricas implementadas no modelo matemático, consideram a relação molar ideal para que a reação aconteça, não sendo correlacionado o excesso de etanol.

A validação do modelo matemático foi realizada com base nas comparações com os rendimentos obtidos no planejamento experimental. Os valores estimados para o modelo foram comparados aos valores experimentais obtidos conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Rendimentos do modelo matemático e planejamento experimental.

Experimento	Rendimento %	
	Modelo	Experimental
1	27,50	11,14
2	39,70	15,06
3	85,00	2,47
4	50,00	45,13
5	42,20	37,20
6	33,40	9,32
7	14,50	15,96
8	28,20	26,07
9	86,05	87,86
10	66,20	65,51
11	84,55	94,87

Pode-se observar que a simulação computacional apresenta semelhança com os rendimentos do planejamento experimental realizado. Comparando o rendimento dado pelo modelo computacional e o rendimento experimental do experimento 3, foi possível observar um desvio considerável, já que o resultado experimental foi de 2,47% de conversão. Levantou-se a hipótese deste resultado não estar de acordo com as condições propostas para o experimento, sendo esta determinada como condição mais favorável para o rendimento da reação, menor granulometria de semente, maior relação molar etanol:óleo, menor umidade e maior temperatura. Pelo modelo matemático foi possível realizar uma simulação naquelas condições, e com os perfis experimentais de temperatura e pressão do experimento 3, foi predito pelo modelo um rendimento de 85%, sendo este resultado com maior grau de confiabilidade devido as condições impostas.

O modelo matemático foi capaz de representar a curva de rendimento para o processo de produção de biodiesel a partir da semente de soja “*in natura*” em etanol supercrítico, demonstrando respostas adequadas para o comportamento da curva de rendimento. Quando realizadas variações na implementação de dados para parâmetros de transferência de massa da semente, energia de ativação e constante de velocidade da reação, o modelo foi capaz de prever corretamente os resultados esperados. Foi possível observar que o modelo representou o tempo reacional dos experimentos e o percentual de rendimento final dos ésteres, em tempos de reação de 1 hora há a tendência de fechamento do balanço da reação com 100% de rendimento.

A definição de um fluxograma de processo para uma escala de produção de 100 litros de biodiesel por hora e o balanço energético deste processo são apresentados na seção 6.

6 BALANÇO ENERGÉTICO

Para realização do balanço energético do processo de produção de biodiesel a partir da semente de soja “*in natura*” com uso de etanol em condições supercríticas foram feitas identificações do consumo e ganhos energéticos, desde o plantio da soja até a obtenção de biodiesel e subprodutos do processo. Conforme proposto por Pimentel (1980), Gover *et al.* (1996), Urquiaga *et al.* (2005), Shapouri *et al.* (2002) e Armstrong *et al.* (2002), buscou-se definir o consumo de energia para o processo de produção de 100 Litros de biodiesel de semente de soja.

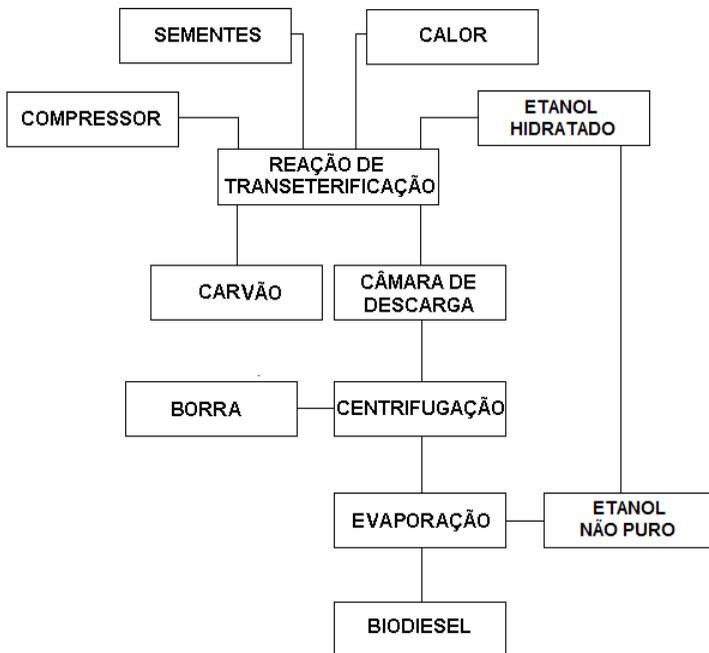
O balanço energético é a diferença entre a energia consumida “energia de entrada” e energia produzida no processo “energia de saída” (GÓES, 2006). O balanço energético foi desenvolvido para auxiliar a realização do planejamento de processos que envolvem oferta de energia. Este tratamento vem sendo uma ferramenta indispensável para uma boa avaliação de qualquer processo de produção energético (MACEDO, 1997).

Conforme considerações de Góes (2006), a energia consumida no sistema pode ser dividida em:

- a. Energia de transporte: energia empregada no transporte das matéria prima e do produto final, sendo estimada a partir da distância da carga transportada e do consumo de combustível.
- b. Energia direta: é a energia consumida na forma de combustíveis fósseis, eletricidade, vapor e lenha na cadeia de produção dos combustíveis. É calculada a partir da energia primária fóssil consumida na sua produção (etanol e eletricidade) ou do Poder Calorífico Inferior (PCI) para os demais combustíveis.
- c. Energia indireta: é a energia consumida na forma dos insumos agrícolas, equipamentos, máquinas, prédios e transporte. É estimada através do consumo de energia fóssil na produção de cada produto.

Antes de qualquer avaliação energética, é proposto o processo de produção considerado para o balanço energético. O processo proposto segue conforme apresentado no fluxograma de processo, Figura 32.

Figura 32 – Fluxograma de produção de biodiesel via processo supercrítico.



A descrição do fluxograma é dada conforme:

SEMENTES – contém o óleo. Podem ser inteiras ou quebradas, sendo possível a realização de mix para controle de umidade e quantidade de óleo, que deve ser previamente definida. Em conjunto com as sementes, pode-se utilizar óleo de soja cru ou residual de fritura, não sendo é necessário o refino do óleo.

COMPRESSOR – realiza o controle da pressão interna do reator.

ETANOL – O etanol deve ser do tipo hidratado ou absoluto.

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO – A reação de transesterificação ocorre no reator. Os melhores rendimentos de ésteres ocorreram na pressão de aproximadamente 180 bar e temperatura de 255°C, sendo considerado um rendimento em 83,06%.

CÂMARA DE DESCARGA – Câmara para equalização da pressão e acomodação dos ésteres formados, podendo ser conectada a saída de vários reatores simultaneamente.

CENTRIFUGAÇÃO – É o processo para separação entre produto reagido e borra. Necessariamente tem que ser realizada antes da

evaporação para facilitar à separação evitando que altas concentrações de ésteres fiquem aderidas meio a borra.

EVAPORAÇÃO – Etapa onde acontece a separação do etanol não reagido e ésteres. O etanol não reagido é recuperado e utilizado em novo processamento.

A partir dessas considerações, são detalhados abaixo os cálculos energéticos. Inicialmente foi realizado o balanço energético para etapas de produção e distribuição do biodiesel. A estimativa do balanço energético na etapa de cultivo da semente de soja foi obtido segundo Gazzoni *et al.* (2005). Para o cálculo serão considerados os custos energéticos do transporte da matéria prima para produção de ésteres a partir semente de soja, produção, armazenamento e entrega do biodiesel. Foi considerado que a semente de soja contém 20% p/p de óleo, a reação tem um rendimento biodiesel de 83,06 % p/p e densidade de 0,88 g/cm³. Em uma etapa final é incluso o custo energético referente ao plantio da semente de soja e posteriormente é calculado o balanço energético e econômico para a cadeia produtiva.

Conforme proposto por Seixas (1991), para transporte da matéria prima até a planta de produção, devem ser feitas considerações sobre o custo energético da mão de obra e do equipamento de transporte. O custo geral da mão de obra deve ser avaliado conforme a classificação do trabalho, número de trabalhadores e a distância da matéria prima até a linha de produção.

Segundo Seixas (1991) o consumo energético do trabalhador é equiparado ao de Diesel e deve ser classificado de acordo com a categoria de esforço realizada. Os valores considerados são apresentados no Quadro 11.

Quadro 11 – Consumo energético do trabalhador.

Modalidade de Trabalho	Horas de trabalho	Consumo em kJ	Consumo em kcal
Leve	8 h	< 4180	< 1000
Moderado	8 h	4180 – 6688	1000 – 1600
Pesado	8 h	6688 – 8360	1600 – 2000
Muito pesado	8 h	> 8360	> 2000

Fonte: Seixas (1991).

O consumo energético do transporte relacionado ao desgaste de carretas, reatores e demais equipamentos pode ser avaliado pelo método da depreciação energética proposto por Doering *et al.* (1977) e Comitê (1993), onde a energia de fabricação, reparo e manutenção das máquinas e equipamentos é dada pela Equação 39:

$$E_{ME} = \frac{Efme + Er + Efp + Em}{\text{vida útil}} \cdot \text{distância} + Ec + Et \quad (39)$$

Onde, E_{ME} é o consumo total de energia por distância percorrida, $Efme$ é a energia utilizada na fabricação resultante da multiplicação do peso das máquinas ou equipamentos pela energia gasta na sua produção, Er é a energia gasta para reparos, correspondente a 5% de $Efme$, Efp é a energia utilizada na fabricação dos pneus resultante da multiplicação do peso dos pneus pela energia gasta na sua produção, Em corresponde a 12% do valor da soma de $Efme$, Er , Efp , a título de manutenção, Ec energia consumida com combustível, Et energia gasta pelo trabalhador.

Segundo Modiano (1984) para o cálculo do consumo de energia de um motor elétrico deve-se inicialmente calcular o consumo do motor para uma hora de operação. Esse consumo é dado em kWh/h (kilowatt-hora por hora) e é dada pela Equação 40:

$$C = \frac{P \cdot 0,736}{REND \%} \cdot 100\% \quad (40)$$

Onde: C é o consumo do motor em uma hora de operação em kWh/h
P é a potência mecânica fornecida pelo motor em CV. REND % rendimento percentual do motor, dado pelo fabricante.

Para reação química, o consumo foi calculado com base na energia envolvida no processo de transesterificação, onde o triglicerídeo e etanol são convertidos em ésteres. Segundo Serrão (2007), a energia liberada no final do processo será equivalente à absorvida para reconstruir as ligações dos produtos, glicerol e ésteres. Realizou-se o balanço de massa, considerando o peso molecular dos reagentes, e a energia necessária para quebra das ligações das moléculas. São necessários três moles de etanol para cada mol de triglicerídeo. O peso molecular de óleo de soja é de 884 gramas. Cada mol de etanol apresenta peso molecular de 46 gramas. São necessários três moles de etanol, totalizando 138 gramas. Segundo Ghesti (2006) e Serrão (2007)

a energia liberada pela quebra de cada ligação C-O é de 357,5 kJ no estado de vapor. Assim, a energia liberada pela quebra das ligações de carbono e oxigênio totalizam 1072,5 kJ para os três moles de etanol. Estequiometricamente a obtenção de 0,93 kg de biodiesel envolve a liberação de 2.145 kJ. Para o cálculo energético de transesterificação foi considerada a forma conservativa com valores teóricos da reação no estado de vapor.

Para o balanço energético foi considerado o consumo energético de possíveis equipamentos a serem utilizados conforme fluxograma proposto. As referências de consumo energético médio para os diferentes insumos e equipamentos são apresentados no Quadro 12.

Quadro 12 – Valores energéticos médios para diferentes insumos do processo de produção de biodiesel.

Ítem	Consumo Energético	Unidade
Semente de Soja	7,81	MJ/kg
Etanol	2,91	MJ/kg a 0,79 g/cm ³
Caminhão Diesel 15 T	0,43	MJ/kg baga transportada de 250 km dist.
Carvão de Soja	9,22	MJ/kg
Motor elétrico 3,0 CV	2,24	kWh
Motor elétrico 5,0 CV	3,70	kWh
Motor elétrico 7,5 CV	5,18	kWh
Motor elétrico 25 CV	18,4	kWh
Trator Ford 80 hp	2,30	MJ/kg

Fontes: Adaptado de Assenheimer, *et al.* 2009; Macedo, 1997; Pimentel, 1980.

Para o balanço energético da produção de biodiesel supercrítico a partir da semente de soja, foi considerado um leito fixo já aquecido a temperatura de 255°C, reduzindo o tempo de reação para

aproximadamente 10 minutos. Posteriormente conforme Gazzoni *et al.* (2005), foi levantado o consumo energético do plantio de oleaginosas.

Conforme proposto por Góes (2006), o consumo energético foi calculado individualmente para energia de transporte, energia direta e energia indireta, conforme Quadros 13, 14 e 15. As considerações de consumo de transporte são apresentadas no Quadro 13.

Quadro 13 – Consumo de transporte para planta de biodiesel.

Item	Consumo energético unitário	Quantidade utilizada	Consumo (100 L de biodiesel)
Carreta Transporte Soja	0,43 MJ/kg	530,10 kg de soja p/ 88 kg Biodiesel	227,94 MJ
Movimentação interna “tratores”	0,80 MJ/kg	530,10 kg	424,08 MJ
Trabalhador “motorista”	0,522 MJ/h	2 horas de trabalho	1,04 MJ
Carreta Transp. Biodiesel 30.000L/27.000kg	0,43 MJ/kg	88,00 kg /100 L	37,84 MJ

Fontes: Adaptado de Assenheimer *et al.*, 2009; Macedo, 1997; Pimentel, 1980.

As considerações sobre o consumo de energia direta para uma planta de biodiesel supercrítico com capacidade de 100 litros por hora é apresentada no Quadro 14.

Quadro 14 – Consumo de energia direta para planta de biodiesel com produção de 100 L/hora.

Item	Consumo energético	Quantida	Consumo (100 L de biodiesel)
Resistência 2500W	9 MJ/H	1 H	9 MJ
Reação de Transesterificação	2,316 MJ/kg	88 kg	203,88 MJ
Resistência Elétrica 1100W / Evaporador	3,96 MJ/H	1 H	3,96 MJ

Fontes: Adaptado de Assenheimer *et al.*, 2009; Macedo, 1997; Pimentel, 1980.

As considerações sobre o consumo de energia indireta para uma planta de biodiesel supercrítico com capacidade de 100 litros por hora é apresentada no Quadro 15.

Quadro 15 – Consumo de energia indireta para planta de biodiesel com produção de 100 L/hora.

Item	Consumo energético	Quantidade utilizada	Consumo (100 L de biodiesel)
Motor elétrico 3 CV “compressor”	8,064 MJ/H	30 min	4,032 MJ
Trabalhador Pesado “Produção”	1,045 MJ/H	1 H	1,045 MJ
Motor elétrico 3 CV “bombas”	8,064 MJ/H	30 min	4,032 MJ
Motor elétrico 25 CV “centrífuga”	66,24 MJ/H	30 min / 1000L	3,12 MJ
Trabalhador Controle Produção	0,836 MJ/H	1 H	0,836 MJ

Fontes: Adaptado de Pimentel, 1980.

De acordo com Macedo (2004) o balanço de energia, entrada/saída, na produção de biocombustível etanol na região Centro-Sul do Brasil é de 3:8 para etanol.

Para biodiesel etílico o balanço de “energia consumida” e “energia produzida”, entrada/saída é de 1,58:1 quando utilizado óleo de palma, 1,21:1 para óleo de soja e 2,23:1 para óleo de mamona via processo catalítico. Para o biodiesel metílico, os valores encontrados foram de 2,33:1 quando utilizado óleo de palma, 5:1 para óleo de soja e 2,1:1 para óleo de mamona (Macedo 2004, Viana, 2006, Marzullo, 2006 e Almeida Neto *et al.*, 2004). Os estudos consideraram as etapas do consumo energético com plantio das sementes, e extração do óleo para produção de biodiesel via processo catalítico. Segundo Almeida Neto *et al* (2004) e Gazzoni *et al.* (2005) a etapa de plantio e extração de óleo são as mais representativas no balanço energético da produção de biodiesel.

Gazzoni *et al.* (2005) apresentam a relação entre o consumo energético, entrada/saída, no sistema cultivo de diferentes oleaginosas. Para entrada, foi considerado o valor energético consumido no cultivo da semente. Para saída foi considerado o valor energético do óleo da semente cultivada. Com base nos dados de Gazzoni *et al.* (2005), foi possível ampliar as considerações sobre o balanço energético do processo supercrítico, adicionando aos cálculos considerações sobre o consumo energético referentes ao cultivo de soja. Os valores propostos por Gazzoni *et al.* (2005) são apresentados no Quadro 16.

Quadro 16 – Comparação do balanço energético do plantio de culturas e valor energético do óleo.

Cultura	Valor energético Mcal/Ha		Balanço Energético
	Entrada	Saída óleo	
Soja	4967,0	19600,0	1:3,95
Dendê	10200,0	87680,0	1:4,6
Girasol	6333,0	15000,0	1:2,37
Canola	4874,0	13200,0	1:2,9

Fonte: Gazzoni *et al.*, (2005).

O alto rendimento da saída relaciona-se com o percentual de óleo p/p e características do óleo extraído da semente. Os cálculos realizados consideram a produção de semente por hectare. O poder energético é diferente para cada matéria prima e rota utilizada (GAZZONI *et al.*, 2005).

Para o balanço energético do processo, deve ser considerado somente o valor de entrada para produção da semente, apresentado no Quadro 16.

Os valores energéticos, entrada/saída, de combustíveis fósseis no processo de produção de biodiesel supercrítico proposto são apresentados na Tabela 14. A energia do carvão foi calculada a partir da relação entre potencial térmico obtido no teste termogravimétrico e massa de carvão resultante do processamento.

Tabela 14 – Valores calculados de consumo e acúmulo energético.

Produção de 100 Litros/h	Entrada	Saída
Biodiesel Etilico de Soja	-	3667,00 MJ
Carvão da Semente	-	1416,76 MJ
Energia de Transporte	690,90 MJ	-
Energia Direta	216,04 MJ	-
Energia Indireta	13,065 MJ	-
Produção da Soja*	5131,17 MJ*	-
Eficiência da Cadeia Produtiva (Plantio + Processo : Biodiesel)	1,65 : 1	
Eficiência da cadeia produtiva (Plantio + Processo : Biodiesel + Carvão)	1,19 : 1	

Fonte: *Gazzoni *et al.*, 2005.

A eficiência energética do processo produtivo, entrada/saída na planta de produção, foi de 1,65:1. Quando considerado o ganho energético com reaproveitamento do resíduo de soja torrada, foi possível verificar o aumento da eficiência energética, obtendo a relação de 1,19:1. Não foram considerados custos energéticos de bens duráveis, como a estrutura física e equipamentos. O balanço energético refere a energia fóssil necessária para produção de 100 litros de biodiesel. Foi verificado um consumo de 6.051,17 MJ, gerando produtos capazes de fornecer 5.083,76 MJ.

Conforme proposto por Almeida Neto *et al.* (2004) e Gazzoni *et al.* (2005) o consumo energético da etapa de produção da semente foi mais expressivo sendo de 5.131,17 MJ para 530,1 kg. A energia de transporte foi a segunda etapa com maior consumo energético, totalizando 690,90 MJ. O consumo de energia direta está relacionado, principalmente, com o consumo de energia elétrica responsável pelo fornecimento de calor necessário para o processo produtivo. A energia indireta foi a menos representativa do total de energia consumida.

A partir dos dados do balanço energético, foi possível realizar o balanço econômico para a cadeia produtiva proposta. Não foram considerados os custos da estrutura física e equipamentos. Conforme Quadros 12 a 16 foi realizado o cálculo econômico para a produção de 100 litros por hora de biodiesel. Para cálculo econômico de consumo de transporte em reais assume-se que o poder calorífico do diesel é de 42,50 MJ/kg a 0,84g/cm³ conforme proposto por Almeida Neto *et al.* (2004), e o valor de mercado do diesel tem um valor médio de R\$ 2,14 o litro. O custo do trabalhador foi calculado com base no custo médio de um operário definido como R\$ 1.980 mês, e com adicional de 30%. Foi considerado que o trabalhador atua 44 horas semanais. O custo com energia elétrica foi definida conforme tarifa da distribuidora Centrais Elétricas de Santa Catarina S.A. – Celesc. Foi considerado o valor em reais, fora do horário de ponta, sendo considerada a tarifa industrial para alta tensão, com fornecimento de 2,3 a 25 kV, onde o valor é de R\$ 9,11 por kW. O custo para o plantio da semente de soja considerado é de R\$ 0,536 por kg (Agrobyte, 2012). Os valores em reais, para o processo produtivo de 100 litros por hora é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores em reais calculados para o processo proposto considerando a produção de 100 litros biodiesel por hora.

Item	Energia utilizada	Valor econômico (R\$)
Carreta Transporte Soja	227,94 MJ	11,47
Movimentação “tratores”	424,08 MJ	21,35
Trabalhador “motorista”	2 h	22,50
Carreta de Transp. de Biodiesel 30.000L/27.000kg	37,84 MJ	1,94
Resistência 2500W / 1100W	12,96 MJ	33,05
Motor elétrico 3 CV “compressor”	4,032 MJ	10,28
Trabalhador Pesado “Produção”	1 h	11,25
Motor elétrico 3 CV “bombas”	4,032 MJ	10,28
Motor elétrico 25 CV “centrífuga”	3,12 MJ	8,44
Trabalhador Controle Produção	1 h	11,25
Plantio da Soja	530 kg	284,08
Etanol Anidro (90% recuperado)	318 litros	423,89
Custo de produção do processo produtivo proposto	-	1,41 / litro
Custo do biodiesel com uso do processo proposto	-	4,68 / litro

O balanço econômico do processo indicou que o custo de produção com uso do processo produtivo proposto é de R\$ 141,81 ou R\$ 1,418 por litro. Quando considerado o custo de produção de biodiesel B100 a partir do processo proposto com uso da semente de soja conforme cotação da saca é obtido o valor de R\$ 849,78 ou R\$ 8,497 por litro.

Segundo Agencia Nacional de Petróleo – ANP (2012) o valor do biodiesel praticado no pregão eletrônico de N° 062/12 – em 14/11/2012 tem preço máximo de referência variando entre R\$ 2,54 e 2,90 dependendo da região do Brasil. Com tais considerações, pode-se afirmar que o processo produtivo proposto produz biodiesel com um valor acima do mercado de biodiesel no Brasil. O fator limitante é principalmente o custo da matéria prima, etanol e semente de soja. Para uma proposta de produção em grande escala pode-se prever a redução do custo do processo de produção melhorando o rendimento econômico. A comercialização da semente de soja torrada como carvão entraria no balanço como saldo positivo, aumentando a lucratividade do processo proposto. A utilização de sementes de fontes alternativas e de baixo custo pode ser de fundamental importância para a viabilização econômica, para a produção de biodiesel pelo processo proposto.

7 CONCLUSÃO

A partir da reação de semente de soja e etanol em estado supercrítico, foi possível obter biodiesel com boa composição de ésteres. O tratamento estatístico identificou que dentre os fatores avaliados, a temperatura apresenta maior significância.

Foi verificada presença dos ésteres palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato. O maior percentual identificado foi de oleato, o que indica que é um biodiesel com boas propriedades químicas. As condições de grão quebrado irregular, relação molar de 20:1, temperatura de 255°C e concentração de água 9,45, apresentou o biodiesel de melhor qualidade, com melhor estabilidade química. Como coproduto do processo, obteve-se biomassa de semente de soja, com potencial calorífico próximo da lenha (40% água), madeira verde e cavacos de pinho.

O modelo matemático proposto foi capaz de representar a curva de rendimento para o processo de produção de biodiesel supercrítico, demonstrando respostas adequadas. Quando realizada perturbações de transferência de massa da semente, energia de ativação e constante de velocidade da reação, o modelo representou corretamente. Foi possível observar que o modelo representou o tempo reacional dos experimentos e o percentual de rendimento final dos ésteres.

A cadeia produtiva para produção de biodiesel com uso da semente “in natura” e etanol em estado supercrítico, apresentou um balanço energético com relação, entrada/saída, de 1,19:1. Para o balanço energético, foi verificado que o maior consumo de combustíveis fósseis, ocorre na etapa do cultivo da semente de soja. A produção de biodiesel pelo processo produtivo proposto pode obter viabilidade econômica desde que seja utilizada matéria prima de baixo custo.

SUGESTÕES:

Abaixo são apresentadas as sugestões para continuidade do presente trabalho:

- 1- Avaliações e experimentações sobre a hipótese de degradação de ésteres em função ao tempo de residência dos ésteres reagidos dentro do leito aquecido;
- 2- Avaliação do efeito da quantidade de água para reação de esterificação e transesterificação;
- 3- Estudo do comportamento individual para triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e aplicação destes parâmetros cinéticos ao modelo matemático;
- 4- Aplicação de termo de reação de degradação no modelo matemático caso essa exista;
- 5- Avaliação experimental e ajuste do modelo proposto para outras sementes de oleaginosas;
- 6- Avaliação dos gases de combustão da semente para identificação de possíveis irregularidades quanto às emissões.

8 REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP – Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 14/09/2012.

Agrobyte, Disponível em: <www.agrobyte.com.br>. Acesso em 14/11/2012.

AIMARETTI N, MANUALE D. I., MAZZIERI V. M., VERA C. R., YORI C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel. *Energy Fuels*, v 23, p.1076-1080 2009.

ALLVELANEDA, F., SALVADÓ, J., Continuous transesterification of biodiesel in a helicoidal reactor using recycled oil. *Fuel Processing Technology*. v. 92, p. 83-91, 2011.

ALMEIDA NETO, J.A., CRUZ, R.S., ALVES, J.M., PIRES, M.M., ROBRA, S., PARENTE, E. Balanço energético de ésteres metílicos e etílicos de óleo de mamona. I Congresso Brasileiro de Mamona, Paraíba, 2004.

ALMEIDA, S. C. A. Technical and economic viability of the use of biodiesel in diesel engines. Disponível em : <<http://146.164.33.61/silviocarlos/Congressos/TRB2385.pdf>>. Acesso em: 12/10/2011.

AMERICAM OIL CHEMIST'S SOCIETY (AOCS), Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 3ed, Champaing, 1983.

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

ANITESCU, G., TAVLARIDES, L. L., Supercritical diesel fuel composition, combustion process and fuel system, U.S. Patent 7,488,357 B2, 2009.

ANITESCU, G., TAVLARIDES, L. L., GEANA, D., Phase transitions and thermal behavior of fuel-diluent mixtures, *Energy and Fuels*, v 23, p. 3068–3077, 2009.

- ANTONIOSI FILHO, N. R., REZENDE, D. R., NÉLIO, F. F., Estudo cromatográfico da produção de biodiesel pela conversão de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ésteres de ácidos graxos. Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.
- ARMSTRONG, A. P., Energy and greenhouse gas balance of biofuels for Europe. Disponível em: <[http:// w.concawe.be/1FGJLPMJAJB JBHPCIKJIDBDFJPDBY9DYW69DW3571KM/CEnet/docs/DLS/2002-00213-01-E.pdf](http://w.concawe.be/1FGJLPMJAJB JBHPCIKJIDBDFJPDBY9DYW69DW3571KM/CEnet/docs/DLS/2002-00213-01-E.pdf)>. Acesso em: 20 ago. 2010.
- ASSENHEIMER, A., CAMPOS, A. T., JÚNIOR, A. C. G., Análise energética de sistemas de produção de soja convencional e orgânica. *Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*, V 5, n 3, p.443-455, 2009. ISSN 1808-0251.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D6751** - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, 2010.
- BALA, B. K., Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Edu Sci Technol* , v. 15, p. 1-43, 2005.
- BALAT, M. B. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, v.49, p. 2727-2741, 2008.
- BUNYAKIAT, K., MAKMEE, S., SAWANGKEAW, R., NGAMPRASERTSITH, S., Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy Fuels*, v. 20, p. 812-7, 2006.
- BUTCHER, J. C., Numerical methods for ordinary differential equations. Hardcover. 440p, 2003.
- BUTTON, S. T., Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Campinas, 105p, 2005.

- CASTEJON, L. V. Estudo de clarificação da lecitina de soja. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- CHEN, Y., XIAO, B., CHANG, J., FU, Y., LV, P., WANG, X., Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Conversion and management*. V. 50, n. 3, p. 668-673, 2009.
- COMITRE, V. Avaliação energética e aspectos econômicos da soja na região de Ribeirão Preto, SP. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola/Planejamento Agropecuário) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1993.
- CORRÊA, S. M., ARBILLA, G., Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 6821-6826, 2006.
- COSTA, A. E., Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e de Alimentos) UFSC, 2010.
- COSTA NETO, P. R., ROSSI, L., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P.. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- CREMASCO, M. A., Fundamentos de Transferência de Massa, 2ª. Ed., Editora UNICAMP, 2002.
- DAVID, F. B., DODGE, B. F., Vapor liquid equilibrium at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering*, v. 4, p. 107-120, 1959.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion Manage*, v. 44, p. 2093 - 109, 2003.

- DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, v. 47, p. 2271 - 2282, 2006.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Manage*, v. 43, p. 2349 - 2356, 2002.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Energy Conversion and Management*, v. 31, p. 466 - 487, 2005.
- DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 125 - 130, 2008.
- DIAS, R., COSTA, A. E., BRANDOLT, M. F. L., GAVANSKI, V., QUADRI, M. B., Produção de Biodiesel via catalise ácida utilizando óleo de fritura e etanol em microondas. In: XVII COBEQ 2008. Pernambuco. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2008.
- DIASAKOU, M., LOULUDI, A., PAPAYANNAKOS, N., Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, v. 77, p. 1297-1302, 1998.
- DILGER, R.N., SANDS, J.S., RAGLAND, D.. Digestibility of nitrogen and amino acids in soybean meal with added soyhulls. *Journal of Animal Science*, v.82, p.715-724, 2004.
- DOERING III, O. C.; CONSIDINE, T. J.; HARLING, C. E. Accounting for tillage equipment and other machinery in agricultural energy analysis. Indiana, West Lafayette: Purdue University, 4p. 1977.
- DOLL, K. M. ; SHARMA, B. K. ; SUAREZ, PAULO A. Z. ; SEVIM Z., E. Comparing Biofuels Obtained from Pyrolysis, of Soybean Oil or Soapstock, with Traditional Soybean Biodiesel: Density, Kinematic Viscosity, and Surface Tensions. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2061-2066, 2008.

- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Documento 171: Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 1ª Edição, Londrina, 40 p, 2001.
- ENCINAR, J. M., GONZALEZ, J. F., RODRIGUEZ-REINARES, A., Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation e characterization. Fuel Processing Thecnology, v. 88, p. 513-522, 2007.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P100ATZ9.txt>> Acesso em: 14/09/2012.
- FENG, Y., ZHANG, A., LI, J., HE, B., A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology, v. 102, p. 3607-3609, 2011.
- FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. The Journal of American Oil Chemical Society, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
- GALANTE, R. M., Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, 2012.
- GAZZONI, D. L., FELICI, P. H. N., CORONATO, R. M. E. S., RALISCH, R., Balanço energético de girassol e soja para produção de biodiesel. Biomassa & Energia, v. 2, p. 259-265, 2005.
- GHESTI, G. F., Estudo de Catalizadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação de Rendimento por Espectroscopia Raman. Dissertação (Instituto de Química) Universidade de Brasília, DF, 2006.
- GIANNELOS, P. N., ZANNIKOS, F., STOURNAS, S., LOIS, E., ANASTOPOULOS, G., Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. Industrial Crops and Products, v. 16, p. 1-9, 2002.

- GLISIC, S., MONTOYA, O., ORLOVIC, A., SKALA, D., Vapor-liquid equilibria of triglycerides–methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *J. Serb. Chem. Soc.* v. 72, p. 13–27, 2007.
- GÓES, P. S. A., O Papel da Petrobras na Distribuição de Biodiesel: Perspectivas de Produção e Distribuição do Biodiesel de Mamona, Ed. UFBA, 64p, 2006.
- GOMES, R, Manual de biodiesel- Uma energia alternativa, uma solução energética. Litexa Editora, Lisboa-Porto, 2006.
- GONÇALVES, C. B., MEIRELLES, A. J. A., Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318,2K. v. 221, p. 139-150, 2004.
- GOVER, M. P., Alternative road transport fuels: a preliminary life-cycle study for the UK. Energy Technology Support Unit, v. 1 e 2, 1996.
- GUI, M. M., LEE, K. T., BHATIA, S., Supercritical ethanol technology for the Production of Biodiesel: Process optimization studies. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 49, p. 286-292, 2009.
- GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., PADLEY P., The Lipid Handbook, 2a ed., Chapman and Hall, London, 1994.
- HAN, H., CAO, W., ZHANG, J., Preparation of Biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process biochemistry*, v. 40, p. 3148-3151, 2005.
- HE, H., WANG, T., ZHU, S. Continuons production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, v. 86, p. 442-447, 2005.
- HEYWOOD, J. B., Internal Cobistion Engins Fundamentals. Macgraw-hill, New York, 1988.
- HENRIQUES, R.O., Aspectos operacionais da etanólise enzimática do óleo de palma em reator de leito fixo. Dissertação de Mestrado.

Programa de pós-graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 2012.

IARC, 2001. International Agency for Research on Cancer, Disponível em: <<http://www.iac.fr>>. Acesso em: 30/10/12

ISSARIYAKUL, T., KULKARNI, M. G., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, p. 429-436, 2007.

KIM, H., KANG, B., KIM, M., PARK, Y.M., KIM, D., LEE, J., LEE, K., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*. v 93–95 p. 315–320, 2004.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.

KIWJAROUN, C., TUBTIMDEE, C., PIUMSOMBOON, C., LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* v. 17, p. 143-153, 2009.

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

KUSDIANA , D., SAKA, S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 225-230, 2001.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Engineering Reactor*. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York, 1999.

LIMA, R.C.P. O biodiesel e a inclusão social. Câmara dos Deputados – Consultoria Legislativa, 2004.

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

- MACEDO, I., Greenhouse gas emissions and bio-ethanol production. utilization in Brazil. Centro de Tecnologia Copersucar, 1997. (Relatório Interno CTC-05/97)
- MACEDO, I. C., Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e uso do etanol no Brasil. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, Abril, 2004.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR. R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel, v.83, p.2029-2033, 2009.
- MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 30/10/2012
- MARZULLO, R. C. M., Inventário do ciclo de vida do óleo de soja para a produção de biodiesel capaz de gerar 40 GJ de energia. Texto para exame de qualificação ao mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2006.
- MODIANO, E. M., Elasticidade renda e preços da demanda de energia elétrica no Brasil. Rio de Janeiro: Departamento de Economia da PUC, 1984.
- MORETO, E., FETT, R., Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. Varela, 140p, 1998.
- NEFF, W. E., SELKE, E., MOUNTS, T. L., RINSCH, W., FRANKEL, E. N., ZEITOUN, M. A. M., Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm. Journal of the American Oil Chemist Society. V. 69, p. 111-18, 1992.
- PIMENTEL, D., Handbook of energy utilization in agriculture. Boca Raton, 487 p, 1980.
- PINHEIRO, P. C. C., SÈYE, O, Influência da temperatura de carbonização nas propriedades do carvão vegetal de eucalyptus. 53º Congresso Anual da ABM, v. 13a, p. 2032-2042, 1998.
- PINTO, A. C., GUARIEIRO, L. L. N., REZENDE, M. J. C., RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P.,

- ANDRADE, J. B., Biodiesel: An Overview. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 6b, p. 1313-1330, 2005.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL J. P., The Properties of Gases and Liquids, 5ª Ed., McGraw Hill, 2001.
- RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C., Use of vegetable oils as I.C. Engine & Fuels, v. 29, p.727-742, 2004.
- RATHORE V, MADRAS G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. Fuel v. 86, p. 2650-2659, 2007.
- RESTLE, J., FATURI, C., ALVES, D.C.F.. Substituição do grão de sorgo por casca de soja na dieta de novilhos terminados em confinamento. Revista Brasileira de Zootecnia, v.33, n.4, p.1009-1015, 2004.
- RUSSEL, P. Química geral. São Paulo: Pearson, v. 2. 2006.
- SCHUCHARDT, U., RICARDO, S. R., VARGAS, R. M., Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of Brazil Chemical Society, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SHAPOURI, H., The Energy Balance of Corn Ethanol: an update. U.S. Department of Agriculture - Office of Energy Policy and New Uses, 2002.
- SEIXAS. F, Avaliação do esforço físico dispendido em operações florestais: Um exemplo na operação de colheita de sementes. Série Técnica IPEF. Piracicaba, 16p. , 1991
- SERRÃO, A. A., OCÁCIA, G. C., Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. Revista Liberato, v. 9, p. 35-41, 2007.
- SILVA, A. M., BENTES, M. A., MEDRADO, S. B., SOBRINHO, P. M., JÚNIOR, J. A. C., Estudo de Utilização da Biomassa em Substituição Parcial ao Carvão Mineral na Fabricação do Coque na Coqueira da CSN. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 5, n. 1, p. 40-45, 2008.

- SILVA C. Produção de Ésteres Etflicos por Transesterificação não catalítica de Óleo de Soja. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Departamento de Ciências Agrárias, URI Campus Erechim, 2007.
- SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., FILHO, L. C., Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1274-1281, 2010.
- SOARES, V. C. D., LIMA, D. G., RIBEIRO, E. B, CARVALHO, D. A., CARDOSO, E. C. V., RASSI, F. C., MUNDIM, K. C., RUBIM, J. C., SUAREZ, P. A. Z., Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.
- SRIVASTAVA, A., PRASAD, R., Triglycerides-based diesel fuels. Pergamon – *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000.
- SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, A. L. F., RODRIGUES, J. P., ALVES, M. B., Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, v. 32, n. 12, 2009.
- TAN, K.T., LEE, K.T., MOHAMED, A.R., BHATIA, S., Palm oil: Addressing issues and towards sustainable development. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. v. 13, p. 420-427, 2009.
- TAVLARIDES, L. L., ANISTECU, G., DESHPAND, A, RICE, P. A., Integrated Multistage supercritical technology to produce high quality vegetable oils and biofuels. Final Report, Syracuse University, 34p, 2006.
- TRENTIN, C. M., LIMA, A. P., ALKIMIM, I. P., DA SILVA, C., CASTILHOS, F., MAZUTTI, M. A., OLIVEIRA, J. V., Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 56, p. 283-291, 2011.
- ULLMAN, T., MASON, R., MONTALVO, D., Study of cetane number and aromatic content effects on regulated emmissions from a heavy-

- duty engine. Southwest Research Institute Report, n. 8, p. 2940, 1990.
- URQUIAGA, S., ALVES, B. J. R., BOODEY, R. M., Produção de Biocombustíveis, a questão do balanço energético. Revista de política agrícola. ano xv, n. 1, p. 42-46, 2005.
- VALLE, P. W. P. A.. Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Químicas) Departamento de Química ICEX, UFMG, Campus Belo Horizonte, 2009.
- VARMA, M. N., DESHPANDE, P. A., MADRAS, G., Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. Fuel, v. 89, p. 1641-1649, 2010.
- VASCONCELOS, L. G., Produção de biodiesel etílico em meio ácido induzido por micro-ondas (2,45 Ghz) em reator de escala piloto. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, UFSC, 2011.
- VIANNA, F.C. Análise de Ecoeficiência: Análise do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel. Dissertação Mestrado Escola Politécnica, USP. 2006.
- VIEITEZ, I., SILVA. C., ALCKMIN, I., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. Journal of Supercritical Fluids, v. 56, p. 265-270, 2011.
- VIEITEZ, I., SILVA. C., BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol – water mixtures. Energy & Fuels, v. 22, p. 2805-2809, 2008.
- VISPUTE, T. P., ZHANG, H., SANNA, A., XIAO, R. HUBER, G. W., Renewable chemical commodity from integrated catalytic processing of pyrolysis oils. Science, v. 330, p. 1222-1227, 2010.
- VOLL, F. A. P., SILVA, C., ROSSI, C. C. R. S., GUIRARDELLO, R., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., CARDOZO-FILHO, L.,

Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production. v. 35, p. 781-788, 2011.

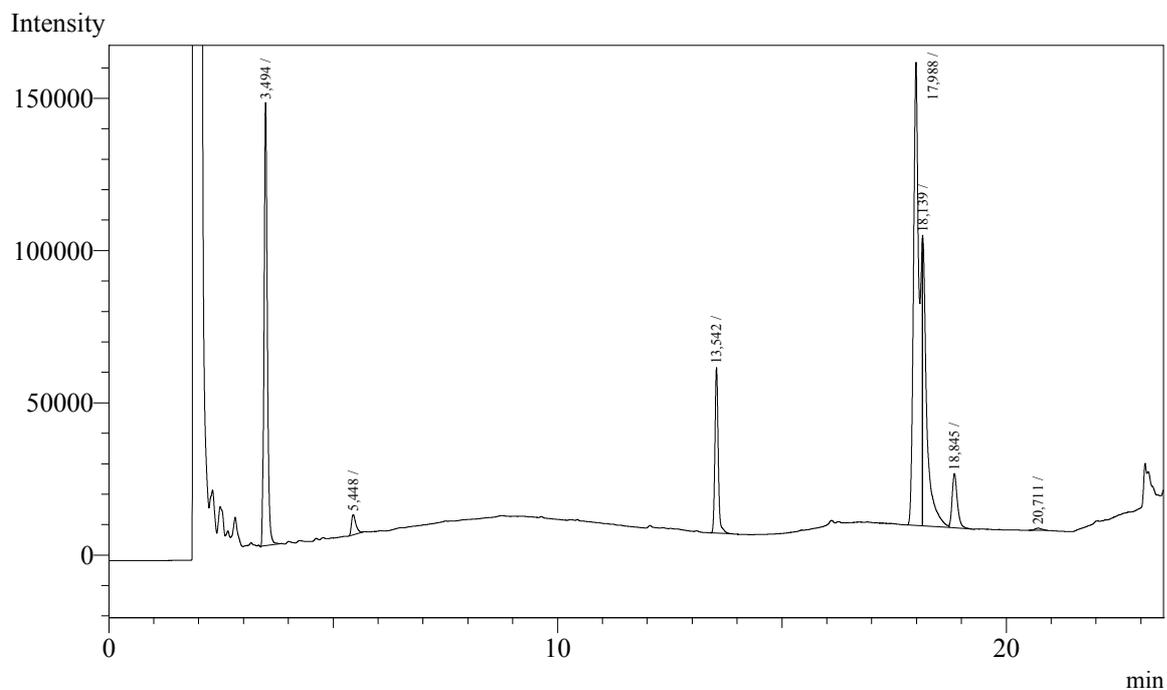
WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N.. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. v. 99, p. 6587-6601, 2008

WILEY, J., SONS, An Introduction to Numerical Analysis (2nd ed.), Atkinson, 1989.

APENDICE A – Cromatogramas das análises químicas realizadas

Analysis Date & Time : 23/6/2011 10:48:21
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex1
 Sample ID : gab ex1
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

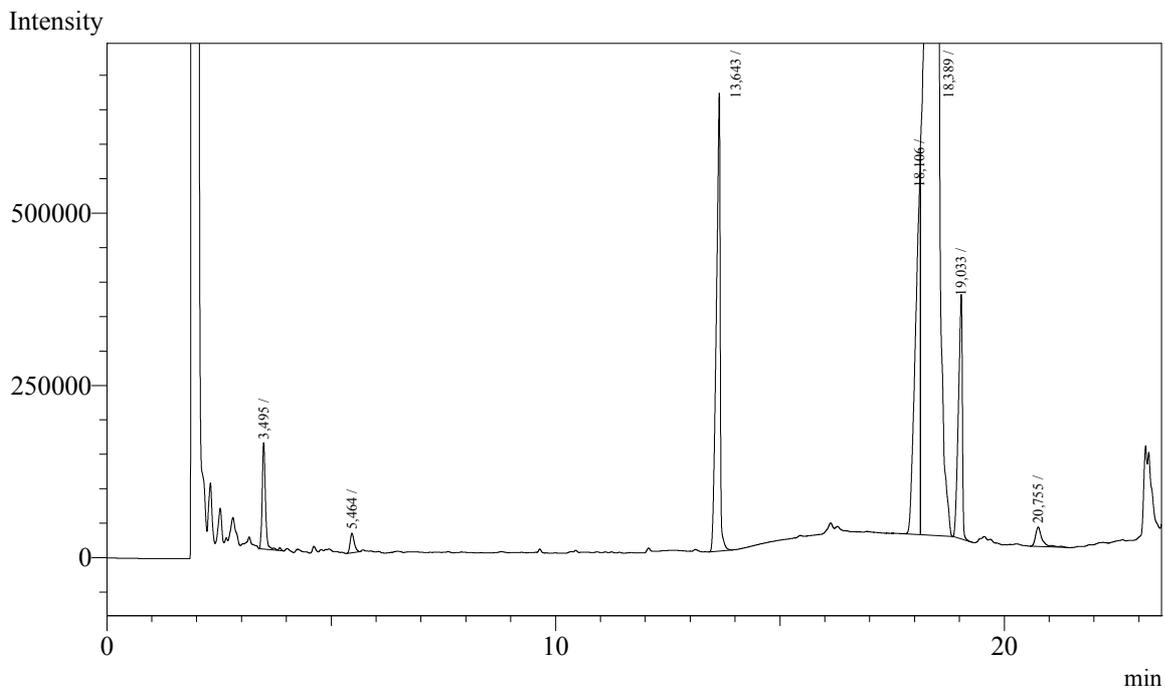
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex1.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	3,494	736845	141157	0,000			
2	5,448	45494	6509	0,000			
3	13,542	277353	50060	0,000			
4	17,988	1412230	147547	0,000			
5	18,139	630024	93838	0,000	V		
6	18,845	144151	17232	0,000	V		
7	20,711	6938	689	0,000			
Total		3253035	457032				

Analysis Date & Time : 23/6/2011 11:15:58
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex2
 Sample ID : gab ex2
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

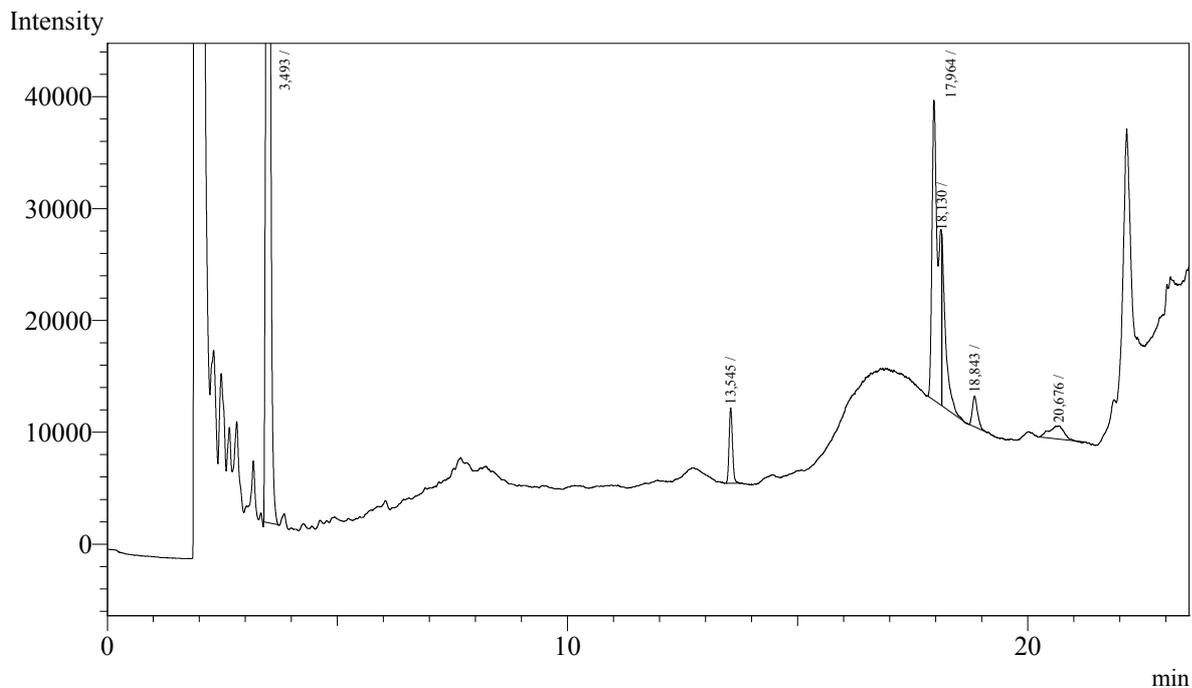
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex2.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,495	787734	149324	0,000		
2	5,464	181825	27869	0,000		
3	13,643	3974726	610881	0,000		
4	18,106	3935061	469170	0,000		
5	18,389	24929651	1115846	0,000	V	
6	19,033	2149536	338272	0,000		
7	20,755	287706	27970	0,000		
Total		36246239	2739332			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 11:43:34
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex3
 Sample ID : gab ex3
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

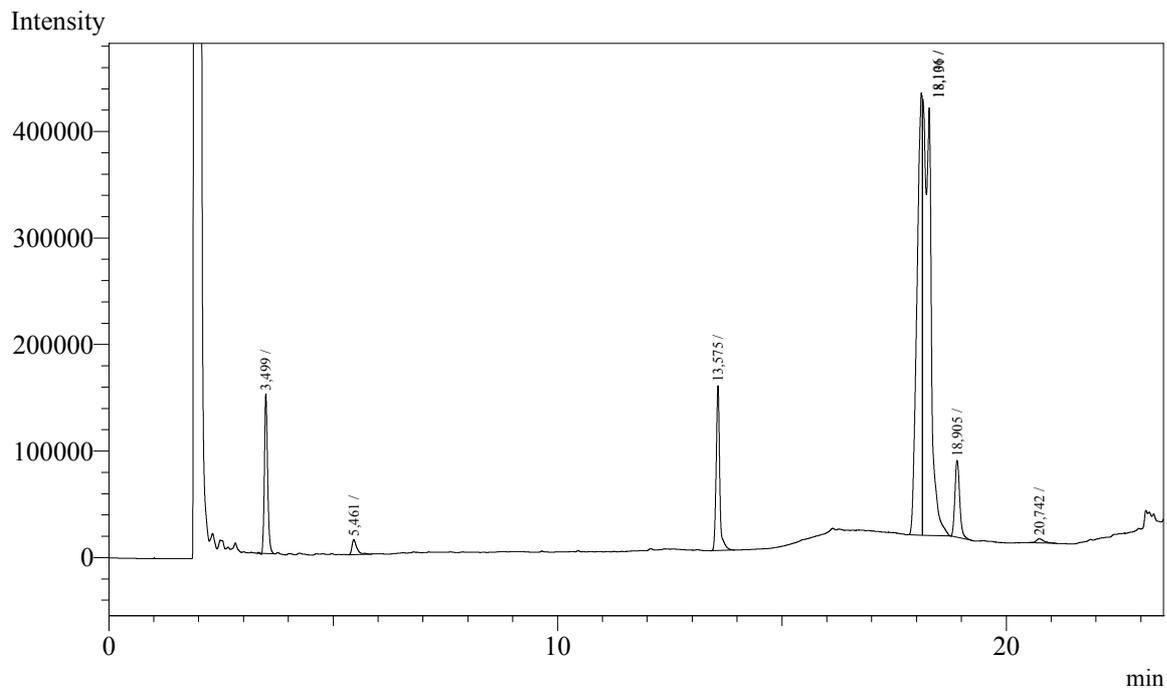
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex3.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,493	831426	158417	0,000		
2	13,545	34639	6293	0,000		
3	17,964	250689	26170	0,000		
4	18,130	86169	15652	0,000	V	
5	18,843	21311	2655	0,000		
6	20,676	25651	1177	0,000		
Total		1249885	210364			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 12:11:11
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex4
 Sample ID : gab ex4
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

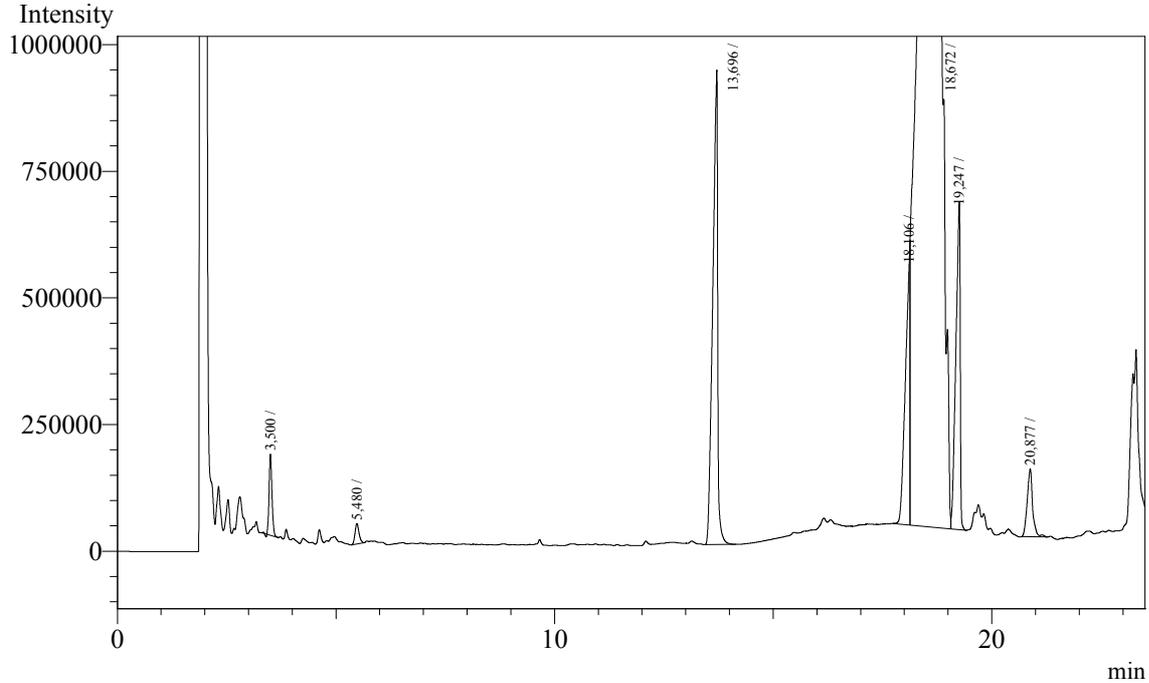
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex4.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,499	739602	140901	0,000		
2	5,461	106516	13898	0,000		
3	13,575	849413	149729	0,000		
4	18,106	3327585	404799	0,000		
5	18,131	5000150	411878	0,000	V	
6	18,905	537169	71296	0,000		
7	20,742	43147	3747	0,000		
Total		10603582	1196248			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 12:38:48
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex5
 Sample ID : gab ex5
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

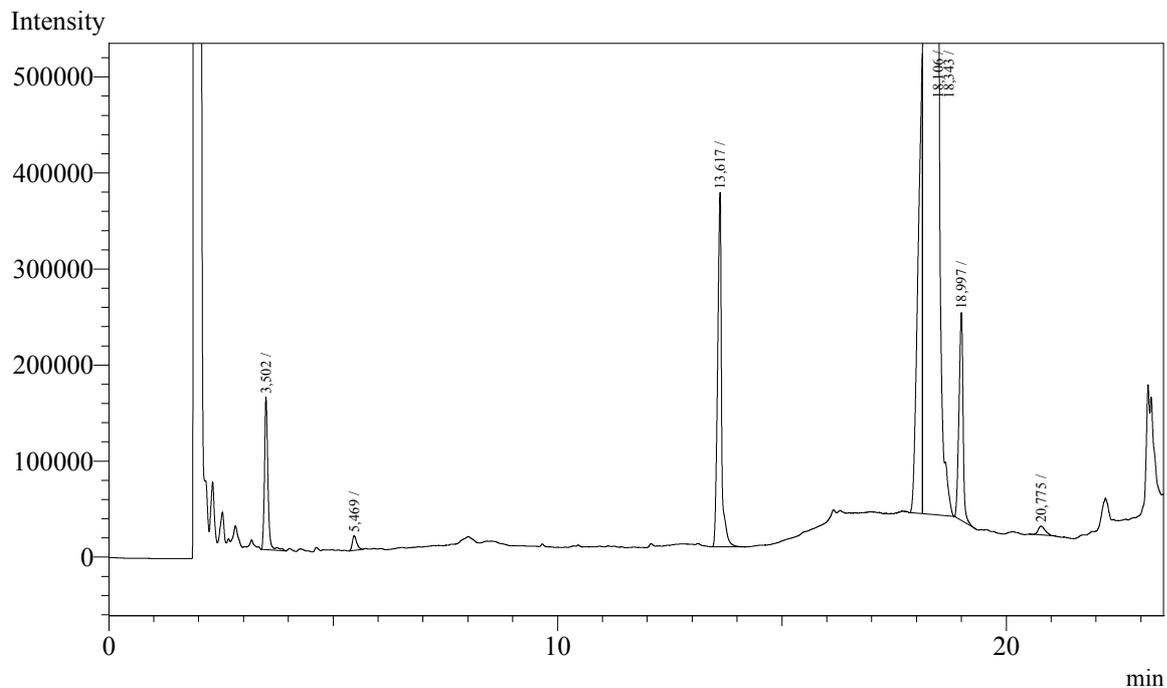
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex5.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	3,500	726616	147489	0,000			
2	5,480	260116	38951	0,000			
3	13,696	7294007	912099	0,000			
4	18,106	3797868	472865	0,000			
5	18,672	64635398	1886812	0,000	V		
6	19,247	4430424	633554	0,000	V		
7	20,877	1153965	132023	0,000			
Total		82298394	4223793				

Analysis Date & Time : 23/6/2011 13:06:24
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex6
 Sample ID : gab ex6
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

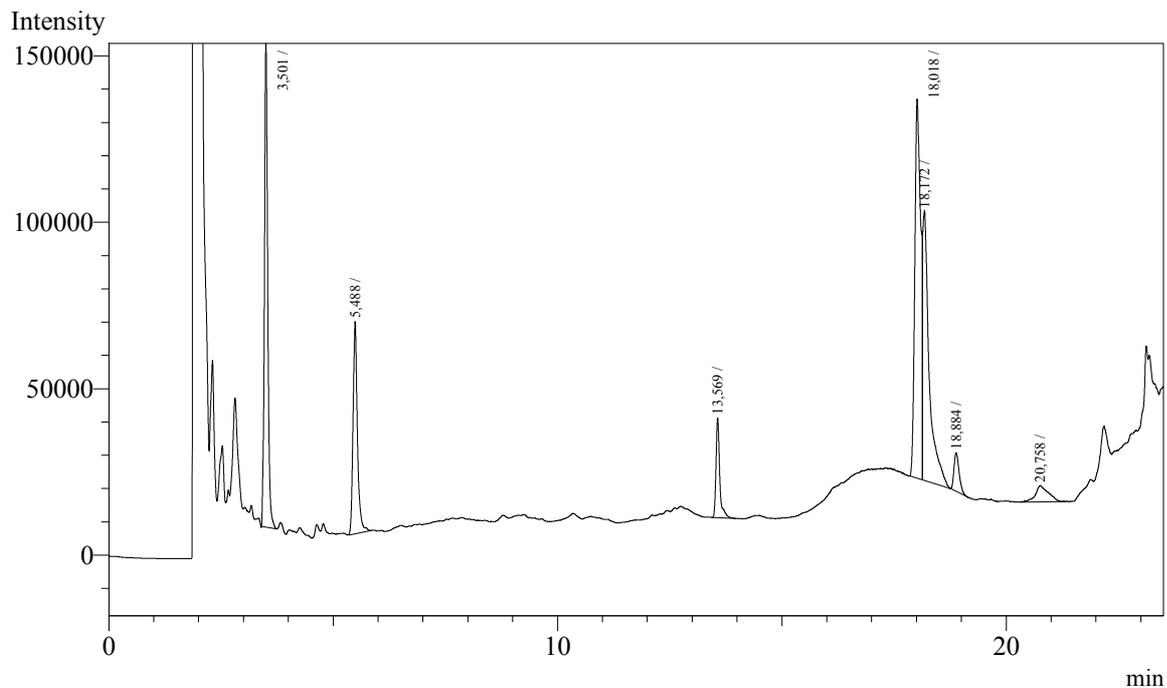
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex6.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,502	844876	144879	0,000		
2	5,469	104998	15013	0,000		
3	13,617	2262872	344674	0,000		
4	18,106	3116924	405210	0,000		
5	18,343	17879899	923373	0,000	V	
6	18,997	1366809	209755	0,000		
7	20,775	101200	9069	0,000		
Total		25677578	2051973			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 13:34:02
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex7
 Sample ID : gab ex7
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

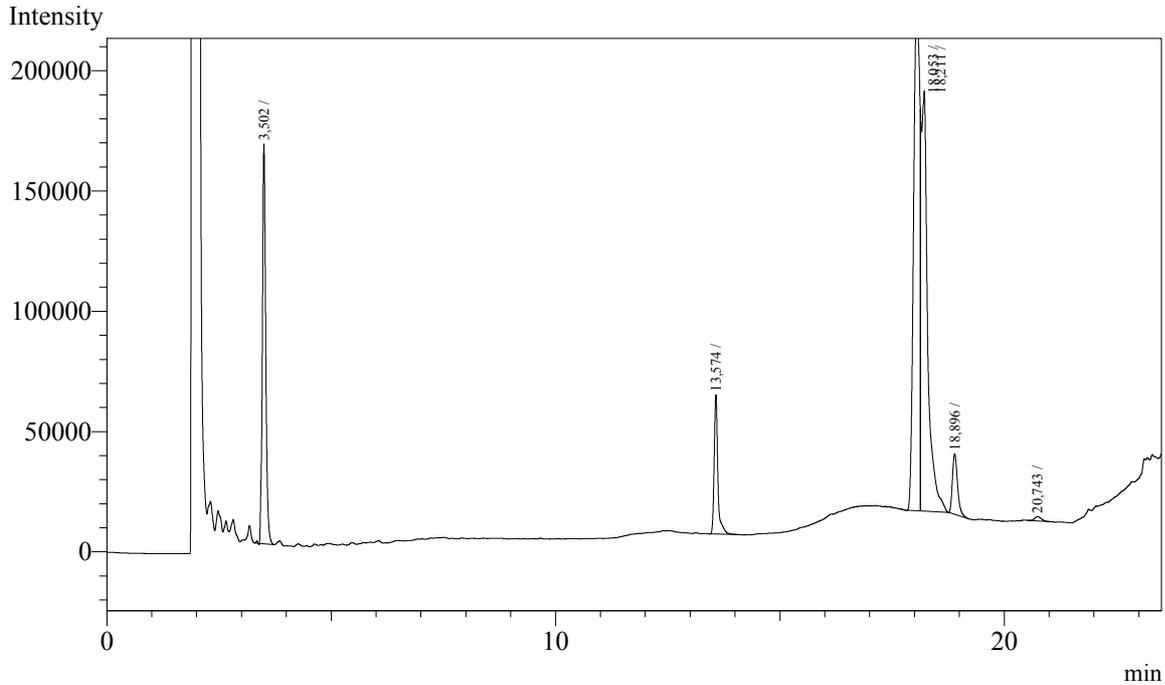
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex7.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,501	746359	135076	0,000		
2	5,488	430883	62340	0,000		
3	13,569	172354	27687	0,000		
4	18,018	1040167	112407	0,000		
5	18,172	821237	79946	0,000	V	
6	18,884	91398	11411	0,000		
7	20,758	98079	4874	0,000		
Total		3400477	433741			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 14:29:16
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex8b
 Sample ID : gab ex8b
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

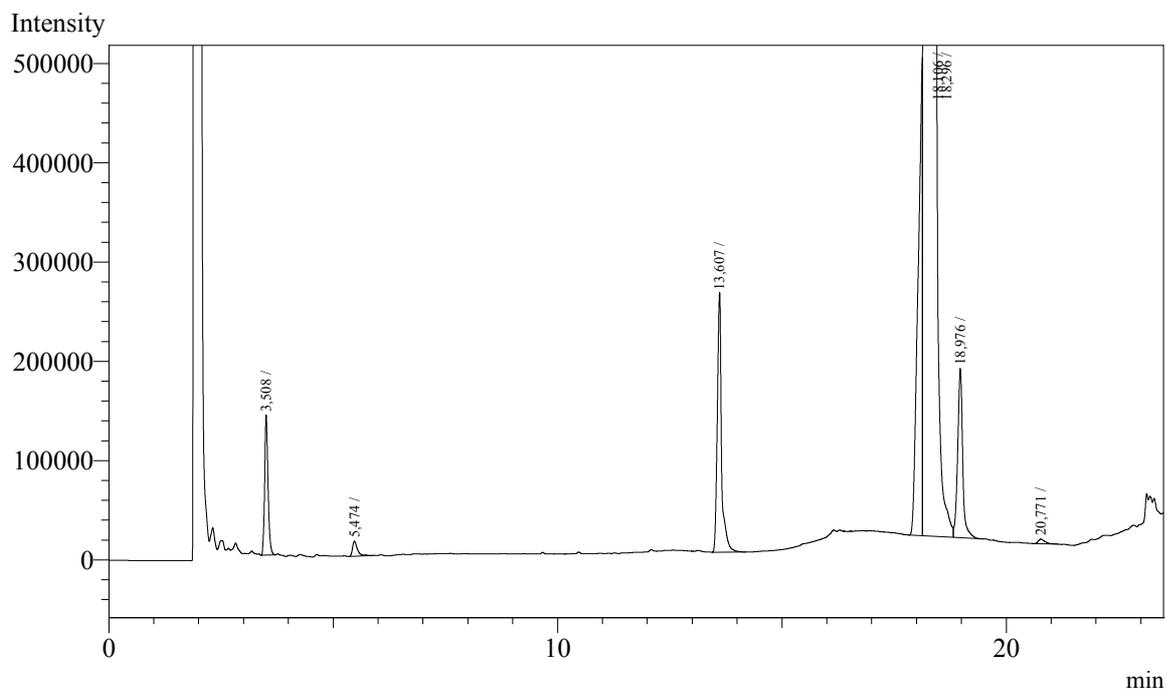
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex8b.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,502	867048	154081	0,000		
2	13,574	330561	55700	0,000		
3	18,053	1996144	218518	0,000		
4	18,211	1854086	173165	0,000	V	
5	18,896	199233	24141	0,000		
6	20,743	18967	1762	0,000		
Total		5266039	627367			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 14:56:52
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex9
 Sample ID : gab ex9
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

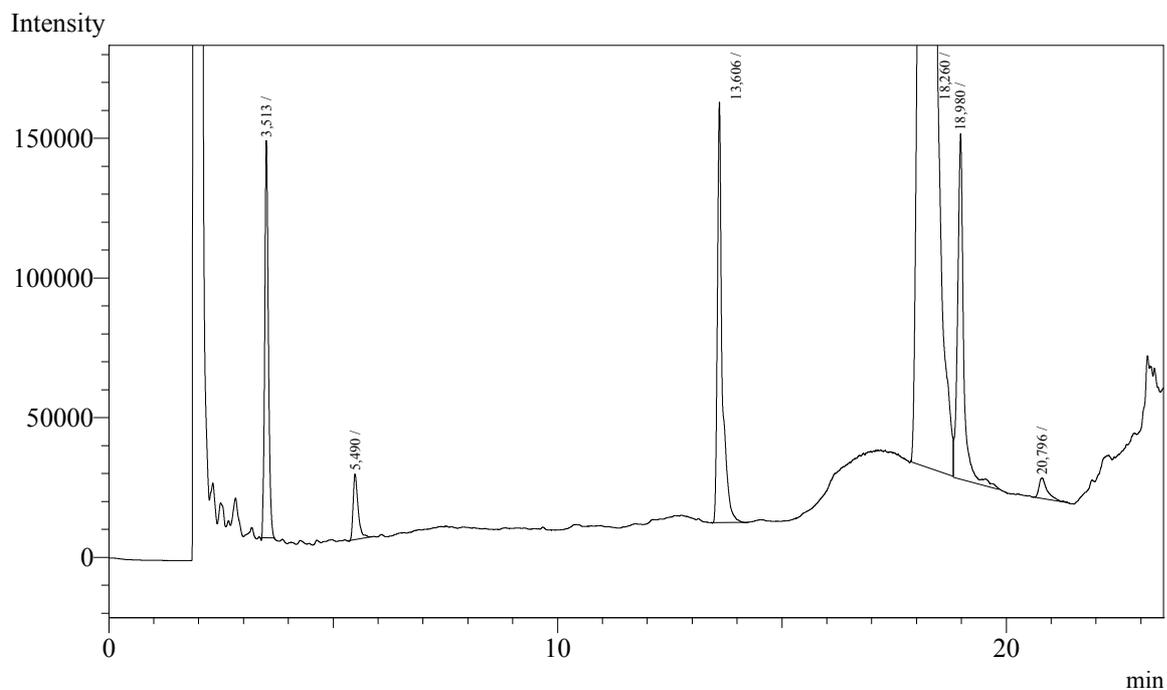
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex9.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,508	740480	131763	0,000		
2	5,474	113960	14575	0,000		
3	13,607	1715494	254431	0,000		
4	18,106	3119868	402550	0,000		
5	18,296	14304104	775223	0,000	V	
6	18,976	1326813	166095	0,000	V	
7	20,771	46585	4552	0,000		
Total		21367304	1749189			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 16:19:46
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : gab ex10
Sample ID : gab ex10
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1,00
ISTD Amount :

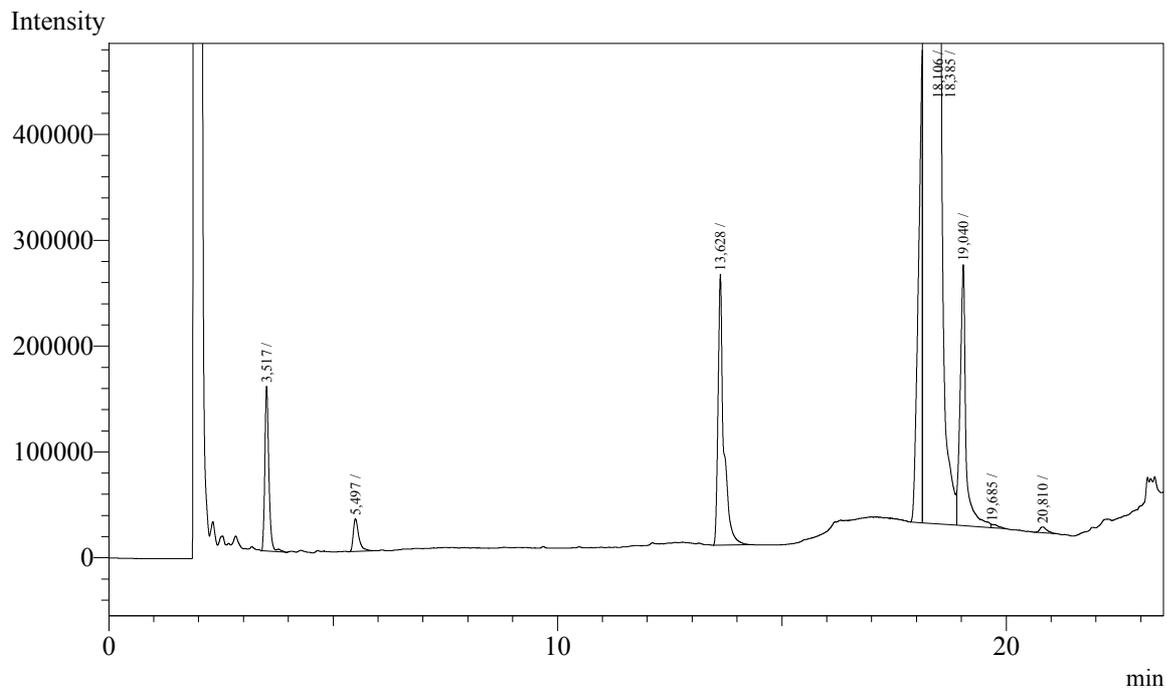
Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex10.gcd
Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark ID#	Cmpd Name
1	3,513	803564	137884	0,000		
2	5,490	178884	23229	0,000		
3	13,606	1113373	147286	0,000		
4	18,260	13079189	591362	0,000		
5	18,980	1147633	121625	0,000		
6	20,796	93408	7239	0,000		
Total		16416051	1028625			

Analysis Date & Time : 23/6/2011 16:47:24
 User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : gab ex11
 Sample ID : gab ex11
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\gab ex11.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Biodiesel\16_06_2011\Biodiesel 16_06_11.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	3,517	974510	152781	0,000			
2	5,497	263773	30304	0,000			
3	13,628	2244973	251092	0,000			
4	18,106	2618871	366479	0,000			
5	18,385	21940026	1008519	0,000	V		
6	19,040	2207698	235362	0,000	V		
7	19,685	33472	3044	0,000	V		
8	20,810	59652	5439	0,000			

Total 30342975 2053020

**ANEXO A – Quadro comparativo das especificações do biodiesel
B100 pelas normas ANP, ASTM e EN**

Padrão comparativo do biodiesel B100 para normas ANP 07/2008, ASTM D6751 e EM 14214.

PROPRIEDADE	UNIDADE	ANP 07/2008	ASTM D6751	EN 14214	DIN 51606
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa específica	kg/m ³	850-900 a 20°C	-	860-900 a 15°C	875-900 A 15°C
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0	3,5-5,0
Água e sedimentos	% volume	-	≤0,05	-	-
Ponto de fulgor	°C	≥100,0	≥130,0	≥120,0	≥110,0
Destilação; 90% vol. Recuperados máx.	% massa	100% da amostra 0,050	100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	-
Cinzas sulfatadas	% massa	≤0,020	-	≤0,020	-
Enxofre total	mg/kg	50	15	10	10
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C	-	≤1	≤1	≤1	≤1
Número de	-	Anotar	≥47	≥51	≥49

Cetano					
Ponto de Entupimento de filtro a frio.	°C	≤19	-	Por região	-
Ponto de Fluidez	°C	-	-	Por região	-
Ponto de nuvem	°C	-	Anotar	-	-
Sódio + Potássio	mg/kg	≤5	-	≤5	-
Cálcio +Magnésio	mg/kg	≤5	-	≤5	-
Fósforo	mg/kg	≤10	≤10	≤10	≤10
Contaminação total	mg/kg	≤24	-	≤24	≤20
Teor de éster	% massa	≥96,5	-	≥96,5	-
Índice de acidez	Mg KOH/g	≤0,50	≤0,50	≤0,50	≤0,50
Glicerina livre	% massa	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Glicerina total	% massa	≤0,25	≤0,24	≤0,25	≤0,25
Monoglicérides	% massa	anotar	-	≤0,8	≤0,8
Diglicérides	% massa	anotar	-	≤0,2	≤0,4
Metanol ou Etanol,	% massa	≤0,2	-	≤0,2	≤0,3
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	anotar	-	≤120	≤115

Estabilidade a oxidação a 110°C	h	≥ 6	-	≥ 6	-
Água, máx.	mg/kg	≤ 500	≤ 500	≤ 500	≤ 300
Ácido linolênico	% massa	-	-	≤ 12	-
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	-	-	≤ 1	-

Fonte: Adaptado, Lobo *et al.* 2009.

ANEXO B – Tabela com valores do poder calorífico dos principais combustíveis.

PODER CALORÍFICO INFERIOR

COMBUSTÍVEL	PCI
Alcool de cana	5.500 kcal/l
Aparas vinilo	6.300 kcal/kg
Bagaço de cana (20% ÁGUA)	3.200 kcal/kg
Bagaço de cana (50% ÁGUA)	1.800 kcal/kg
Bambú (10% água)	3.700 kcal/kg
Borra de café	1.570 kcal/kg
Carvão de babaçu	7.000 kcal/kg
Carvão mineral - Cambuí/PR	6.200 kcal/kg
Carvão mineral - Charqueadas/ RS	3.100 kcal/kg
Carvão mineral - Mina do leão/ RS	4.200 kcal/kg
Carvão mineral - Tubarão/ SC	4.500 kcal/kg
Carvão vegetal	7.500 kcal/kg
Casca de árvore	2.200 kcal/kg
Casca de algodão	3.000 kcal/kg
Casca de amêndoa dende	4.800 kcal/kg
Casca de arroz (12% água)	3.300 kcal/kg
Casca de babaçu	4.000 kcal/kg
Casca de cacau (8% água)	3.900 kcal/kg
Casca de café	3.800 kcal/kg
Casca de cajú	4.700 kcal/kg
Casca de côco	4.000 kcal/kg
Casca de eucalipto	3.750 kcal/kg
Casca de tanino úmido (68% água)	800 kcal/kg
Casca de soja	3.300 kcal/kg
Cavaco (eucalipto)	4.300 kcal/kg
Cavacos de pinho	2.500 kcal/kg
Coque de gás	5.400 kcal/kg

COMBUSTÍVEL	PCI
Coque de lenha	7.600 kcal/kg
Coque metalúrgico	7.200 kcal/kg
Fibras de palmeira (48% de água)	2.000 kcal/kg
Fibras de palmito	3.800 kcal/kg
Filme polietileno	5.600 kcal/kg
Gás de água	4.000 kcal/Nm ³
Gás de água carburetado	6.000 kcal/Nm ³
Gás de alto forno	700 kcal/Nm ³
Gás de biodigestor (biogás)	5.000 kcal/Nm ³
Gás de coqueira	4.300 kcal/Nm ³
Gás de gasogênio	1.260 kcal/Nm ³
Gás de nafta	4.220 kcal/Nm ³
Gás GLP (50%)	11.025 kcal/kg
Gás natural	9.065 kcal/Nm ³
Lascas de madeira	3.300 kcal/kg
Lenha (40% água)	2.400 kcal/kg
Lenha (seca) (12% água)	3.680 kcal/kg
Madeira de caixotes	3.800 kcal/kg
Madeira muito seca	4.800 kcal/kg
Madeira pinho (seca ao ar)	3.500 kcal/kg
Madeira verde	2.500 kcal/kg
Óleo combustível 1A	9.750 kcal/kg
Óleo combustível 1B	9.940 kcal/kg
Óleo combustível 2A	9.550 kcal/kg
Óleo combustível 2B	9.920 kcal/kg
Óleo combustível 3A	9.500 kcal/kg
Óleo combustível 3B	9.870 kcal/kg

Inferior Heat Power

COMBUSTÍVEL	PCI
Óleo de algodão	8.050 kcal/l
Óleo de amendoim	8.000 kcal/l
Óleo de babaçu	7.770 kcal/l
Óleo de soja	8.125 kcal/l
Óleo diesel	8.620 kcal/l
Palha de amendoim (12% água)	3.100 kcal/kg
Palha de trigo (20% ÁGUA)	3.200 kcal/kg
Papel	4.200 kcal/kg
Piche alcatrão	8.600 kcal/kg
Pó de linho	4.000 kcal/kg
Pó de madeira fino (seco)	4.000 kcal/kg
Pó de madeira grosso (seco)	4.200 kcal/kg
Pó de tabaco	2.300 kcal/kg
Querosene	8.300 kcal/l
Recortes de couro (14% ÁGUA)	4.400 kcal/kg
Resíduos de juta	3.800 kcal/kg
Restos de borracha	4.000 kcal/kg
Sementes de girassol (9,5% água)	4.300 kcal/kg
Serragem de pinho (40% água)	2.000 kcal/kg
Serragem seca (20% água)	3.500 kcal/kg
Serragem + Cepilho (seco)	4.600 kcal/kg
Sisal (11% água)	3.400 kcal/kg
Sobra de serraria (pinho)	4.160 kcal/kg
Tecido nailon	7.300 kcal/kg
Trapos de pano	4.200 kcal/kg
Turfa (seca ao ar) (25 à 6% água)	3000 - 5000 kcal/kg