

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VALÉRIA GRAESER

**ESTERIFICAÇÃO NÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO LÁURICO COM
ETANOL ANIDRO: CINÉTICAS E CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO**

CURITIBA

2013

VALÉRIA GRAESER

**ESTERIFICAÇÃO NÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO LÁURICO COM
ETANOL ANIDRO: CINÉTICAS E CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.

CURITIBA

2013

Dedico este trabalho ao meu
pai, meu grande exemplo de
vida, César Augusto Graeser.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares que de alguma forma me incentivaram na conclusão deste trabalho, em especial ao meu pai e herói César A. Graeser que sempre me apoiou e me ajudou a ponderar todas as minhas escolhas com conselhos racionais e com todo amor e carinho.

Ao meu noivo e amado companheiro Felipe Bazzo que esteve presente em todas as etapas deste trabalho, pela paciência, compreensão, apoio e carinho que foram fundamentais para me motivar no dia-a-dia.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos L. Corazza por toda a ajuda, paciência, ensinamentos e por toda contribuição científica e profissional essenciais para a minha carreira.

Ao Prof. Dr. Papa M. Ndiaye e ao Prof. Dr. Marcelo K. Lenzi que me acompanharam por toda a formação durante a graduação e o mestrado, sendo ótimos professores e sempre dispostos a ajudar.

À minha querida amiga Cinthia B. K. de S. Araújo pela companhia em todos os dias felizes que passamos juntas no mestrado enfrentando longos dias cansativos de experimentos.

Aos meus novos amigos do Laboratório de Termodinâmica Aplicada (LACTA) em especial à Priscilla Gaschi pela amizade e auxílio, e ao Eduardo Paiva pela amizade, por todo auxílio durante os experimentos e ajuda sobre o tema apresentado neste trabalho.

Aos meus amigos Juliana T. Tortelli, Enrico M. Gomes, Ana Carolina de O. N. da Graça, Alexandre G. Caetano, Talita Joslin e Filipe Centenaro que mesmo distantes, sempre estiveram presentes de alguma forma me apoiando.

A todos do Laboratório de Química e Materiais Avançados (LAQMA) que me receberam muito bem e auxiliando no que foi preciso, e em especial ao Prof. Dr. Fernando Wypych que cedeu a estrutura do laboratório para realizar as análises químicas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ e ao Laboratório de Termodinâmica Aplicada (LACTA) da UFPR por toda a estrutura cedida.

Ao Programa de Recursos Humanos (pRH-24) da Petrobrás pela bolsa concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Esterificação não catalítica de ácido láurico com etanol anidro: cinéticas e conversão de equilíbrio.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de dados experimentais e a modelagem cinética da esterificação não catalítica de ácido láurico. Os estudos sobre combustíveis alternativos, como o biodiesel, são de grande importância devido à diminuição das reservas de combustíveis fósseis e aos riscos ambientais associados à emissão de gases poluentes. Considerando matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres para a produção de biodiesel, a rota comumente empregada de transesterificação alcalina pode ser prejudicada pela saponificação. Desta forma, este trabalho apresenta resultados obtidos através da rota de esterificação não catalítica de ácido graxo com etanol. Nesse estudo, utilizou-se o ácido láurico isolado, encontrado em oleoginosas, e etanol anidro, matéria-prima nacional e renovável. As cinéticas de reação foram conduzidas em um reator Parr (controlador Parr 4848), volume de 50 mL com camisa de aquecimento elétrica e agitação mecânica (fixada em 260 rpm). Foi observado o efeito das variáveis: razão molar etanol/ácido láurico (3:1 e 6:1) e temperatura (120 °C, 150 °C, 180 °C, 200 °C e 250 °C). Valores satisfatórios de conversão em ésteres etílicos (77,7 % a 200 °C e 87,8 % a 250 °C) foram obtidos considerando a razão molar de etanol/ácido láurico de 6:1 em um tempo relativamente curto de reação (120 min). Os dados experimentais foram correlacionados seguindo um modelo de cinética de primeira ordem considerando o balanço de massa da reação. Ainda, os resultados experimentais obtidos neste trabalho foram comparados a dados de conversão de equilíbrio químico em que a não idealidade da fase líquida (fase em que ocorre a reação) foi corrigida utilizando o modelo UNIFAC, para o cálculo do coeficiente de atividade. O modelo cinético usado apresentou resultados satisfatórios de correlação dos dados experimentais. O modelo termodinâmico usado também foi capaz de prever as conversões de equilíbrio para o sistema estudado neste trabalho.

Palavras-chaves: Esterificação, ácido láurico, reação não-catalítica, modelagem cinética.

Non-catalytic lauric acid esterification with ethanol: kinetics and equilibrium conversion.***ABSTRACT***

This work aims the study on the experimental data and kinetic modeling of non-catalytic lauric acid esterification. Studies on alternative fuels, as biodiesel, have been received great attention due to the decrease prospect on fossil fuel reserves and environmental risks associated with gas emissions. Considering feedstocks with high content of free fatty acids for the biodiesel production that has been commonly used is the transesterification route, which can be affected by saponification. Thus, this work presents results obtained from the non-catalytic esterification route of fatty acid with ethanol. Lauric acid was used, found in oleaginous, and anhydrous ethanol, nationally feedstock and renewable. Kinetic reactions were performed in a Parr reactor (Parr 4848 controller), 50 mL volume with heating jacket through electrical and mechanical stirring (fixed at 260 rpm). It was observed the effects of variables: ethanol to fatty acid molar ratio (3:1 and 6:1) and temperature (120 °C, 150 °C, 180 °C, 200 °C and 250 °C). Good conversions of ethyl ester (77.7 % at 200 °C and 87.8 % at 250 °C) were achieved at ethanol to lauric acid molar ratio of 6:1 and in relatively short reaction times (120 min). The experimental data were correlated using a first order kinetic model based on mass balance. In this work, equilibrium conversion considering the reaction was also predicted. The nonideality of liquid phase (reaction phase) was predicted using the UNIFAC model to activity coefficient calculations. Good agreements of experimental data with the calculated value with the proposed kinetic and thermodynamic models were obtained.

Keywords: Esterification, lauric acid, non-catalytic reaction, kinetic model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação de quebra de uma molécula de óleo vegetal através de aquecimento a altas temperaturas visando a produção de éster. Fonte: Adaptado de SUAREZ (2007).....	5
Figura 2.2 – Representação de uma reação de transesterificação.....	6
Figura 2.3 – Reação de hidrólise dos triglicerídeos que compõem óleos vegetais produzindo ácidos graxos e reação de esterificação de ácidos graxos com álcool produzindo éster e água.....	7
Figura 2.4 – Reação de saponificação entre o ácido carboxílico e o hidróxido de sódio.....	10
Figura 2.5 – Reação de saponificação entre o ácido carboxílico e o hidróxido de potássio....	10
Figura 2.6 – Reação de hidrólise do éster em presença de água.....	10
Figura 4.1 – Reator Parr e Controlador Parr 4848 (unidade utilizada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada – LACTA/UFPR).....	25
Figura 4.2 – Reator Parr com camisa de aquecimento e controles de temperatura e pressão (unidade utilizada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada – LACTA/UFPR).....	26
Figura 4.3 – Vaso do reator em aço inox com capacidade de 50 ml.....	26
Figura 5.1 – Cinética da conversão de ácido láurico com etanol contendo os dados experimentais (pontos) e as curvas do modelo (linhas) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 3:1 e de temperatura de (a) 150 °C e (b) 200 °C.....	48
Figura 5.2 – Cinética da conversão de ácido láurico com etanol contendo os dados experimentais (pontos) e curvas do modelo (linhas) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 6:1 e de temperatura: (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 180 °C e (d) 200 °C.....	49
Figura 5.3 - Cinética da conversão de ácido láurico com etanol contendo os dados experimentais (pontos) e curvas do modelo (linhas) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 6:1 e de temperatura 250 °C.....	50
Figura 5.4 – Influência da temperatura na conversão experimental da reação de esterificação de ácido láurico com etanol. Foram considerados os dados no tempo fixo de 240 minutos e razão molar etanol/ácido láurico de 6:1 (não necessariamente são os pontos de conversão de equilíbrio).....	52
Figura 5.5– Conversão de equilíbrio para a reação de esterificação etílica do ácido láurico em diferentes temperaturas. Comparação entre valores calculados em regime permanente usando o modelo cinético ajustado e valores de cálculos de equilíbrio químico considerando o sistema ideal (IM) e não ideal (UNIFAC-LV).....	54

Figura 5.6 – Simulações de conversão de equilíbrio para a reação de esterificação etílica do ácido láurico em diferentes temperaturas e razões molares etanol/ácido láurico. Valores de equilíbrio químico calculados considerando o sistema não ideal (UNIFAC-LV).....55

Figura A.1 – Curvas de aquecimento e resfriamento para os experimentos nas temperaturas de 150 e 200 °C, e com razão molar etanol/ácido láurico 3:1.....69

Figura A.2 – Curvas de aquecimento e resfriamento para os experimentos nas temperaturas de 120, 150, 180, 200 e 250 °C, e com razão molar etanol/ácido láurico 6:1.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Conversões obtidas para esterificação do ácido láurico com etanol anidro em experimentos na presença ou ausência do catalisador ácido níobico. Valores de conversão expressos em porcentagem - Adaptado de Leão (2009).....	16
Tabela 4.1 – Planejamento de experimentos para a reação de esterificação de ácido láurico e etanol.....	27
Tabela 4.2 – Propriedades termodinâmicas de componentes puros no estado padrão (25 °C, 1 atm e estado gasoso).....	41
Tabela 4.3 – Dados de pressão de vapor dos componentes puros.....	42
Tabela 4.4 – Dados de C_p de gás ideal referentes à Equação 28.....	42
Tabela 5.1 – Conversões obtidas para a reação de esterificação do ácido láurico com etanol anidro.....	43
Tabela 5.2 – Resultados de conversões obtidos por RMN e estimados por titulação de acidez para a reação de esterificação do ácido láurico com etanol anidro.....	44
Tabela 5.3 – Comparação das condições de processo de reação de esterificação de ácido láurico com etanol e resultados de conversão em ésteres de diferentes trabalhos.....	46
Tabela 5.4 – Parâmetros calculados através de simulação para a cinética de esterificação do ácido láurico e etanol.....	46
Tabela 5.5 – Constantes cinéticas k_1 , k_2 e k_{eq} calculadas por Arrhenius para cada temperatura.....	47
Tabela B.1 – Pressão medida durante a reação no interior do reator.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
CAT	Catalisador
C_i	Concentração das Espécies “i” (em mol/L)
CM_{NaOH}	Concentração Molar da Solução Padronizada de NaOH (em mol/L)
C_{p_i}	Capacidade Calorífica do Componente “i”
ξ	Grau de Avanço
E_a	Energia de Ativação
f_i^0	Fugacidade do Componente “i” no Estado de Referência
f_i^L	Fugacidade do Componente “i” no Estado de Líquido Puro
FO	Função Objetivo
$\Delta G_{f,i}^0$	Energia Livre de Gibbs de Formação do Componente “i” no Estado Padrão
ΔH_{Tref}^0	Entalpia de Formação dos Componentes no Estado Padrão
k_0	Fator Pré-Exponencial
k_{eq}	Constante de Equilíbrio
k_1	Constante da Taxa de Reação na Direção Direta
k_2	Constante da Taxa de Reação na Direção Indireta
$m_{amostra}$	Massa da Amostra (g)
MM_{AG}	Massa Molar do Ácido Graxo (em g/mol)

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
N_{i0}	Número de Mols Inicial de Cada Espécie “i”
N_i	Número de Mols Final de Cada Espécie “i”
nc	Número de Componentes Presentes na Mistura
R	Constante Universal dos Gases
RM	Razão Molar Etanol/Ácido Graxo
$rmsd$	Desvio Médio Quadrático
ΔS_{Tref}^0	Entropia de Formação dos Componentes no Estado Padrão
T	Temperatura
ν_i	Coefficiente Estequiométrico de Cada Espécie “i”
V_{NaOH}	Volume Gasto da Solução de NaOH na Neutralização (em mL)
x_i	Fração Molar do Componente “i” na Mistura
X	Conversão
X_A	Conversão de Ácido Láurico em Ésteres
γ_i	Coefficiente de Atividade do Componente “i” na Mistura
μ_i	Potencial Químico do Componente “i” Puro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Biodiesel.....	3
2.1.1. Microemulsões.....	4
2.1.2. Craqueamento térmico (pirólise).....	4
2.1.3. Transesterificação.....	6
2.1.4. Esterificação.....	7
2.2. Processos de produção de biodiesel.....	8
2.2.1. Rotas convencionais.....	9
2.2.1.1. Catálise alcalina homogênea.....	9
2.2.1.2. Catálise ácida homogênea.....	11
2.2.2. Rotas Não-Convencionais.....	14
2.2.2.1. Catálise heterogênea.....	14
2.2.2.2. Catálise enzimática.....	18
2.2.2.3. Não-catalítico (supercrítico).....	18
2.3. Rota Etilica.....	20
2.4. Variáveis do Processo.....	21
2.5. Considerações Gerais.....	23
3. OBJETIVOS	24
3.1. Gerais.....	24
3.2. Específicos.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1. Reação de Esterificação.....	25
4.2. Análises Titulométricas (Acidez).....	29
4.3. Metodologia Ressonância Magnética do Núcleo de Hidrogênio (H^1 RMN).....	30
4.4. Modelagem Cinética.....	31
4.5. Modelagem do Equilíbrio Químico.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Reação de Esterificação.....	43
5.2. Modelagens Cinética e Termodinâmica.....	46
5.3. Considerações Gerais.....	56
6. CONCLUSÕES.....	58
6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	59
7. REFERÊNCIAS	61
APÊNDICE A.....	69
APÊNDICE B.....	71

1. INTRODUÇÃO

A energia mundial tem sido produzida, principalmente, a partir de combustíveis fósseis e pesquisas têm alertado sobre o esgotamento dessa fonte no futuro. Além disso, a preocupação com os impactos ambientais tem gerado restrições para as emissões atmosféricas provenientes da combustão. Sendo assim, o desenvolvimento de fontes alternativas para a produção de energia tem sido amplamente discutido e o biodiesel, em detrimento ao diesel, tem sido uma alternativa estudada e implementada nos últimos anos.

O biodiesel é composto por ésteres e surge como alternativa por ser de origem renovável, sustentável, biodegradável e emitir menor quantidade de gases que afetam o efeito estufa (ATADASHI *et al.*, 2013). As formas mais comuns de obtenção destes ésteres na indústria são através da transesterificação de óleos e gorduras e/ou da esterificação de ácidos graxos.

A grande quantidade de matérias-primas de menor qualidade, como óleos provenientes de frituras e com altos teores de acidez, exigiria altos custos com pré-tratamentos de neutralização para a utilização no processo de transesterificação. Isto torna a esterificação atrativa comercialmente para a síntese de biodiesel e para a produção de ésteres utilizados como solventes em muitas aplicações nas indústrias de cosméticos e de lubrificantes (PINNARAT e SAVAGE, 2010).

A utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos é vastamente estudada visando acelerar os processos de produção (esterificação e transesterificação), mas existem poucos estudos sobre a esterificação não catalítica de ácidos graxos. Além da análise de variáveis para conduzir a reação não catalítica, este trabalho tem interesse no modelo cinético, uma vez que este é importante para gerar informações básicas necessárias para o projeto e desenvolvimento de processos em escala comercial.

Como matérias-primas para a reação de esterificação foram utilizados o ácido láurico, por ser um ácido de cadeia linear e saturada, e o etanol, por ser menos tóxico que o metanol, renovável e um produto de origem nacional.

Esta dissertação está organizada e dividida nos seguintes capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre o tema dando um enfoque aos métodos e rotas reacionais de produção de ésteres, variáveis de processo estudadas e importância da rota etílica.

No Capítulo 3 são apresentados os objetivos, geral e específicos, que são desenvolvidos ao longo da dissertação.

Os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento e obtenção dos dados experimentais, bem como as modelagens cinética e termodinâmica, estão apresentados no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão deste trabalho, e no Capítulo 6, as conclusões obtidas e sugestões de trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura e o levantamento de fundamentos teóricos utilizados como estudo ao longo do trabalho focando uma breve descrição sobre biodiesel, as rotas reacionais e processos de produção de ésteres. Está incluso neste, também, uma revisão sobre estudos sobre esterificação catalítica e seus resultados encontrados na literatura. Além disso, é feita uma apresentação sobre a importância da utilização da rota etílica e sobre as variáveis de processo que serão analisadas posteriormente.

2.1. Biodiesel

O biodiesel pode ser quimicamente definido segundo a RESOLUÇÃO ANP Número 14, de 11 de maio de 2012, como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas de origem vegetal ou animal.

Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e agride menos o meio ambiente com emissões atmosféricas do que o convencional diesel. Em outros casos, é uma fonte estratégica de energia para países que não possuem reservas de petróleo, mesmo os custos do biodiesel sendo maiores do que os do diesel (SANTACESARIA *et al.*, 2012).

Os custos de produção de biodiesel são principalmente afetados pelos custos das matérias-primas purificadas, mas o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias podem contribuir para a redução dos preços. Uma alternativa é a utilização de matérias-primas não refinadas ou óleos residuais (SANTACESARIA *et al.*, 2012).

Existem diversos métodos visando a produção de biodiesel e aplicações: uso direto de óleo vegetal, transesterificação, esterificação, microemulsões e craqueamento térmico (pirólise) (HELWANI *et al.*, 2009). O uso direto de óleo vegetal não é aplicável na maioria dos motores a diesel atuais, uma vez que a alta viscosidade da maioria dos óleos poderia prejudicá-los. O processo de transesterificação é o método comumente empregado para produção de biodiesel por ser simplificado, dependendo da matéria-prima. Para matérias-primas com altos teores de acidez, a esterificação surge como alternativa ao processo de transesterificação eliminando uma etapa de pré-tratamento que seria necessária. Biodiesel oriundo de técnicas de microemulsões ou de craqueamento térmico pode levar à combustão incompleta decorrente do baixo número de cetanos (BORGES, 2012).

2.1.1. Microemulsões

Microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, formadas por óleo, água, surfactante e, geralmente, uma molécula pequena anfifílica, chamada co-surfactante. Apresentam inconvenientes tais como formação de coque e combustão incompleta, dificultando seu uso em larga escala (MA e HANNA, 1999).

2.1.2. Craqueamento térmico (pirólise)

O craqueamento térmico é um processo que provoca a quebra de moléculas de óleos vegetais por aquecimento a altas temperaturas (temperaturas superiores a 350 °C), formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de

petróleo. Este processo pode ocorrer na presença ou não de catalisadores. Pode-se observar através da representação na Figura 2.1 que além das cadeias longas de carbono, são formados também o ácido propiônico (ou propanóico), monóxido de carbono, dióxido de carbono e água (SUAREZ, 2007).

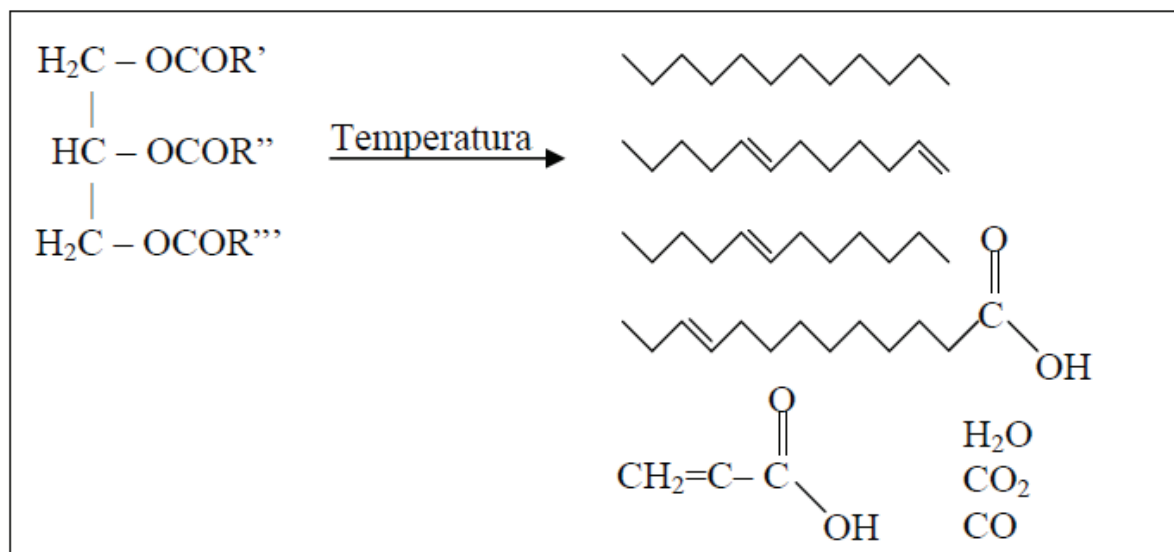


Figura 2.1 – Reação de quebra de uma molécula de óleo vegetal através de aquecimento a altas temperaturas visando a produção de éster. Fonte: Adaptado de SUAREZ (2007).

Embora seja um processo simples, o craqueamento apresenta desvantagens como a obtenção de compostos oxigenados no produto final, tornando-o levemente ácido, o que pode promover corrosão no motor e a baixa seletividade (diminuindo sua eficiência). Uma maneira de contornar estes problemas é o controle da temperatura e associar o uso de catalisadores (MA e HANNA, 1999).

2.1.3. Transesterificação

A transesterificação, representada na Figura 2.2, é uma reação de um triglicerídeo com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, podendo ou não ocorrer na presença de um catalisador. Para cada mol de triglicerídeo são formados três mols de ésteres e um de glicerol (DEMIRBAS, 2006).

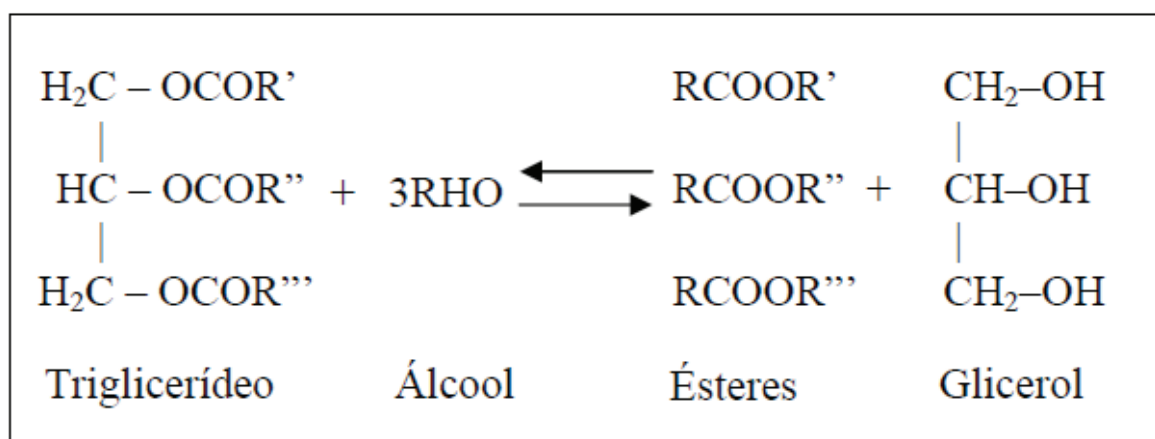


Figura 2.2 – Representação de uma reação de transesterificação.

Quando a reação de transesterificação com álcool é iniciada, a primeira etapa é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, a qual é seguida por uma reação subsequente de conversão em monoglicerídeos (BORGES e DÍAZ, 2012).

Os principais fatores que afetam a transesterificação são: razão molar glicerídeos/álcool, catalisador, temperatura, tempo de reação e os teores de ácidos graxos livres e de água presentes nos óleos vegetais e gorduras (MA e HANNA, 1999).

2.1.4. Esterificação

A esterificação é o processo de obtenção de um éster a partir da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool, pela substituição de uma hidroxila (OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR) do álcool, havendo formação de água na reação. Para obtenção de ácidos graxos livres para a esterificação, é possível realizar previamente uma reação de hidrólise de uma molécula de triglicerídeos conforme representado na Figura 2.3.

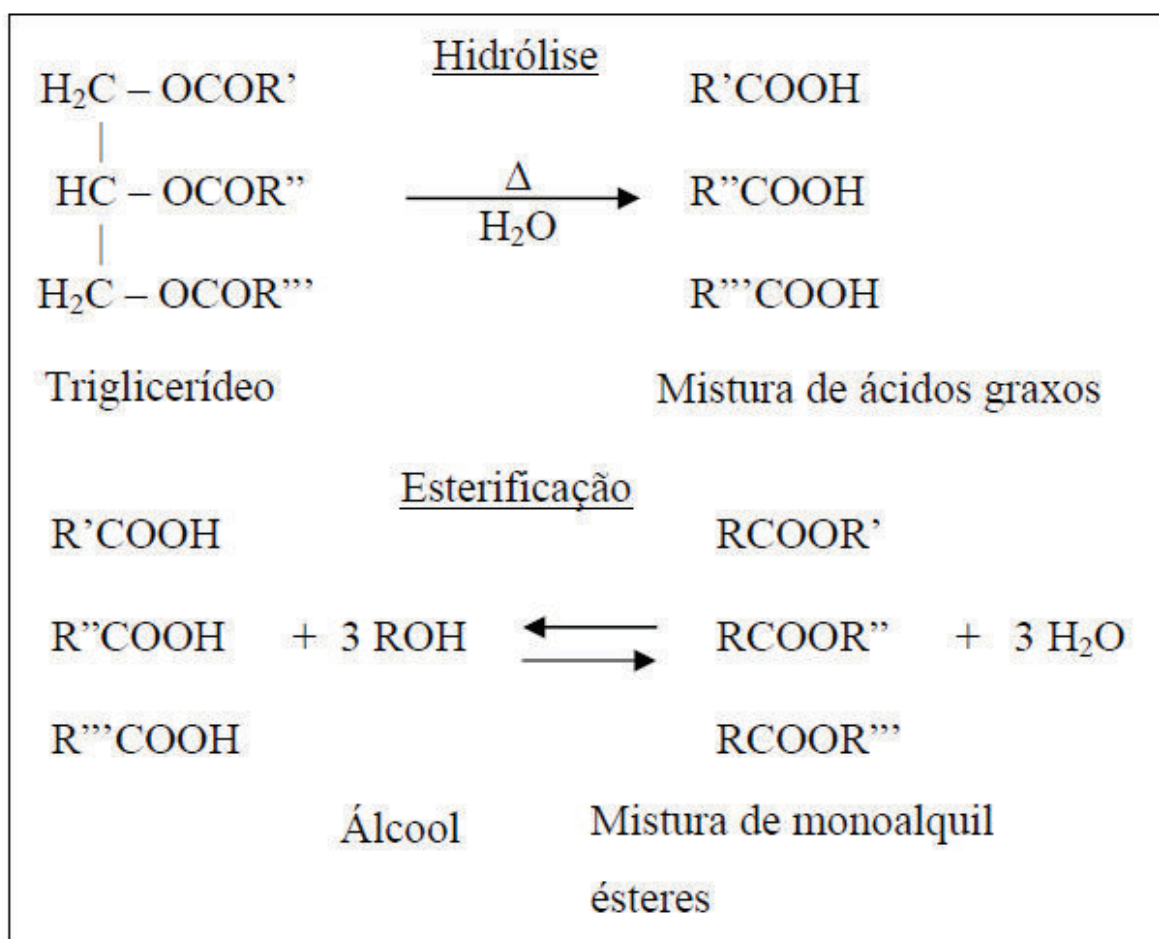


Figura 2.3 – Reação de hidrólise dos triglicerídeos que compõem óleos vegetais produzindo ácidos graxos e reação de esterificação de ácidos graxos com álcool produzindo éster e água.

Pode-se observar que o subproduto da reação de esterificação é a água, o que representa uma vantagem ambiental quando comparado com a reação de transesterificação, que gera glicerol.

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação é conduzida e das condições do processo. Sendo assim, a esterificação é influenciada por vários fatores que incluem a qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador se houver (LIMA, 2003).

A esterificação pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres quando o óleo vegetal ou a gordura utilizados apresentam acidez elevada. Esse processo pode estar relacionado, por exemplo, a uma etapa de pré-neutralização para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres (SILVA, 2008).

Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial, principalmente nas áreas de solventes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas e, como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, de herbicidas e de pesticidas. A aplicação na produção de biodiesel vem ganhando destaque sendo a reação principal ou em conjunto com a transesterificação (HOYDONCKX, 2004).

2.2.Processos de produção de biodiesel

Catalisadores são utilizados nos processos comerciais de biodiesel para aumentar a velocidade de reação podendo ser homogêneos, formando uma única fase no meio reacional,

ou heterogêneos, não sendo miscíveis com os reagentes. Além disso, os catalisadores podem ser diferenciados em ácidos e alcalinos (ATADASHI *et al.*, 2013).

A catálise enzimática surge para contornar problemas causados pela catálise alcalina no caso de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres e a reação ocorre em condições de temperaturas amenas (ATADASHI *et al.*, 2012).

Esses conceitos são abordados separadamente nos tópicos de rotas convencionais e não convencionais a seguir.

2.2.1. Rotas convencionais

2.2.1.1. Catálise alcalina homogênea

Mundialmente, a transesterificação de óleo vegetais via catálise alcalina tem sido a mais aplicada para produção de biodiesel em processos industriais (SOLDI *et al.*, 2006). Essa reação é relativamente simples podendo ocorrer à pressão atmosférica, com temperaturas amenas e utilizando menor razão molar álcool/óleo vegetal em relação à catálise ácida homogênea. As condições operacionais mais brandas tornam o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores.

Neste tipo de catálise, o hidróxido de sódio e o de potássio são os catalisadores mais utilizados para produzir biodiesel (MA e HANNA, 1999). O metilato e etilato de sódio ou potássio também podem ser utilizados, mas o custo é superior. Normalmente, a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool, estando a temperatura correlacionada com o tempo de reação.

O tempo da reação de transesterificação é curto. Segundo SCABIO *et al.* (2005), na transesterificação de óleo neutro de soja a 50°C e catalisada por hidróxido de sódio a conversão em ésteres etílicos é próxima do valor máximo com apenas 5-10 minutos de reação. Conforme mencionado por estes autores, o fato do óleo não apresentar ácidos graxos livres e ser isento de umidade favorece a formação rápida dos ésteres etílicos.

A presença de água e ácidos graxos em níveis elevados pode levar a reações indesejadas, tais como a saponificação e a hidrólise do éster, principalmente em reações conduzidas a temperaturas altas. As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam duas possíveis reações de saponificação que ocorrem com a presença de ácidos graxos livres e catalisador homogêneo alcalino, sendo a primeira com hidróxido de sódio e a segunda com hidróxido de potássio, respectivamente. A Figura 2.6 representa a hidrólise do éster em presença de água, reação inversa à de esterificação. Pode-se observar que as reações de saponificação e esterificação geram água, deslocando o equilíbrio para a formação de reagente (ácido carboxílico).



Figura 2.4 – Reação de saponificação entre o ácido carboxílico e o hidróxido de sódio.



Figura 2.5 – Reação de saponificação entre o ácido carboxílico e o hidróxido de potássio.

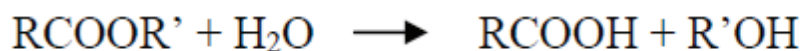


Figura 2.6 – Reação de hidrólise do éster em presença de água.

KUSDIANA e SAKA (2004) avaliaram o efeito da água no rendimento em éster nas reações metílicas de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação de ácidos graxos catalisadas por hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Os resultados obtidos por estes autores indicam que tanto para a catálise ácida quanto para a básica foi observado um decréscimo na conversão em metil éster.

Alguns trabalhos foram publicados com a proposta de um processo em duas etapas para a produção de biodiesel, sendo uma esterificação inicial de ácidos graxos livres, seguida da tradicional transesterificação básica. A conjugação das duas etapas proporcionou maiores conversões globais para o processo. (DI SERIO *et al.*, 2007; TESSER *et al.*, 2005).

A reação de saponificação, além de diminuir o rendimento da transesterificação, pode gerar emulsões e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Sendo assim, o uso de catalisadores homogêneos básicos em reações de transesterificação exige uma matéria-prima com especificações mais severas, envolvendo um número maior de etapas na produção do biodiesel (elevando os custos), gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos e não possibilitando a recuperação do catalisador (SCHUCHARDT *et al.*, 2006). Com estas desvantagens surge a necessidade de estudar processos alternativos para produção de biodiesel.

2.2.1.2. Catálise ácida homogênea

Conforme visto no tópico anterior, a transesterificação através de catálise básica é prejudicada quando se tem alta concentração de ácidos graxos livres, ocasionando a indesejada reação de saponificação. Considerando estes casos, a catálise ácida homogênea

pode ser uma alternativa utilizada em reações de (trans)esterificação, sendo empregado o ácido sulfúrico como principal catalisador ácido.

Reações de esterificação são também utilizadas na produção de biodiesel a partir de resíduos com altos teores de ácidos graxos livres, conforme já mencionado. Estes resíduos, se empregados no processo de transesterificação via catálise homogênea básica, são geralmente purificados através da remoção por vaporização da água e da neutralização dos ácidos graxos livres, visto que podem causar uma diminuição na produção de ésteres devido à formação de sabões. Esta etapa de purificação aumenta de forma significativa os custos de produção e o tempo total do processo.

No estudo de ARANDA *et al.* (2008) foi realizada a esterificação de resíduos ácidos provenientes do processamento de óleo de palma por rota não catalítica utilizando-se catalisadores homogêneos (ácido metanosulfônico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico), com concentração variando de 0,01 a 0,1% m/m, em metanol ou etanol na razão molar de 3:1 (álcool:ácido graxo de óleo de palma) a temperatura de 130°C. As maiores conversões foram obtidas utilizando os catalisadores ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico, tanto para a reação com etanol quanto com metanol. Segundo os autores, o maior rendimento observado para estes dois catalisadores pode ser explicado por sua maior força ácida, quando comparados com os demais. Os autores avaliaram também o efeito negativo do teor de água no rendimento da reação catalisada por ácido metasulfônico, sendo pior para o caso em que se utiliza o etanol e verificando-se somente um pequeno decréscimo na conversão da reação com o metanol. Conforme discutido anteriormente, o efeito de inibição da água é frequentemente reportado na reação de transesterificação. No caso da reação de esterificação, a formação de sabão não é esperada. Sendo assim, os autores atribuíram o efeito de inibição às limitações do deslocamento de equilíbrio químico, isto é, a esterificação é deslocada para o lado dos reagentes, favorecendo a hidrólise do éster, conforme mostra a Figura 2.6. A maior

inibição da reação com etanol foi atribuída a diferenças de miscibilidade de fases e formação de emulsão.

SANTOS *et al.* (2007) estudaram a esterificação de ácidos graxos a partir de óleo residual de coco catalisada por ácido sulfúrico, através de rota etílica e assistida por ultra-som (40 KHz, 60 W). Como condições, adotaram razão molar etanol/ácido graxo variando de 3:1 a 8:1, concentração de catalisador de 0,5 a 7 % em massa, à temperatura ambiente. Neste trabalho, os autores observaram maiores conversões para maiores razões molares álcool/ácido graxo e maior concentração de catalisador. Sendo assim, o resultado atingido foi uma conversão máxima de 80 % com 60 minutos de reação utilizando 7 % em massa de H_2SO_4 e razão molar 8:1. Os autores atribuíram o resultado ao fenômeno de cavitação associado ao ultra-som, promovendo uma melhor mistura dos reagentes e do catalisador, aumentando assim a transferência de massa e, por consequência, a conversão da reação.

2.2.2. Rotas Não-Convencionais

2.2.2.1. Catálise heterogênea

Atualmente, muitos estudos têm sido propostos sobre catálise heterogênea procurando soluções para os problemas causados pela catálise homogênea. Como resultado, um grande número de catalisadores heterogêneos está sendo desenvolvido e apresenta resultados catalíticos consideráveis (ZABETI *et al.*, 2009).

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos para reações de produção de biodiesel resulta em maior facilidade na separação dos produtos no final da reação, possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores e de condução em regime contínuo, quando comparado com o catalisador homogêneo (DI SERIO *et al.*, 2007). A maior facilidade de separação dos produtos no final da reação permite reduzir significativamente o volume de efluentes líquidos gerados. Isso ocorre, principalmente com a diminuição do uso de água que é empregada em grandes quantidades para neutralização do catalisador e lavagem nos processos de catálise homogênea. Uma vantagem é que estes catalisadores não favorecem a saponificação e a corrosão. Contudo, em geral, fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, em especial para álcoois de cadeias longas (MELO JR, 2008).

O processo de esterificação prévia de ácidos graxos livres pode ser uma alternativa à reação de transesterificação quando óleos e gorduras de baixa qualidade são utilizados como matéria-prima. Normalmente, a esterificação é conduzida em meio homogêneo na presença de catalisador ácido como H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 e HCL (BORGES e DÍAZ, 2012). Entretanto, o uso de catalisadores ácidos é perigoso porque precisam de cuidados extremos no manejo, além de serem corrosivos danificando equipamentos. Sendo assim, catalisadores

heterogêneos ácidos podem ser considerados como uma alternativa para minimizar impactos ambientais e reduzir custos do biodiesel (NASCIMENTO *et al.*, 2011).

Alguns autores observaram que a reação de transesterificação através de catálise heterogênea ácida é menos afetada pela presença de ácidos graxos livres e água, o que torna a utilização do catalisador heterogêneo ácido uma vantagem em relação à utilização do catalisador heterogêneo básico (ATADASHI *et al.*, 2012).

O óxido de nióbio possui caráter ácido podendo ser utilizado como catalisador ou suporte em reações de esterificação. BRAGA *et al.* (2006) utilizaram pentóxido de nióbio suportado em casca de arroz para esterificação do ácido oléico. BARBOSA *et al.* (2006) utilizaram pentacloreto de nióbio na síntese de ésteres aromáticos. CARMO JR *et al.* (2007) utilizaram o sistema Al-MCM-41 para esterificação do ácido palmítico. E ROCHA *et al.* (2007) investigaram a esterificação de ácidos graxos de mamona e de soja em ésteres metílicos empregando o óxido de nióbio.

LEÃO (2009) realizou um estudo para a produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos (ácidos láurico, palmítico e esteárico) utilizando o catalisador ácido nióbico em pó (HY-340), através de rota etílica (etanol anidro e hidratado). As reações foram conduzidas em reator do tipo autoclave (reator Parr 4842), durante o tempo de 60 minutos, nas condições de temperatura (T) entre 150 e 200 °C, e razão molar etanol/ácido graxo (RM) entre 1,2 e 3,0, e com concentrações de catalisador variando entre 0 e 20 % m/m. Através do estudo cinético de catálise heterogênea considerando uma concentração de sítios constante, observou-se os maiores valores de constante de velocidade da reação em experimentos com razão molar de 1,2, temperatura de 200 °C e concentração de catalisador de 20 % m/m, na maioria dos experimentos realizados. As reações realizadas com etanol anidro geraram constantes cinéticas superiores, destacando os experimentos com ácido palmítico. Por apresentarem características estruturais diferentes, a influência do tamanho da cadeia

carbônica na conversão dos ácidos graxos em ésteres foi analisada. A analogia entre as propriedades moleculares possibilitou dispor em linha decrescente de tendência para a reatividade: palmítico > láurico > esteárico. Na Tabela 2.1 são apresentados os resultados de conversão obtidos por LEÃO (2009) para os experimentos de esterificação do ácido láurico com etanol anidro, na ausência de ácido nióbio (somente conversão térmica) e na presença de 20 % m/m deste catalisador heterogêneo.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2.1, pode-se observar que para um tempo de 60 minutos de reação, o melhor resultado de conversão foi de 83,8 % nas condições utilizando 20 % m/m de catalisador ácido nióbio, temperatura de 200 °C e razão molar etanol/ácido láurico de 3:1. Nota-se também que após o tempo de reação utilizado, o equilíbrio químico não foi atingido experimentalmente.

Tabela 2.1 – Conversões obtidas para esterificação do ácido láurico com etanol anidro em experimentos na presença ou ausência do catalisador ácido nióbio. Valores de conversão expressos em porcentagem - Adaptado de Leão (2009).

Exp	T (°C)	RM	CAT (% m/m)	Tempos de Reação							
				5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	45 min	60 min
1	150	1,2	0	1,00	3,09	7,02	9,28	17,21	17,24	18,43	26,19
2	200	1,2	0	3,23	9,86	18,73	25,90	33,15	36,92	44,44	50,63
3	150	3,0	0	0,44	4,32	7,09	9,75	10,30	10,41	19,27	25,25
4	200	3,0	0	1,19	12,89	21,72	30,91	35,68	44,51	54,18	61,34
5	150	1,2	20	2,17	7,16	15,06	19,52	17,82	24,22	24,77	30,57
6	200	1,2	20	4,26	16,50	27,44	38,89	48,59	55,42	61,53	64,45
7	150	3,0	20	0,61	2,82	6,50	7,11	10,78	19,85	24,75	31,13
8	200	3,0	20	9,78	26,65	37,29	50,94	58,74	69,07	77,51	83,80

CORDEIRO (2008) realizou experimentos de esterificação metílica e etílica de diversos ácidos graxos como os ácidos oléico, esteárico e láurico em reator Büchiglass (modelo

“miniclave drive”), utilizando como catalisadores hidróxidos duplos lamelares (HDL). Os resultados de conversão em ésteres utilizando metanol foram superiores do que utilizando etanol. Para a esterificação etílica do ácido láurico na razão molar etanol/ácido láurico 6:1 a 140 °C, após 2 horas de reação utilizando 2 % m/m do catalisador HDL Zn_5AlCl , o valor de conversão atingido foi de aproximadamente 88,3 %. Nas mesmas condições, mas utilizando o metanol como agente esterificante, a conversão em ésteres foi 96,7 %.

LISBOA (2010) estudou a atividade catalítica de lauratos metálicos na conversão das reações de esterificação metílica e etílica do ácido láurico utilizando o mesmo reator e condições de processo de CORDEIRO (2008). Os experimentos também foram realizados sem catalisador para verificar a conversão “térmica” e após 2 horas de reação a 140 °C com a razão molar ácido láurico/etanol 6:1 sem catalisador, a conversão obtida foi 62,18 %. Nas mesmas condições, mas utilizando 2 % m/m de laurato de manganês, a conversão obtida foi 63,91 %. O melhor resultado de conversão em ésteres obtido foi 75,66 % utilizando as condições de razão molar etanol/ácido láurico 14:1, a 140 °C e 10 % m/m de catalisador. Os experimentos realizados com metanol tiveram resultados de conversão superiores.

ZATTA *et al.* (2011) investigaram a esterificação metílica e etílica do ácido láurico utilizando haloisita “in-natura” como catalisador heterogêneo. As reações foram conduzidas em diferentes razões molares, a 160 °C por 2 horas no mesmo tipo de reator utilizado por CORDEIRO (2008) e LISBOA (2010). Segundo os autores, os resultados de conversão em ésteres obtidos foram 95,02 % e 87,11 % para as esterificações metílica e etílica, respectivamente, utilizando 12 % m/m de catalisador e razão molar etanol/ácido láurico 12:1. Os resultados obtidos somente através da conversão térmica sem a presença do catalisador foram 75,61 % e 59,86 % para as rotas metílica e etílica, respectivamente.

2.2.2.2.Catálise enzimática

Os estudos sobre catálise enzimática surgem da necessidade de contornar problemas decorrentes, principalmente, do processo de transesterificação para a produção de biodiesel (MOREAU *et al.*, 2008).

As lipases são as enzimas que catalisam a hidrólise de acilgliceróis em ácidos graxos, diacil gliceróis, monoacil gliceróis e glicerol (transesterificação ou alcoólise). Estas enzimas são produzidas intra e extracelularmente em diversos microrganismos, por exemplo, nos fungos *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Thermomyces lanuginosus*, *Rhizomucor miehei* e nas bactérias *Bukholdeira cepacia*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas mendocina*, *Chromobacterium viscosum* (MELO JR, 2008).

A utilização de enzimas, como lipases, elimina etapas de neutralização e lavagem do biodiesel proveniente de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres. Além disso, a reação é conduzida em condições brandas de temperatura e as enzimas podem ser recuperadas após o processo.

Consideráveis progressos têm sido feitos nos últimos anos rumo ao desenvolvimento de sistemas enzimáticos, mas os elevados custos de produção e de purificação das enzimas e a cinética relativamente lenta ainda são o maior obstáculo para a produção em escala comercial (MELO JR, 2008).

2.2.2.3.Não-catalítico (supercrítico)

Alguns estudos têm sido desenvolvidos visando a produção de biodiesel por rota supercrítica (KUSDIANA e SAKA, 2004; DEMIRBAS, 2008). A condição de fluido

supercrítico é alcançada quando a temperatura e pressão do sistema reacional estão acima do ponto crítico dos componentes. A temperatura crítica é definida como a mais alta temperatura na qual um gás pode ser convertido em líquido com o aumento da pressão. E a pressão crítica é a mais alta pressão em que um líquido pode ser convertido em gás, por meio do aumento da temperatura. Entre as aplicações de um fluido supercrítico está a utilização como meio de reação, onde o fluido pode tanto participar ativamente da reação, quanto apenas promover a solubilização dos componentes do sistema, levando todos a uma condição de fase homogênea. A utilização de um fluido supercrítico como meio reacional pode incrementar a seletividade da reação, proporcionando rendimentos elevados e melhora ou facilita o processo de separação dos diversos componentes do sistema (DEMIRBAS, 2006).

IMAHARA *et al.* (2008) observaram que as tecnologias de utilização do metanol supercrítico em processos não catalíticos são de grande importância na resolução do problema de conversões incompletas de matérias-primas com ácidos graxos livres. Entretanto, diversos aspectos devem ser considerados para que a produção de biodiesel em condições supercríticas seja implementada em escala comercial. Devido às altas temperaturas e pressões exigidas nessas condições de processo, o equipamento necessário para a produção de biodiesel em escala comercial seria de elevado custo. Além disso, a rota supercrítica deveria minimizar a demanda energética do processo e diminuir a razão molar álcool/óleo para se tornar economicamente viável. Sendo assim, seria necessário realizar o balanço energético completo dessa nova rota de produção para estabelecer em que situações ela poderia ser mais vantajosa do que a rota convencional (PORTAL BIODIESELBR, 2011).

2.3.Rota Etílica

O biodiesel, utilizado em vários países da Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, é composto de ésteres produzidos através da rota metílica. O metanol, também chamado de álcool metílico é geralmente oriundo de fontes fósseis não-renováveis e, normalmente, gerado como subproduto da indústria do petróleo (LIMA, 2003).

A tecnologia de produção de biodiesel através da rota metílica é bem conhecida e amplamente estudada, ao contrário da rota etílica que ainda possui entraves. Entretanto, o etanol possui propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. Além disso, o etanol pode ser produzido a partir de biomassa, é menos tóxico do que o metanol, e algumas propriedades do biodiesel produzido, como seu ponto de fulgor, podem ser melhoradas pela utilização de álcool com uma cadeia mais longa (WARABI, 2004).

O metanol, por sua vez, tem uma toxicidade elevada, trazendo malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. Também apresenta maiores riscos de incêndio e produz chama invisível, sendo proibido para uso em pequenas escalas de produção (LEÃO, 2009).

O etanol é de origem renovável, com produção nacional baseada em uma agroindústria consolidada e muito bem distribuída, cujas propriedades são bem mais compatíveis com a produção de biodiesel em pequena ou média escala desde que haja solução tecnológica para os problemas inerentes à sua utilização. Além disso, a opção pelos ésteres etílicos oferece uma série de benefícios sócio-ambientais que podem atuar como elementos indutores em um mercado cada vez mais preocupado com soluções ambientalmente corretas em toda a cadeia de produção (LEÃO, 2009). Entretanto, ainda existem muitos problemas com relação à produção de biodiesel pela rota etílica e muitos estudos em andamento.

No Brasil, existe tecnologia de produção de biodiesel a partir de etanol como descrita por uma patente (PI 0403140-7), que pertence a Petrobio Biodiesel e que foi adquirida da MB do Brasil Biodiesel, empresas localizadas no interior de São Paulo. A patente foi criada por químicos brasileiros e hoje é um processo que tem condições de fabricar biodiesel com etanol, de maneira econômica e com boa qualidade.

Embora o metanol seja a tecnologia que prevaleça como opção imediata, a opção pela produção de biodiesel utilizando o etanol deve ser considerada como estratégica e de alta prioridade para o Brasil. Isso pode ser atribuído a diversas razões tais como as implicações ambientais, econômicas, políticas e sociais.

2.4. Variáveis do Processo

Nas reações de (trans)esterificação, as principais variáveis do processo são a razão molar entre álcool/ácido graxo, o tipo de álcool, a temperatura, a taxa de conversão do processo (que está diretamente relacionada ao tempo de reação) e a agitação a ser utilizada. Sendo a conversão do processo, a variável de resposta de maior importância do ponto de vista de viabilidade técnica e econômica.

Com a finalidade de garantir a formação dos produtos, um excesso de álcool é adicionado para deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido da formação dos ésteres, ou seja, a razão molar álcool/ácido graxo deve ser maior do que a razão estequiométrica de 1:1.

De uma forma geral, a reatividade dos álcoois varia segundo o tipo de álcool em função do processo de desidratação. Sendo maior nos álcoois primários, seguido dos secundários e depois pelos terciários. Outros problemas encontrados com álcoois estão relacionados a

impedimento estérico e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada for a cadeia carbônica e mais próximo estiverem as hidroxilas no álcool, o processo será mais lento e com menor limite de esterificação, ou seja, menor conversão (LIMA, 2003). De acordo com LOTERO *et al.* (2005), outro importante fator que influencia a taxa de reação da esterificação em escala molecular é o impedimento estérico inerente ao ácido carboxílico e ao álcool. O etanol é uma molécula maior que o metanol e, sendo assim, é esperado um ataque nucleofílico mais lento ao carbocátion na reação com o etanol, gerando taxas de reação inferiores às da reação com o metanol. Na literatura, facilmente encontra-se o relato de que a rota etílica é mais lenta do que a metílica. Na verdade, os estudos cinéticos publicados não consideram a diferença no teor de água entre o metanol e o etanol. No Brasil, o etanol é considerado anidro a partir de 99,3 % (7000 ppm de água), enquanto que o metanol é anidro tipicamente com 99,99 % (100 ppm de água). Essa diferença é importante para a velocidade da reação, uma vez que a umidade é um forte promotor de saponificação. Além disso, outra dificuldade apresentada pelo etanol está na sua recuperação por ser capaz de se ligar a água formando uma mistura azeotrópica dificultando sua purificação (GOMES, 2009).

O aumento na temperatura acarreta um aumento na energia cinética média das moléculas, aumentando assim, as probabilidades de colisões entre elas e destas moléculas atingirem a energia igual à energia de ativação, produzindo uma maior quantidade de produto em um menor tempo (CARDOSO, 2008). Muitos trabalhos mencionam a temperatura como sendo o fator que mais exerce influência na conversão em ésteres etílicos e metílicos considerando rotas de catálise heterogênea (ARANDA *et al.*, 2008; GONÇALVES, 2007; LISBOA, 2010; LEÃO, 2009).

Em se tratando de reações de esterificação catalítica, alguns estudos avaliaram a influência do tipo de material usado para a construção do reator. Por exemplo, PINNARAT e SAVAGE (2010) conduziram reações de esterificação de ácido oléico em dois reatores de

materiais diferentes, um feito de quartzo e outro de aço inoxidável na temperatura de 230 °C e, através dos resultados de conversão, concluíram que a parede metálica não apresentou efeito catalítico.

2.5.Considerações Gerais

Conforme revisão bibliográfica apresentada neste trabalho observa-se a grande quantidade de trabalhos com foco na atividade de catalisadores para acelerar o processo de produção de biodiesel. Parte do alto custo de produção de biodiesel se deve a exigência de matérias-primas purificadas. A utilização de catalisadores homogêneos é prejudicada pela presença de água e de ácidos graxos livres, a separação dos produtos é dificultada e gera grande quantidade de efluentes nas etapas de purificação. Os catalisadores heterogêneos solucionam o problema de separação dos produtos, mas ainda exigem matérias-primas purificadas. Processos catalisados por enzimas ou em condições supercríticas são mais tolerantes a impurezas, mas a implementação é cara. Estas limitações geram a necessidade de desenvolver processos de produção não catalíticos, conforme motivação deste trabalho.

Um aspecto importante que pode ser ressaltado é que, até este momento, existem poucas informações na literatura sobre a produção de biodiesel sem a utilização de catalisador e em condição subcríticas. Além disso, a maioria dos trabalhos sobre a ação e atividade de catalisadores não são aprofundados no cálculo de modelos cinéticos e termodinâmicos. Estes cálculos são ferramentas essenciais para avaliar a eficiência da reação e também para a determinação de parâmetros necessários para estudos de projeto, análise, simulação e otimização, bem como estudos de viabilidade técnica e econômica para a implementação comercial de processos deste tipo para produção de biodiesel a partir de matrizes graxas.

3. OBJETIVOS

3.1. Gerais

Este trabalho tem como objetivo a síntese de éster etílico proveniente de reação de esterificação não catalítica de ácido láurico utilizando álcool etílico anidro como agente esterificante.

3.2. Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho podem ser assim delineados:

- estudo da influência das variáveis de processo (razão molar etanol/ácido graxo e temperatura) na cinética da esterificação não catalítica do ácido láurico com etanol anidro;
- obtenção de dados experimentais da cinética da esterificação não catalítica do ácido láurico com etanol anidro;
- modelagem matemática da cinética não catalítica da reação de esterificação do ácido láurico através de ajuste dos dados experimentais a fim de determinar parâmetros que representem o processo;
- simulações da conversão de equilíbrio da reação de interesse utilizando modelo termodinâmico para correções da fase reacional;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, a unidade experimental e os procedimentos usados para a obtenção dos resultados de interesse no estudo da esterificação etílica do ácido láurico.

4.1. Reação de Esterificação

A reação de esterificação foi conduzida em um reator Parr (modelo 4848), o qual consiste de um vaso em aço inox de 50 ml de capacidade (Figura 4.3), com controle de aquecimento por uma camisa elétrica e sistema de agitação mecânica, conforme fotografias apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.3.

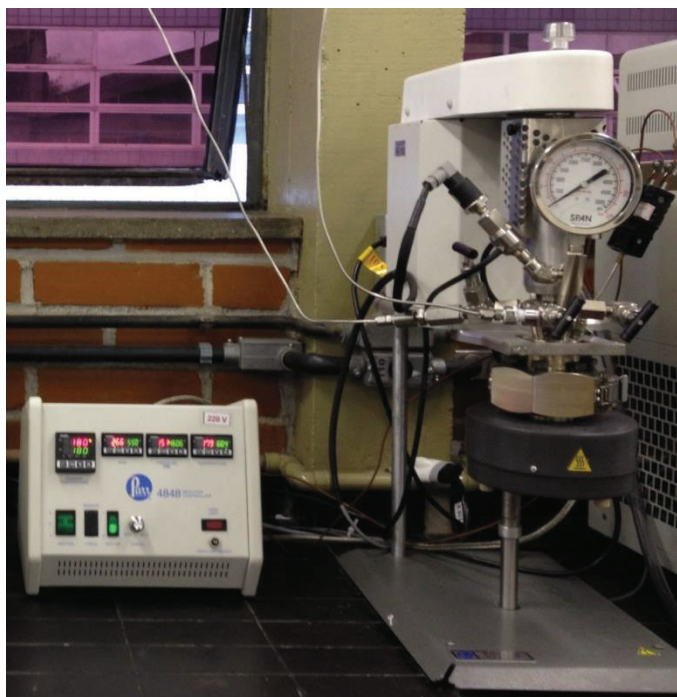


Figura 4.1 – Reator Parr e Controlador Parr 4848 (unidade utilizada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada – LACTA/UFPR).

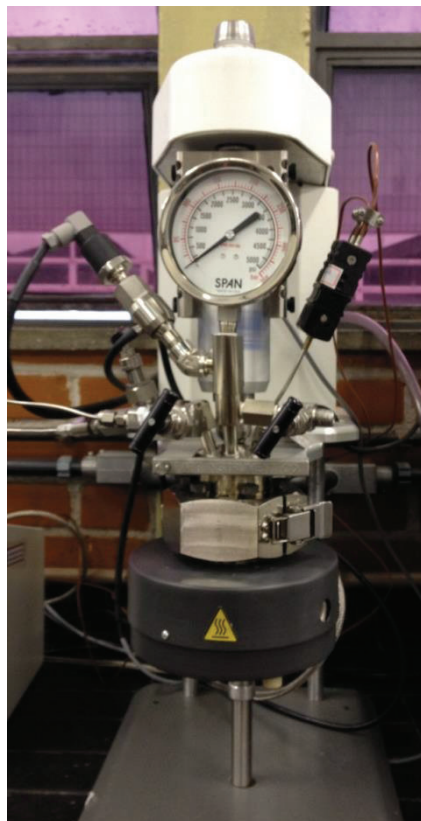


Figura 4.2 – Reator Parr com camisa de aquecimento e controles de temperatura e pressão (unidade utilizada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada – LACTA/UFPR).



Figura 4.3 – Vaso do reator em aço inox com capacidade de 50 mL.

Nos experimentos realizados neste trabalho, utilizou-se como matérias-primas o ácido láurico isolado (marca SIGMA ALDRICH, 99 % de grau de pureza) e o etanol anidro (marca SIGMA ALDRICH, 99,47 % de pureza) variando a razão molar (etanol/ácido láurico) e a temperatura (°C). A agitação foi mantida constante em todos os experimentos em 260 rpm por ter sido uma variável testada previamente e que não resultou em alteração dos valores de conversão obtidos.

As razões molares (RM) etanol/ácido láurico de 3:1 e 6:1 foram estabelecidas representando um excesso de etanol e também como base de comparação por terem sido utilizadas nos estudos de Leão (2009) e Lisboa (2010).

Os estudos cinéticos realizados no presente trabalho incluíram o intervalo de temperatura (T) de 120 °C a 250 °C e tempos de reação entre 0 e 240 min.

A Tabela 4.1 apresenta os dados do planejamento de experimentos que visa obter a maior quantidade de resultados possível para ser considerado no ajuste de modelo cinético e de equilíbrio químico.

Tabela 4.1 – Planejamento de experimentos para a reação de esterificação de ácido láurico e etanol.

Experimentos	T (°C)	RM (Etanol/Ácido Graxo)
1	150	3 : 1
2	200	3 : 1
3	120	6 : 1
4	150	6 : 1
5	180	6 : 1
6	200	6 : 1
7	250	6 : 1

Para a realização das reações, o ácido láurico foi pesado em balança analítica (Marca BEL Equipamentos, 0,0001 g) e o etanol anidro teve o seu volume medido por pipeta

volumétrica considerando as razões molares etanol/ácido graxo previamente especificadas (3:1 ou 6:1). Depois de adicionados os reagentes, o vaso do reator era vedado com um anel de grafite ao ser acoplado com travas e parafusos de fechamento do reator. Em seguida, o sistema de temperatura era ajustado para aquecer o meio reacional até a temperatura de experimento. Dependendo da temperatura, esse processo de aquecimento demorava de 5 a 30 min e somente a partir disso o tempo de reação era computado. Para os estudos cinéticos realizados neste trabalho foi realizada uma avaliação prévia da inércia de aquecimento do reator usado. No Apêndice A são apresentadas as curvas de aquecimento para diferentes condições reacionais.

A esterificação foi conduzida nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos e cada um desses tempos é um experimento independente (experimento destrutivo), pois a cinética não foi construída por retirada de alíquotas para evitar possíveis alterações de pressão e não reduzir o meio reacional líquido (fase onde a reação ocorre). Ou seja, a mistura reacional, após cada intervalo de tempo, foi analisada como um todo.

Após decorrido cada tempo de reação, a agitação mecânica era cessada e o aquecimento da camisa elétrica desligado, e o reator era então resfriado naturalmente pelo tempo de 20 minutos com posterior submersão do vaso ainda fechado em glicerina resfriada até que a temperatura atingisse em torno de 27 °C. Então, o reator era aberto e a mistura reacional preparada para a análise de quantificação de ácidos graxos livres.

4.2. Análises Titulométricas (Acidez)

As análises de conversão dos ácidos graxos em porcentagem de ésteres foram realizadas através de técnica titulométrica descrita pela metodologia de quantificação de ácidos graxos livres Ca-5a-40 da American Oil Chemistry's Society (AOCS, 1998). O procedimento considera uma titulação ácido/base utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol/L, padronizada com biftalato de potássio. Após a reação de esterificação, a mistura reacional foi transferida para um balão volumétrico sendo o excesso de etanol retirado por rota-evaporação à pressão reduzida, a 80 °C. Do resultado desta preparação, as amostras foram pesadas em triplicata com massa de aproximadamente 0,05 g em balança analítica (Marca OHAUS modelo AP2500-0, precisão de 0,00001 g), diluídas com etanol P.A. (marca SIGMA ALDRICH, 99,47 % de pureza) e então neutralizadas através de titulação com a solução alcalina de NaOH 0,1 mol/L até atingir o ponto de viragem do indicador usado (fenolftaleína 1% em solução alcóolica), cuja mudança de cor atinge o rosa após o ponto de equivalência.

O resultado, expresso em % de conversão em éster (X), foi calculado através da Equação 1, apresentada abaixo.

$$X(\%) = 100 - \frac{MM_{AG} \cdot CM_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{10 \cdot m_{amostra}} \quad (1)$$

Em que MM_{AG} (g/mol) é a massa molar do ácido graxo (no caso, ácido láurico 200,32 g/mol), CM_{NaOH} (mol/L) é a concentração molar da solução padronizada de NaOH, V_{NaOH} (mL) é o volume gasto da solução de NaOH na neutralização e $m_{amostra}$ (g) é a massa da amostra pesada.

4.3. Metodologia Ressonância Magnética do Núcleo de Hidrogênio (^1H RMN)

Correlações com alguns resultados de acidez foram obtidas através de ressonância magnética do núcleo de hidrogênio (^1H RMN). Neste procedimento, foram transferidas alíquotas de aproximadamente 100 μL dos produtos das reações para tubos de RMN de 5 mm e o volume completado com cerca de 500 μL de CDCl_3 contendo 1% de TMS. Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) em um espectrômetro de RMN Bruker Avance 400 operando a 9,4 Tesla, observando o núcleo de hidrogênio a 400,13 MHz, equipado com uma sonda multinuclear de observação direta de 5 mm e gradiente em z. Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos com 64 K pontos através de pulsos de excitação de 90° , acúmulo de 16 varreduras, janela espectral de $\sim 9,5$ ppm e tempo de relaxação de 2,5 s. Os espectros de RMN de ^1H foram processados com auxílio do programa TOPSPIN, aplicando-se inicialmente uma multiplicação exponencial dos FIDs por um fator de 0,3 Hz, seguido da transformada de Fourier para construção dos espectros com 128 K pontos. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm (δ) em relação ao sinal do TMS em 0,00 ppm, utilizado como referência interna.

4.4. Modelagem Cinética

Os parâmetros cinéticos foram calculados com auxílio do programa MATLAB[®] (versão 2009) com os dados de entrada: razão molar, temperatura, conversões e tempos medidos.

O modelo cinético para a esterificação pode ser obtido a partir da Equação (2) geral de reação:



Em que, A representa o ácido láurico, B representa o etanol anidro, C representa o éster laurato de etila e D representa a água.

Um modelo cinético reversível foi assumido na modelagem desta reação do ácido láurico puro com etanol anidro. Considerando-se uma reação de primeira ordem tem-se a relação expressa pela Equação 3.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_D \quad (3)$$

Em que, C_i (mol/L) é a concentração das espécies “i”, e k_1 e k_2 são as constantes da taxa de reação na direção direta e inversa, respectivamente. Escrevendo a Equação 3 em termos de número de mols de cada componente “i”, tem-se a Equação 4 em que N_i (mol) representa o número de mols final de cada espécie “i”.

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_1 N_A N_B + k_2 N_C N_D \quad (4)$$

O número de mols de cada espécie pode ser representado em termos de conversão de ácido láurico em ésteres (X_A), conforme Equação 5.

$$N_A = N_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (5)$$

Em que, N_{i0} (mol) representa o número de mols de cada espécie “i” no início da reação.

Diferenciando a Equação 5 em relação à X_A , tem-se:

$$dN_A = -N_{A0} dX_A \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na Equação 4, encontra-se a equação diferencial:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 N_A N_B - k_2 N_C N_D}{N_{A0}} \quad (7)$$

Os números de mols de cada espécie “i” podem ser representados em termos do grau de avanço da reação (ξ), conforme generalizado na Equação 8:

$$N_i = N_{i0} + \nu_i \cdot \xi \quad (8)$$

Em que, ν_i é o coeficiente estequiométrico de cada espécie “i”, sendo positivo para produtos e negativo para reagentes.

Escrevendo a Equação 8 para cada espécie da reação e considerando o número de mols inicial igual a zero para o éster laurato de etila e para a água, representados por “C” e “D”, respectivamente, têm-se as equações 8a, 8b, 8c e 8d.

$$N_A = N_{A0} + \nu_A \cdot \xi \quad (8a)$$

$$N_B = N_{B0} + \nu_B \cdot \xi \quad (8b)$$

$$N_C = 0 + \nu_C \cdot \xi \quad (8c)$$

$$N_D = 0 + \nu_D \cdot \xi \quad (8d)$$

A equação diferencial descrita pela Equação 7 foi resolvida com o auxílio da função “ode23s” presente na biblioteca do Software MATLAB[®].

Com os dados cinéticos em cada condição de temperatura determina-se o fator pré-exponencial (k_0) e a energia de ativação (Ea) do modelo pela equação de Arrhenius, de acordo com a Equação 9.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (9)$$

Em que, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura de cada condição reacional.

Através da Equação 9, as constantes cinéticas das direções direta k_1 e inversa k_2 são calculadas.

E por fim, calcula-se a constante de equilíbrio k_{eq} através da Equação 10.

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

O modelo cinético usado neste trabalho foi correlacionado aos dados experimentais obtidos através da estimação dos parâmetros k_0 e E_a , em que a minimização da função objetivo (Equação 11) foi feita usando-se a função “fmincon” presente na biblioteca do programa MATLAB[®], considerando a estimativa da variância experimental em 5 % (σ_i).

$$FO = \sum_x^N \sum_i^{nobs(k)} \frac{(X_i^{Calc} - X_i^{Exp})^2}{\sigma_i^2} \quad (11)$$

Em que, $X_{A,i}^{Exp}$ e $X_{A,i}^{Calc}$ são os valores de conversão experimental e calculados em cada ponto de tempo “ i ”. nobs representa o número de observações experimentais.

4.5. Modelagem do Equilíbrio Químico

A condição de equilíbrio termodinâmico de uma reação química, a temperatura (T) e pressão (P) constantes, pode ser formulada através da Equação (12) que considera o mínimo da energia livre de Gibbs do sistema:

$$K = \prod_i^{nc} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = \exp \left(\frac{-\Delta G_T}{RT} \right) \quad (12)$$

Onde,

$$\Delta G_T^0 = \sum_i^{nc} \nu_i \Delta G_{f,i}^0 \quad (13)$$

Em que, $\Delta G_{f,i}^0$ é a energia livre de Gibbs de formação do componente “i” no estado padrão.

nc refere-se ao número de componentes presentes na mistura.

A fugacidade do componente “i” em uma mistura em fase líquida pode ser representada pela Equação 14.

$$\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) = \frac{\gamma_i x_i f_i^L}{f_i^0} \quad (14)$$

Onde, f_i^L e f_i^0 referem-se à fugacidade do componente “i” no estado de líquido puro e no estado de referência, respectivamente. x_i e γ_i são a fração molar e o coeficiente de atividade do componente “i” na mistura, respectivamente.

Da equação da definição de fugacidade correlacionada ao potencial químico do componente i puro (μ_i ou simplesmente, como é componente puro, \underline{G}_i), tem-se:

$$d\underline{G}_i = RT d \ln f_i \quad (15)$$

Integrando de um estado de referência “0” a um estado real qualquer, tem-se:

$$\underline{G}_i - \underline{G}_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (16)$$

Da equação fundamental da termodinâmica em termo da energia livre de Gibbs para um componente puro e para um processo isotérmico, tem-se:

$$\frac{\partial \underline{G}_i}{\partial P} = \underline{V}_i \quad \text{logo,} \quad \underline{G}_i - \underline{G}_i^0 = \int_{P^0}^P \underline{V}_i dP \quad (17)$$

Combinando as Equações 16 e 17, tem-se:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \int_{P^0}^P \underline{V}_i dP \quad (18)$$

Considerando que o volume molar de líquidos varia pouco com a pressão, tem-se:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\underline{V}_i (P - P^0)}{RT} \quad (19)$$

Ou ainda:

$$\frac{f_i}{f_i^0} = \exp \left[\frac{V_i (P - P^0)}{RT} \right] \quad (20)$$

Este termo exponencial normalmente é próximo da unidade (devido à diferença de pressão ser baixa), portanto esta razão pode ser tomada conforme a Equação 21.

$$\frac{f_i}{f_i^0} \cong 1 \quad (21)$$

Então, voltando para a razão entre as fugacidades do componente na mistura no estado real e no estado de referência, tem-se:

$$\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) = \gamma_i x_i \quad (22)$$

Por fim, a constante de equilíbrio da reação em fase líquida (K) pode ser obtida pela Equação 23.

$$K = \prod_i^{nc} (\gamma_i x_i)^{\nu_i} \quad (23)$$

Onde a constante da reação K é obtida a partir de energia livre de Gibbs na temperatura da reação (Equação 12).

Normalmente, os valores da energia livre de Gibbs padrão de formação são tabelados em uma temperatura padrão de referência (usualmente 25 °C), porém, geralmente, as reações de interesse ocorrem em diferentes valores de temperatura do que 25 °C. Para avaliar esta “correção”, considera-se a seguinte equação:

$$\Delta G = -T\Delta S + \Delta H \quad (24)$$

Ou ainda, dividindo os termos da Equação 24 por R e por T:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = -\frac{\Delta S_T}{R} + \frac{\Delta H_T}{RT} \quad (25)$$

As variações de entalpia e de entropia, considerando estado de gás ideal, são representadas por:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}}^0 + \Delta a(T - T_{ref}) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_{ref}^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_{ref}^4) \quad (26)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_{ref}}^0 + \Delta a \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + \Delta b(T - T_{ref}) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta d}{3}(T^3 - T_{ref}^3) \quad (27)$$

Onde, $\Delta H_{T_{ref}}^0$ e $\Delta S_{T_{ref}}^0$ são a entalpia e a entropia de formação dos componentes no estado padrão (normalmente, 25 °C e 1 atm), respectivamente.

Neste trabalho, para a obtenção das Equações 26 e 27, considerou-se uma expressão polinomial para a capacidade calorífica do componente “i” no estado de gás ideal, da seguinte forma:

$$Cp_i^{ig} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (28)$$

Então, para a mistura, tem-se:

$$\Delta Cp = \sum_{i=1}^{nc} v_i Cp_i^{ig} \quad (29)$$

E,

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum_i v_i a_i & \Delta c &= \sum_i v_i c_i \\ \Delta b &= \sum_i v_i b_i & \Delta d &= \sum_i v_i d_i \end{aligned}$$

Substituindo as Equações 26 e 27 na Equação 25, tem-se:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = -\frac{\Delta S_{T_{ref}}}{R} - \frac{b}{R} + \frac{\Delta H_{T_{ref}}}{RT} + \frac{a}{RT} \quad (30)$$

Onde,

$$a = \Delta a (T - T_{ref}) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - T_{ref}^3) + \frac{\Delta d}{4} (T^4 - T_{ref}^4) \quad (31)$$

$$b = \Delta a \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + \Delta b (T - T_{ref}) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta d}{3} (T^3 - T_{ref}^3) \quad (32)$$

Rearranjando a Equação 30, tem-se:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{1}{R} \left(\frac{a}{T} - b \right) + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT} - \frac{\Delta S_{Tref}}{RT} \quad (33)$$

Ainda, da Equação 25 escrita em termos de propriedades de formação no estado de referência, tem-se:

$$\frac{\Delta S_{Tref}}{R} = -\frac{\Delta G_{Tref}}{RT_{Tref}} + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT_{Tref}} \quad (34)$$

Substituindo, a Equação 34 na Equação 33, tem-se:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{1}{R} \left(\frac{a}{T} - b \right) + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT} - \frac{\Delta H_{Tref}}{RT_{Tref}} + \frac{\Delta G_{Tref}}{RT_{Tref}} \quad (35)$$

Ou ainda,

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{1}{R} \left(\frac{a}{T} - b \right) + \frac{\Delta H_{Tref}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) + \frac{\Delta G_{Tref}}{RT_{Tref}} \quad (36)$$

O 1º termo na Equação 36 representa a correção da energia livre de Gibbs com a temperatura, porém em fase gasosa. Para o cálculo da energia livre de Gibbs de formação dos componentes puros no estado padrão em fase líquida pode ser utilizada a Equação 37.

$$\frac{\Delta G_{f,T}^{(l)}}{RT} = \frac{\Delta G_{f,T}^{(g)}}{RT} + \sum_i^n \nu_i \ln \left(\frac{P_i^{Sat}(T)}{1 \text{ atm}} \right) \quad (37)$$

Onde o termo $\frac{\Delta G_{f,T}^{(g)}}{RT}$ é dado pela Equação 36.

Por fim, a constante de equilíbrio (K) para a reação em fase líquida na temperatura T é dada por:

$$\ln K = \frac{-\Delta G_{f,T}^{(l)}}{RT} \quad (38)$$

As propriedades termodinâmicas dos componentes puros usados neste trabalho são apresentadas nas Tabelas 4.2 a 4.4.

Tabela 4.2 – Propriedades termodinâmicas de componentes puros no estado padrão (25 °C, 1 atm e estado gasoso).

Componente	$\Delta G_{f,0}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{f,0}$ (kJ/mol)
Ácido Láurico	-293,1 ^b	-640,0 ^b
Laurato de Etila	-239,77 ^b	-650,5 ^b
Etanol	-167,8 ^c	-235,1 ^c
H ₂ O	-228,6 ^b	-241,8 ^b

^b DIPPR; ^c Estimado pelo método de Constantinou e Gani (CONSTANTINOÛ e GANI, 1994).

Tabela 4.3 – Dados de pressão de vapor dos componentes puros.

Componente	Modelo	A	B	C	D	Faixa de Temperatura (K)
Ácido Láurico	<i>b</i>	201,56	-20454,0	-24,334	$8,0558 \times 10^{-18}$	316,98 – 743,0
Laurato de Etila	<i>a</i>	7,20074	2399,38	194,448	-----	
Etanol	<i>c</i>	8,1122	1592,864	226,184	-----	
H ₂ O	<i>c</i>	-7,76451	1,45838	-2,7758	-1,23303	

$a \log P$ [kPa] = A – B/[T(°C) + C], modelo ajustado usando dados estimados pelo método

Ceriani e Meirelles (CERIANI E MEIRELLES, 2003); *b* DIPPR;

c POLING *et al.* (2001).

Tabela 4.4 – Dados de C_p de gás ideal referentes à Equação 28.

Componentes	Constantes				Faixa de Temperatura (K)
	A	B	C	D	
Ácido Láurico*	-3,42	1,1946	$0,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-7}$	273-1500
Laurato de Etila*	15,571	1,279	$0,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-7}$	273-1000
Etanol ^d	19,875	$20,946 \times 10^{-2}$	$-10,372 \times 10^{-5}$	$20,042 \times 10^{-9}$	273-1000
H ₂ O ^d	32,218	$0,192 \times 10^{-2}$	$1,055 \times 10^{-5}$	$-3,593 \times 10^{-9}$	273-1800

Equação 28: $C_{p_i}^{ig} (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$

* modelo ajustado (Equação 28) usando dados estimados pelo método Joback & Reid (JOBACK e REID, 1987)

^d SANDLER (2004).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais das cinéticas para o sistema de esterificação de ácido láurico com etanol, em diferentes condições de razões molares de etanol e ácido láurico e diferentes temperaturas. Também são apresentados os resultados da modelagem cinética realizada e resultados de simulações de conversão de equilíbrio para este reação.

5.1. Reação de Esterificação

Os resultados das conversões experimentais obtidos neste trabalho para a reação de esterificação do ácido láurico utilizando etanol anidro através de titulação de acidez são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Conversões obtidas para a reação de esterificação do ácido láurico com etanol anidro através de titulação de acidez.

Exp	T (°C)	RM	Tempos de Reação (min)								
			0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min	180 min	240 min
			<i>Conversões (%)</i>								
1	150	3 : 1	10,9	14,9	15,6	29,1	30,4	40,2	47,6	55,0	60,5
2	200	3 : 1	23,1	49,3	59,8	63,8	69,9	75,0	77,1	78,0	80,4
3	120	6 : 1	2,9	4,7	7,2	8,5	11,7	16,0	22,1	29,0	31,7
4	150	6 : 1	7,0	11,8	21,7	25,0	33,8	40,0	51,7	58,3	65,3
5	180	6 : 1	22,0	45,6	54,6	58,0	62,0	70,0	79,4	80,0	81,0
6	200	6 : 1	37,1	40,0	58,5	65,0	74,6	77,3	77,7	80,3	83,9
7	250	6 : 1	68,7	78,4	82,4	83,0	84,6	86,4	87,8	89,2	90,7

Algumas amostras dos experimentos apresentados na Tabela 5.1 tiveram a conversão obtida por RMN. Estes resultados estão dispostos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados de conversões obtidos por RMN e estimados por titulação de acidez para a reação de esterificação do ácido láurico com etanol anidro.

Exp	T	RM	Tempo de Reação (min)	Conversão (Média)	Estimativa Conversão	Erro (%)
				RMN (%)	Titulação da Acidez (%)	
1	150	3:1	120	46,9	47,6	1,49
2	200	3:1	120	77,1	76,8	0,39
2	200	3:1	240	80,6	80,4	0,25
4	150	6:1	240	62,9	65,3	3,82
5	180	6:1	120	78,2	79,4	1,53
6	200	6:1	90	77,3	77,3	0,00
7	250	6:1	60	83,7	82,8	1,08
7	250	6:1	120	86,8	87,8	1,15

Observa-se pela Tabela 5.2 que os resultados de conversões obtidos pela análise titulométrica de acidez residual do ácido láurico são satisfatórios ao analisar o erro calculado em relação ao resultado por RMN. A estimativa da variância experimental foi considerada em 5 % no cálculo da Função Objetivo permitindo o uso dos resultados das conversões através de titulometria de acidez.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.1 é possível realizar uma breve análise comparativa com os estudos apresentados na revisão bibliográfica referente ao uso de catalisadores heterogêneos.

LEÃO (2009) realizou a esterificação etílica de ácido láurico com etanol anidro em experimentos na presença e na ausência do catalisador ácido nióbico em pó. LEÃO (2009) utiliza algumas condições semelhantes com as apresentadas neste trabalho, inclusive um reator da marca Parr similar, mas com vaso de 300 mL. Primeiramente, através da Tabela 2.1, observa-se a grande influência do aumento da temperatura nos valores de conversões obtidos mesmo com a utilização de catalisador. Comparando os experimentos 7 e 8 da Tabela 2.1,

nota-se o aumento da conversão em 50 pontos percentuais somente com um acréscimo de 50 °C na temperatura, sendo que ambos foram realizados com 20 % m/m de catalisador e na razão molar etanol/ácido láurico de 3:1. Na reação sem a utilização de catalisador, com o acréscimo de 50 °C, o aumento no valor da conversão em ésteres foi de 36 pontos percentuais, avaliando estes resultados após o tempo de uma hora de reação. Através da Tabela 5.1, observa-se que neste trabalho considerando o mesmo aumento de temperatura e mesma razão molar, o valor de conversão teve um acréscimo de 40 pontos percentuais. Consequentemente, dentro dos erros experimentais aceitáveis, este resultado pode ser considerado próximo ao obtido por LEÃO (2009).

Vale ressaltar que no trabalho de LEÃO (2009), após uma hora de reação, a conversão de equilíbrio não foi atingida para os experimentos citados, pois o principal objetivo era estudar o efeito do catalisador na reação de esterificação. O melhor resultado de conversão obtido por LEÃO (2009) após uma hora de reação foi 83,8 % (experimento 8) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 3:1, a 200 °C e 20 % m/m de catalisador. Este resultado pode ser atingido com razão molar etanol/ácido láurico de 6:1 e temperatura de 250 °C, sem o uso de catalisador conforme experimento 7 apresentado na Tabela 5.1 referente ao presente trabalho.

Em relação aos trabalhos de CORDEIRO (2008), LISBOA (2010) e ZATTA *et al.* (2011) que realizaram a esterificação do ácido láurico com etanol no mesmo tipo de reator, a Tabela 5.3 apresenta um comparativo incluindo as condições deste presente trabalho. O objetivo destes autores era avaliar os experimentos em relação à atividade catalítica do catalisador usado, então não há discussões referentes a modelagens cinética e termodinâmica, bem como a preocupação com o atingimento da condição de equilíbrio.

Através da Tabela 5.3, observa-se que sem o uso de catalisador é possível atingir valores de conversão próximos aumentando a temperatura de reação.

Em questão de aplicação na produção de biodiesel, uma análise mais aprofundada seria necessária para estabelecer se o uso de catalisador ou o gasto energético com o aumento de temperatura seria mais vantajoso economicamente e para facilitar o processo.

Tabela 5.3 – Comparação das condições de processo de reação de esterificação de ácido láurico com etanol e resultados de conversão em ésteres de diferentes trabalhos.

	Catalisador	CAT % m/m	T (°C)	RM	Tempo de Reação (h)	Conversão (Ésteres) (%)
CORDEIRO (2008)	HDL Zn ₅ AlCl	2	140	6:1	2	88,3
LISBOA (2010)	Laurato de Manganês	10	140	14:1	2	75,66
ZATTA et al. (2011)	Halosita “in-natura”	12	160	12:1	2	87,11
Este Trabalho	Sem catalisador	-	250	6:1	2	87,8

5.2. Modelagens Cinética e Termodinâmica

Na Tabela 5.4 são apresentados os valores dos parâmetros estimados do modelo cinético utilizando os dados de conversão apresentados na Tabela 5.1. Estes parâmetros são o fator pré-exponencial (k_0) e a razão entre a energia de ativação (Ea/R) para as direções direta e inversa da reação.

Tabela 5.4 – Parâmetros calculados através de ajuste dos dados cinéticos para a reação de esterificação do ácido láurico e etanol.

Direção da Reação	Parâmetros Calculados	
	k_0	Ea/R
Direta (1)	14865,2	6944,1
Inversa (2)	163,2	4654,6

Substituindo os parâmetros k_0 e Ea/R da Tabela 5.4 na equação de Arrhenius obtêm-se os valores das constantes cinéticas k_1 (direção direta), k_2 (direção inversa) e da constante de equilíbrio k_{eq} em cada condição de temperatura da reação.

O valor da função objetivo obtido no ajuste dos parâmetros foi de 2497,70.

Os resultados de k_1 , k_2 e k_{eq} calculados com os dados da Tabela 5.4 são apresentados na Tabela 5.5.

O valor de k_{eq} é calculado supondo que o equilíbrio foi atingido em um tempo longo de reação e por esse motivo é igual para mesmos valores de temperatura, mesmo com razões molares diferentes.

Tabela 5.5 – Constantes cinéticas k_1 , k_2 e k_{eq} calculadas por Arrhenius para cada temperatura.

T (°C)	T (K)	k_1 (mol ² /min)	k_2 (mol ² /min)	$k_{eq} = k_1/k_2$
120	393,15	0,0003	0,0012	0,27
150	423,15	0,0011	0,0027	0,41
180	453,15	0,0033	0,0056	0,58
200	473,15	0,0063	0,0087	0,72
250	523,15	0,0256	0,0223	1,15

A partir dos valores apresentados na Tabela 5.5, observa-se que quanto maior a temperatura, maior é o valor da constante cinética e, conseqüentemente, maior a velocidade de formação dos produtos. Sendo assim, o experimento conduzido a 250 °C possui o maior k_{eq} e a maior velocidade de reação.

Os valores experimentais da cinética de conversão não catalítica do ácido láurico com etanol, juntamente com os valores do modelo cinético ajustado, são apresentados na Figura

5.1 para a razão molar de etanol/ácido láurico de 3:1 e nas Figuras 5.2 e 5.3 para as razões molares de etanol/ácido láurico de 6:1.

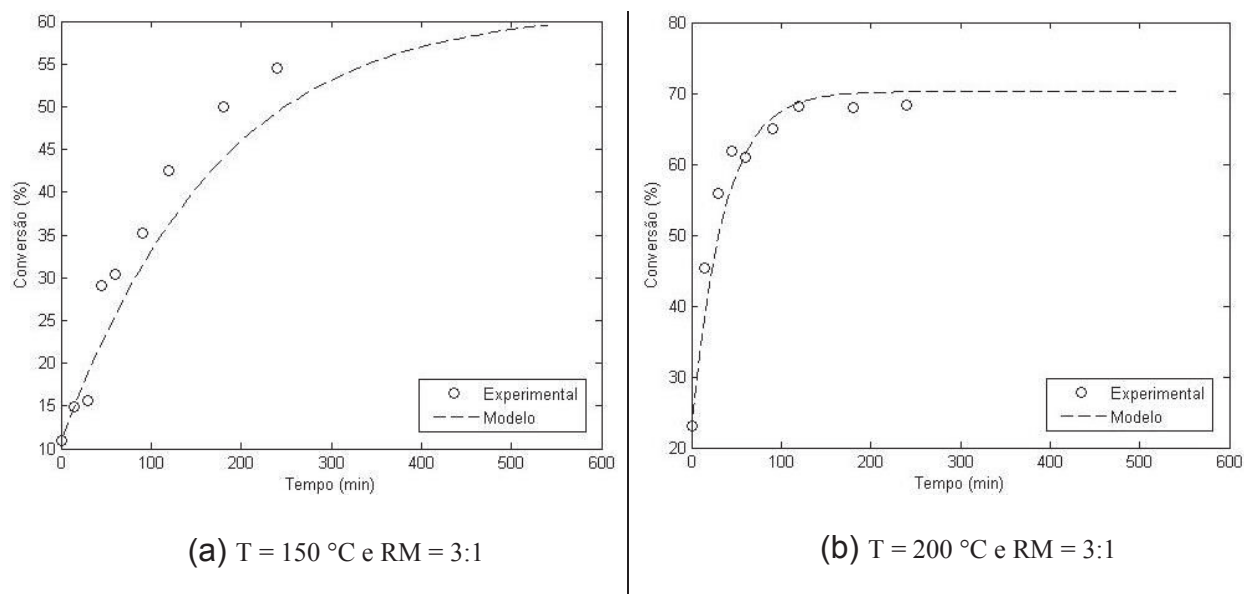


Figura 5.1– Cinética da conversão da reação de ácido láurico com etanol contendo os dados experimentais (pontos) e as curvas do modelo (linhas) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 3:1 e temperatura de (a) 150 °C e (b) 200 °C.

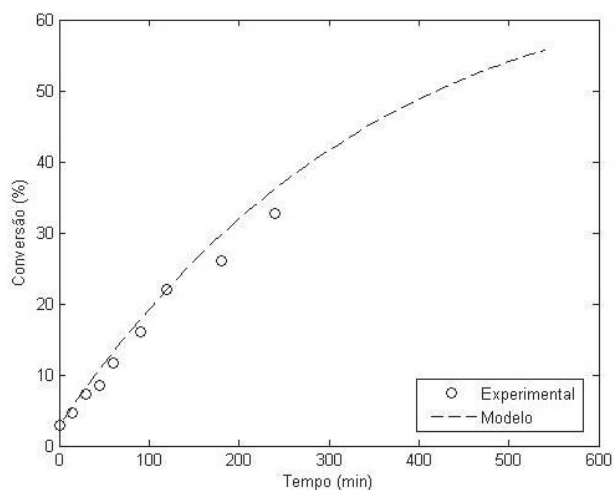
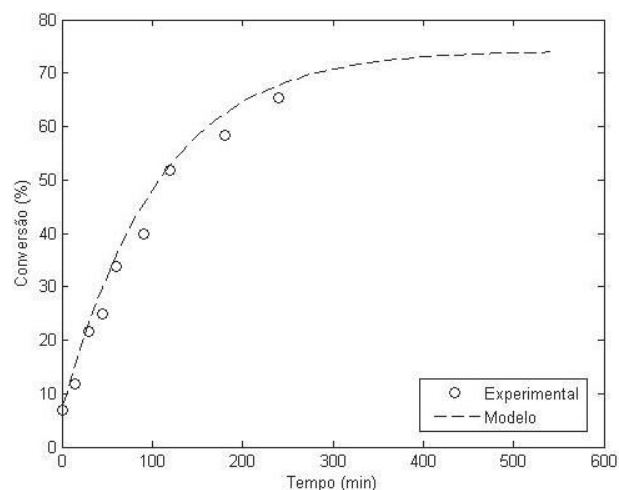
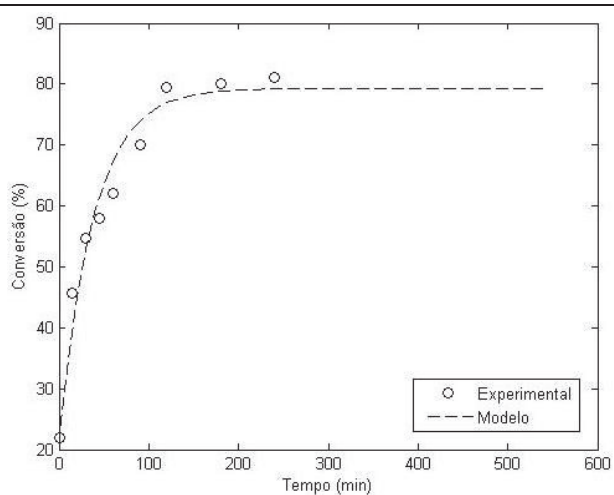
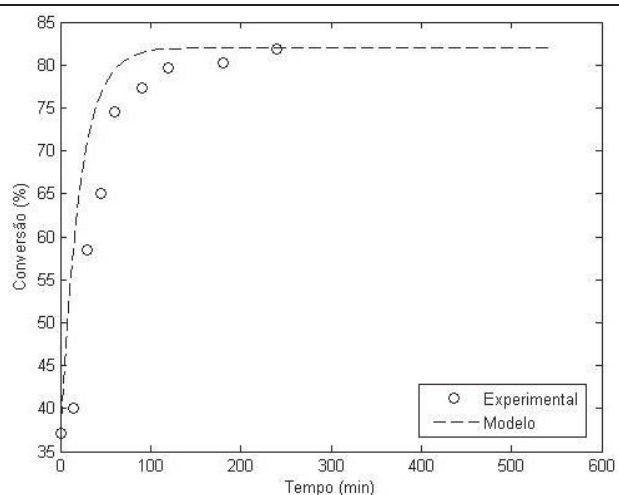
(a) $T = 120\text{ °C}$ e $RM = 6:1$ (b) $T = 150\text{ °C}$ e $RM = 6:1$ (c) $T = 180\text{ °C}$ e $RM = 6:1$ (d) $T = 200\text{ °C}$ e $RM = 6:1$

Figura 5.2 – Cinética da conversão de reação de ácido láurico com etanol contendo os dados experimentais (pontos) e curvas do modelo (linhas) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 6:1 e temperatura: (a) 120 °C ; (b) 150 °C ; (c) 180 °C e (d) 200 °C .

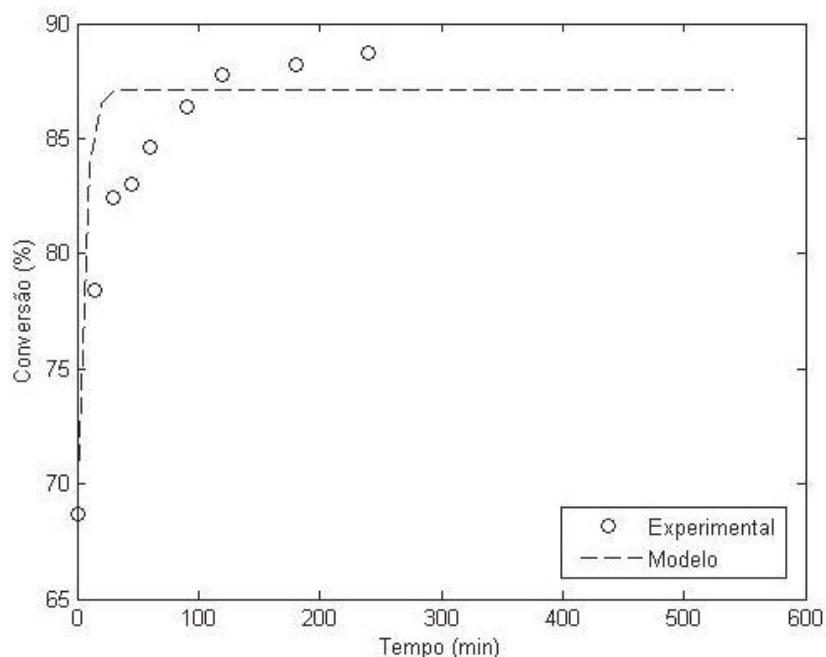


Figura 5.3 - Cinética da conversão de ácido láurico com etanol contendo os dados experimentais (pontos) e curvas do modelo (linhas) nas condições de razão molar etanol/ácido láurico 6:1 e de temperatura 250 °C.

De acordo com as Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, observa-se que o ajuste do modelo aos dados experimentais é bastante satisfatório, em que o modelo ajustado foi capaz de correlacionar e prever as diferentes condições da cinética reacional usadas neste trabalho. Ainda, o valores do desvio médio quadrático (*rmsd*) foi de 4,7 % em termos de conversão do ácido láurico.

$$rmsd = \frac{\sqrt{(X^{Calc} - X^{Exp})^2}}{n}$$

Conforme observado na Figura 5.1, verifica-se que o modelo foi melhor ajustado para a temperatura de 200 °C na razão molar etanol/ácido láurico 3:1. No caso da reação a 150 °C, o equilíbrio não foi atingido até o tempo experimental máximo de 4 horas (240 minutos) e o modelo acompanha essa tendência dos pontos experimentais apesar de não coincidirem.

Para as reações apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3 em que a razão molar etanol/ácido láurico é de 6:1, o modelo representa satisfatoriamente os pontos experimentais. De forma geral, observa-se o aumento da velocidade da reação com o aumento de temperatura. Observa-se que nas temperaturas de 120 e 150 °C o modelo prevê que um longo tempo de reação seria necessário para atingir o equilíbrio químico. Nas temperaturas de 180 e 200 °C, os valores de conversão máxima atingidos ao longo dos experimentos são próximos, porém através dos gráficos é possível visualizar que a cinética da reação de 200 °C tende a atingir o equilíbrio com uma velocidade ligeiramente maior. Isso confere com o fato da constante cinética ser maior com o aumento da temperatura. Na Figura 5.3, para a reação conduzida a 250 °C, a curva do modelo não passa sobre os pontos experimentais. Entretanto, esse resultado ainda é satisfatório ao analisar que os valores de conversão do modelo e experimentais coincidem no intervalo de 0 a 100 minutos. Neste caso, o modelo sugere que o equilíbrio é atingido em menos tempo do que o observado experimentalmente.

Na Figura 5.4 são apresentados valores de conversão obtidos em cada experimento com razão molar etanol/ácido láurico 6:1 no tempo de 240 minutos em função da temperatura da reação.

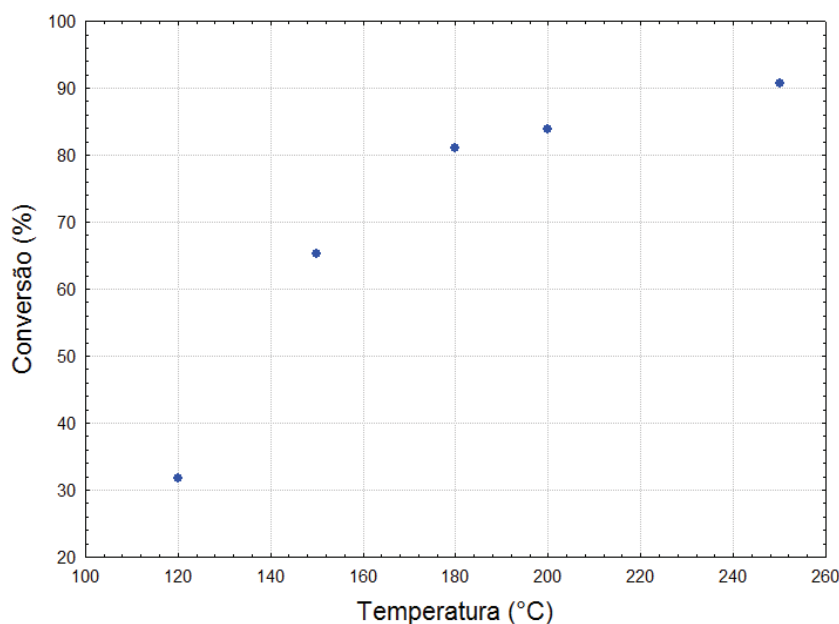


Figura 5.4 – Influência da temperatura na conversão experimental da reação de esterificação de ácido láurico com etanol. Foram considerados os dados no tempo fixo de 240 minutos e razão molar etanol/ácido láurico de 6:1 (não necessariamente são os pontos de conversão de equilíbrio).

Observa-se na Figura 5.4 que os valores de conversão aumentam significativamente de acordo com o aumento na temperatura da reação, porém esse comportamento segue uma curva que tende a estabilizar acima de 250 °C. Para reações conduzidas em temperaturas mais altas é possível que não resulte em valores significativamente maiores de conversão, além da possibilidade de deslocamento do equilíbrio por maior formação de água no sentido de consumo dos ésteres formados ou de degradação do produto, devido às altas temperaturas. O gasto energético decorrente do aumento de temperatura para a obtenção de um ligeiro aumento nos valores de conversão deve ser avaliado.

Na Figura 5.5 são apresentados os cálculos da conversão de equilíbrio para a reação de esterificação do ácido láurico com etanol em que são consideradas três situações: resultados do modelo cinético em regime permanente, cálculo por equilíbrio químico utilizando o

modelo de UNIFAC Líquido-Vapor para correção e cálculo por equilíbrio químico considerando um sistema ideal. Esses cálculos implementados no programa MATLAB[®] consideram um tempo de reação longo o suficiente para garantir que o equilíbrio seja atingido.

Conforme a Figura 5.5, observa-se que o sistema não pode ser considerado como ideal para o cálculo da conversão de equilíbrio nos experimentos realizados com razão molar etanol/ácido láurico 3:1 e 6:1. Ao considerar o sistema como ideal, os cálculos por meio do equilíbrio químico sugerem que os valores de conversão de equilíbrio sejam muito superiores aos valores observados experimentalmente, chegando próximos de 98 % de conversão. Entretanto, os valores obtidos considerando o modelo cinético em regime permanente podem ser considerados condizentes com os resultados dos cálculos através do equilíbrio químico utilizando UNIFAC LV como correção da não idealidade da fase reacional. Nota-se também que estes resultados são melhores com o aumento da temperatura onde as curvas tendem a se cruzar confirmando que o modelo cinético ajustado é bastante satisfatório.

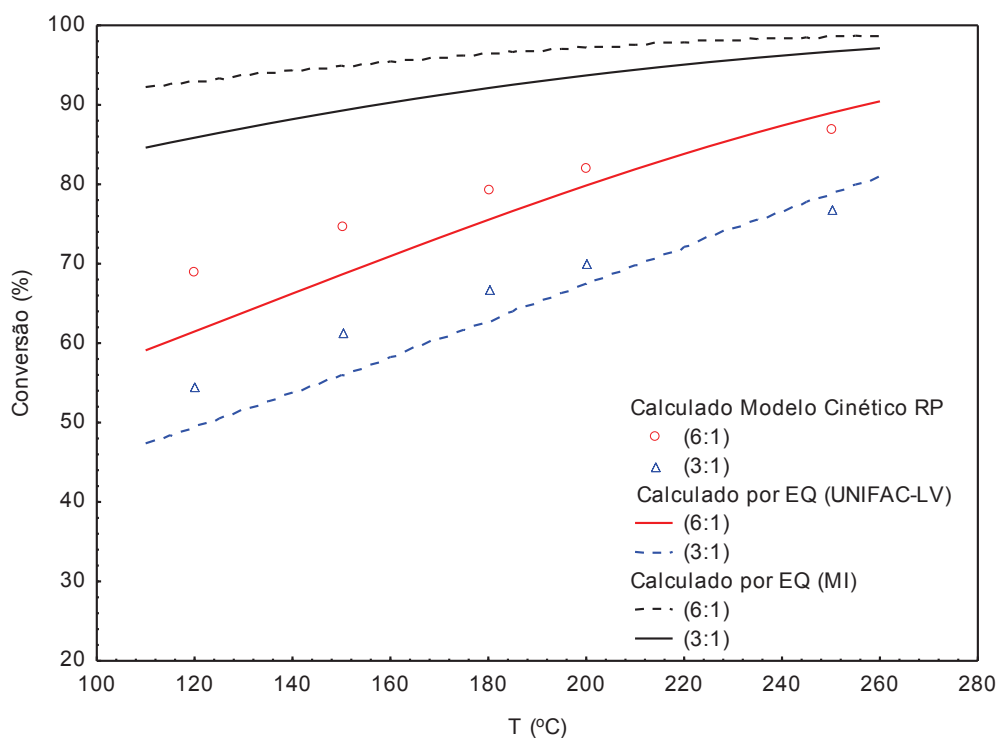


Figura 5.5– Conversão de equilíbrio para a reação de esterificação etílica do ácido láurico em diferentes temperaturas. Comparação entre valores calculados em regime permanente usando o modelo cinético ajustado e valores de cálculos de equilíbrio químico considerando o sistema ideal (MI) e não ideal (UNIFAC-LV).

Com os cálculos de conversão de equilíbrio utilizando o modelo UNIFAC é possível prever a influência da razão molar etanol/ácido láurico e temperatura, conforme apresentado na Figura 5.6. Essa análise é importante para prever os valores máximos que podem ser atingidos para as diferentes condições reacionais de esterificação do ácido láurico com etanol, tanto em estudos de bancada (laboratorial) quanto em situações industriais.

A partir dos resultados das simulações apresentados na Figura 5.6, considerando-se a razão de 6:1 a 250 °C, observa-se que a maior conversão de equilíbrio é de aproximadamente 90 %. Este resultado indica que neste processo, sem algum mecanismo de deslocamento da reação no sentido da formação dos produtos, não é possível atingir valores de conversão maiores que este. Isto pode ser verificado também na Figura 5.3 em que, na temperatura de

250 °C, há a tendência ao equilíbrio em torno de 90 % de conversão, mesmo o cálculo teórico da conversão de equilíbrio considerando um tempo muito longo de reação para assegurar que esteja no equilíbrio.

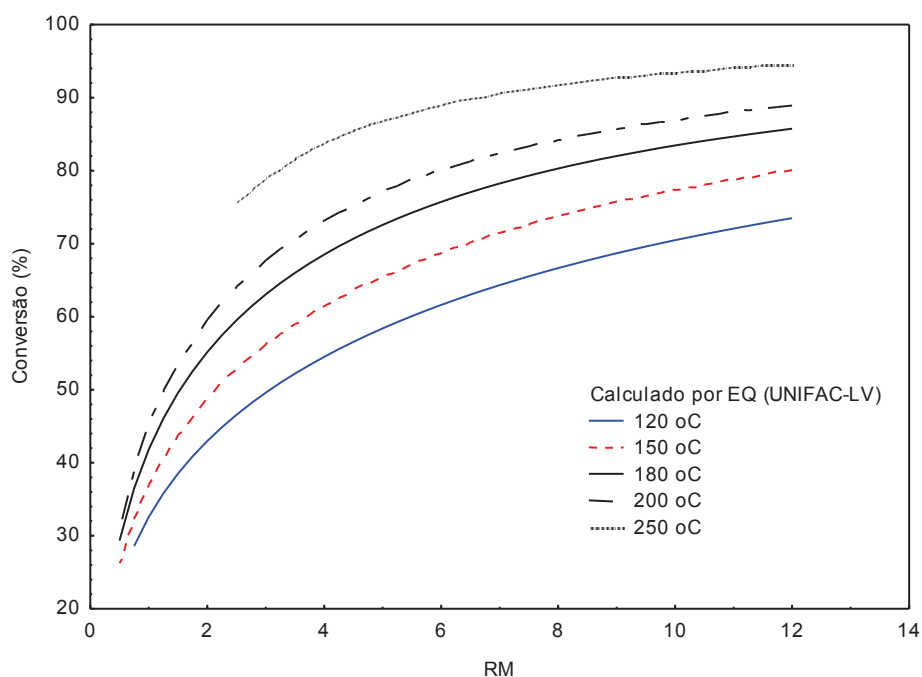


Figura 5.6 – Simulações de conversão de equilíbrio para a reação de esterificação etílica do ácido láurico em diferentes temperaturas e razões molares etanol/ácido láurico. Valores de equilíbrio químico calculados considerando o sistema não ideal (UNIFAC-LV).

Pode ser observado ainda, através das curvas apresentadas na Figura 5.6 que o comportamento de aumento dos valores de conversão de equilíbrio tende a estabilizar acima da razão molar etanol/ácido láurico de 12:1. Ou seja, conversões de esterificação de ácido láurico com etanol não são influenciadas pela adição de etanol para concentrações correspondentes acima de 12:1. Entretanto, para as temperaturas, por exemplo a 120, 150, 180 e 200 °C, o aumento na razão molar utilizada poderia resultar em um acréscimo de até 10 pontos percentuais ao valor da conversão de equilíbrio da reação.

5.3. Considerações Gerais

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, observa-se que a reação de esterificação do ácido láurico com etanol atinge uma conversão máxima em torno de 90 %, nas condições a 250 °C e razão molar etanol/ácido láurico de 6:1. Isto foi verificado através dos cálculos de equilíbrio. Na literatura, alguns trabalhos propõem a retirada da água que é formada durante a reação ou realizar o processo em duas etapas (PINNARAT e SAVAGE, 2010).

Através das curvas dos dados experimentais é possível visualizar o comportamento das reações nas temperaturas de 120 e 150 °C, as quais não atingiram a conversão de equilíbrio no tempo observado. Para as outras temperaturas superiores, nota-se a iminência de atingir este estado.

Atualmente, na literatura, poucos estudos são apresentados sobre esterificação não catalítica, porém, a partir deste trabalho, tem-se a proposição de parâmetros importantes e úteis na representação correta da cinética da reação de esterificação de ácido láurico com etanol anidro.

Observa-se ainda que, através de conversão térmica é possível atingir resultados semelhantes aos descritos em estudos catalíticos. Ressalta-se que a proposição deste trabalho, a execução da reação de esterificação de ácido láurico sem catalisador, pode simplificar o processo reacional e eliminar etapas de separação e de purificação. Em muitas situações, os custos e o próprio processo de produção do catalisador, além do desenvolvimento das etapas de separação após a produção de ésteres, podem onerar os custos finais de mercado do produto obtido, o que tornaria o gasto energético com o aumento de temperatura vantajoso. Outro fator importante é a necessidade de matérias-primas purificadas para não prejudicar a ação dos catalisadores. Esta limitação é contornada através do processo não catalítico.

Dessa forma, este trabalho contribui como comparativo para trabalhos futuros de estudo de viabilidade de processos catalíticos e não catalíticos para a produção de ésteres etílicos.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo da cinética da produção de ésteres etílicos através da reação de esterificação não catalítica do ácido láurico. As principais contribuições foram a obtenção de dados cinéticos experimentais e o ajuste de um modelo cinético capaz de correlacionar os dados experimentais obtidos, visto que existem poucos estudos sobre modelagem na literatura. Além disso, a obtenção dos parâmetros cinéticos contribui para futuros estudos em aplicações industriais ou comparativos de eficiência de catalisadores comumente utilizados.

Foi possível também comparar os dados experimentais com os resultados de conversões em ésteres encontrados na literatura, provenientes de estudos catalíticos. Estas comparações são importantes para avaliar as vantagens e desvantagens das aplicações de catalisadores em um processo comercial.

Como principais conclusões obtidas a partir deste trabalho, tem-se:

- O aumento de temperatura exerce grande influência no aumento dos valores de conversão em ésteres;
- O ajuste do modelo cinético foi satisfatório e os parâmetros gerados podem representar o processo observado em laboratório;
- O modelo de cálculo do equilíbrio químico, com a correção de não idealidade da fase líquida (meio em que ocorre a reação), pode ser utilizado para prever as conversões de equilíbrio de reação, comprovando que o sistema não pode ser considerado como ideal. Ainda, resultados de simulação de equilíbrio químico podem ser uma ferramenta útil na análise de resultados de conversão de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel;

De uma maneira geral, o presente trabalho apresentou resultados importantes no desenvolvimento dos processos alternativos para produção de biodiesel a partir de fontes de ácidos graxos e etanol.

6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base na realização deste trabalho, novos tópicos para pesquisas futuras são sugeridos:

- Realizar a esterificação de outros ácidos graxos purificados industrialmente;
- Realizar a esterificação de ácidos graxos provenientes de reação de hidrólise de óleos vegetais para gerar comparações com as matérias-primas compradas purificadas;
- Realizar a esterificação de misturas de ácidos graxos procurando um padrão do que seria proveniente de óleos vegetais;
- Utilizar etanol hidratado como agente esterificante para confirmar o efeito prejudicial da presença de água, mas manipulando variáveis de processo para otimizar a produção de ésteres;
- Realizar experimentos com diferentes volumes de meio reacional para analisar o efeito de carregamento do reator;
- Realizar experimentos em duas etapas de reação eliminando a água formada que poderia deslocar o equilíbrio;
- Realizar experimentos com refluxo para retornar o etanol, garantindo o excesso deste no meio reacional líquido onde ocorre a reação;

- Realizar um estudo do erro dos parâmetros cinéticos resultantes do ajuste dos dados experimentais;
- Utilizar as variáveis de processo estudadas e o modelo cinético descrito para dimensionar um *scale up* do processo.

7. REFERÊNCIAS

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO Nº. 14. De 11 de maio de 2012.

AOCS. Ca-5a-40 - Metodologia para Determinação de Ácidos Graxos Livres. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, 5th ed., Champaign: Illinois, 1998.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPAÑES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catalysis Letters*, 122, p. 20-25, 2008.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, p. 14-26, 2013.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. Production of biodiesel using free fatty acid feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p. 3275-85, 2012.

BARBOSA, S.L.; HURTADO, G.R.; KLEIN, S.I.; TIBÃES, G.G. PADILHA, R.J.; ORLANDI, P.M.; LACERDA, V. Pentacloroeto de nióbio: catalisador ou reagente

estequiométrico em reações de esterificação? In: *29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia-SP, 2006.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p. 2839-49, 2012.

BRAGA, V.S.; MACEDO, J.L.; GARCIA, F.A.; CARVALHO, I.B.L., RESCK, I.S.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Esterificação de ácido oléico utilizando catalisadores contendo pentóxido de nióbio suportado em cinza de casca de arroz. In: *6º Encontro de Catálise/Escola de Catálise CAJUCAT*, Aracaju-SE, jul. 2006.

CARDOSO, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa . Viçosa, MG, 2008.

CARMO JR., A.; DINIZ, C.T.; COSTA, C.E.F.; ZAMIAN, J.R.; ROCHA FILHO, G.N. Obtenção de biodiesel a partir da esterificação do ácido palmítico utilizando Al-MCM-41 como catalisador. In: *14º Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas-PE, 2007.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, Amsterdam, Netherlands, v. 215, n. 2, p. 227-236, 2003.

CONSTANTINO, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J*, 40, p. 1697-710, 1994.

CORDEIRO, C. S. Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (Trans)Esterificação (M)Etilica. Curitiba, 2008. Tese de Doutorado em Química Orgânica, Programa de Pós-Graduação em Química- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2008.

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

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic scf conditions. *Bioresour Technol*, 99, p. 1125-30, 2008.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, p. 6379-6384, 2007.

DIPPR[®]. Information and data evaluation manager, public version 1.2.0, 2000.

GOMES, M.M.R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe. 2008

GONÇALVES, J. A. Esterificação de Compostos Modelos Sobre Ácido Nióbico para Produção de Biodiesel. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.J.N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Processing Technology* 2009; 90: 1502-14.

HOYDONCKX, H. E. Esterification and transesterification of renewable chemicals. *Topics in Catalysis*, 27, p. 83–96, 2004.

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

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure component properties from group contributions. *Chem. Eng. Commun.*, v. 57, p. 233-243, 1987.

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

LEÃO L.S., Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos sobre o Ácido Nióbico. Dissertação de Mestrado. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

LIMA, L. L. Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação do Óleo de Mamona e Soja. Dissertação de Mestrado. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

LISBOA, F., Lauratos de Metais como Catalisadores para a Esterificação (M)Etílica do Ácido Láurico: Perspectivas de Aplicação na Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.

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

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

MELO JR, C.A.R., Esterificação Catalítica e Não-Catalítica para Síntese de Biodiesel em Reator Microondas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Brasil, 2008.

MOREAU, Vitor Hugo *et al.* Produção experimental de biodiesel por transesterificação enzimática. *Revista da Rede de Ensino Ftc*, Salvador, n. , p.1-14, 2008.

NASCIMENTO, L.A.S.; ANGÉLICA, R.S.; DA COSTA, C.E.F.; ZAMIAN, J.R.; DA ROCHA FILHO, G.N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, 51, P. 267-73, 2011.

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

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, P. J. The properties of gases and liquids. 5th ed. New Yourk, USA: McGraw-Hill; 2001.

PORTAL BIODIESEL BR. Processo de produção de biodiesel por rota supercrítica. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/processo-producao-biodiesel-rota-supercritica-010211.htm>, consultado em: 24/02/2013.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. DE A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K. ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos de mamona (*ricinus communis l.*) e soja (*glycine max*). In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas-PE, 2007.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G.M.; DI SERIO, M.; TESSER R. *Main Technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges*. *Catalysis Today*, 195, p. 2-13, 2012.

SANDLER, S.I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4th Ed. John Wiley & Sons, 2006.

SANTOS, F.F.P.; MATOS, L.J.B.L.; CARTAXO, S.J.M.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F.A.N.; DIAS, F.P. Esterificação de Óleo Residual por Processo Sonoquímico em Rota Etilica. In: *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília-DF, 2007.

SCABIO, A., FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S. Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28 (1), p. 19-23, 2005.

SCHUCHARDT, U., GARCIA, C. M., TEIXEIRA, S., MARCINIUK, L. L. Matérias primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida. In: *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília-DF*, 2006.

SILVA, C. C. Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando a Hidrotalcita como Catalisador. Dissertação de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Alcoólise de Óleos Vegetais e Gordura Animal Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos. In: *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília, set. 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, P. M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica, *Química Nova*, 30 (3), p. 667-676, 2007.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44, p. 7978-7982, 2005.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 115, p. 793-801, 2004.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. *Fuel Processing Technology*. 90, P. 770, 2009.

ZATTA L.; DA COSTA GARDOLINSKI J.E.F.; WYPYCH F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. *Applied Clay Science*, 51, p. 165-9, 2011.

APÊNDICE A

A.1. CURVAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO

As curvas de aquecimento e resfriamento para cada temperatura e razões molares etanol/ácido láurico foram construídas através dos dados de temperatura do meio reacional a cada um minuto.

Os pontos de aquecimento foram anotados ao iniciar o aquecimento da camisa elétrica até atingir a temperatura do experimento pré-determinada. Após o tempo de reação, cessou-se o calor proveniente da camisa elétrica e foram anotadas as temperaturas de resfriamento durante o tempo de 20 minutos padronizado para todos os experimentos.

As Figuras A.1 e A.2 apresentam as curvas de aquecimento e resfriamento para os experimentos com razões molares etanol/ácido láurico 3:1 e 6:1, respectivamente.

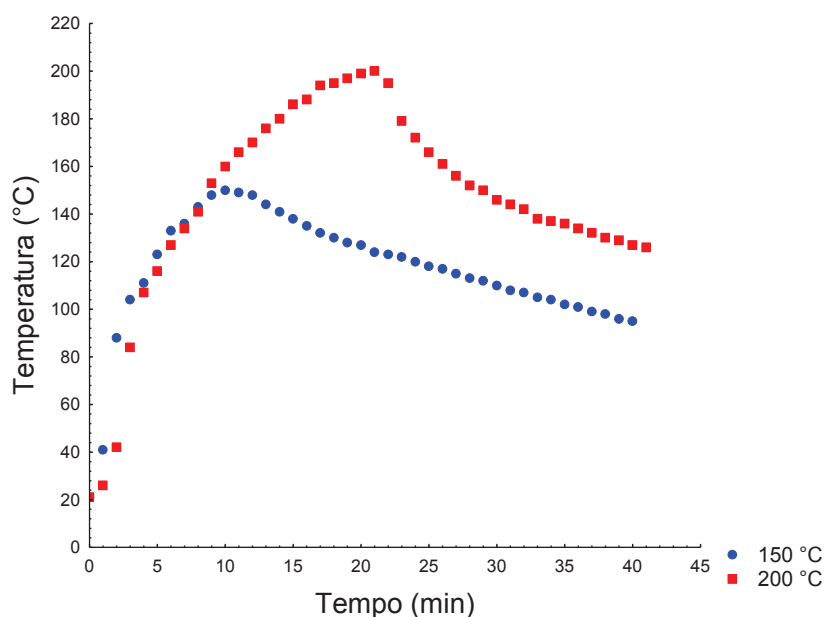


Figura A.1 – Curvas de aquecimento e resfriamento para os experimentos nas temperaturas de 150 e 200 °C, e com razão molar etanol/ácido láurico 3:1.

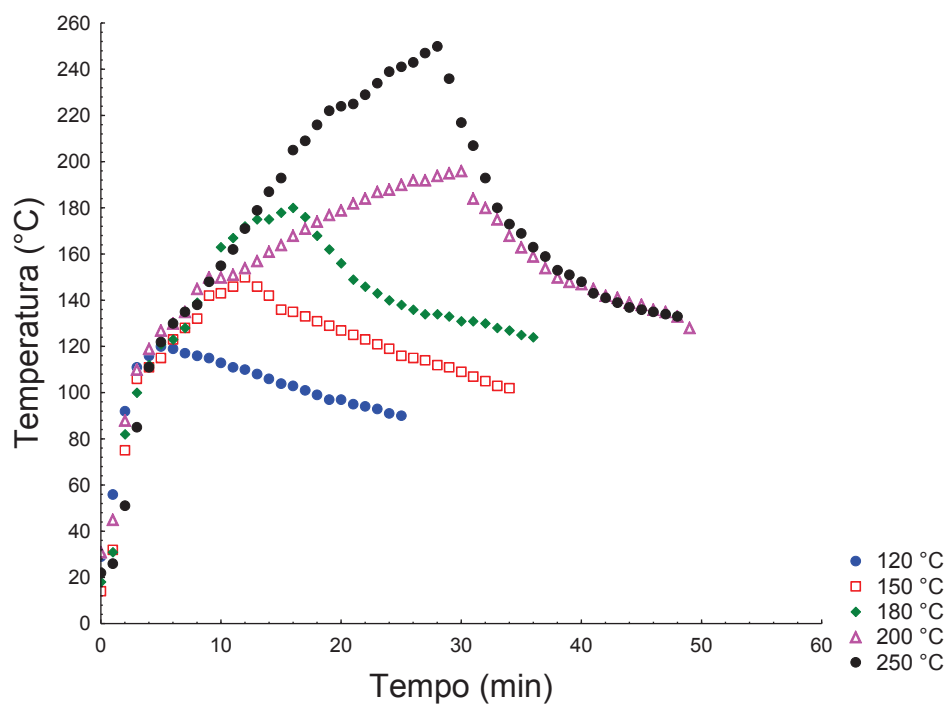


Figura A.2 – Curvas de aquecimento e resfriamento para os experimentos nas temperaturas de 120, 150, 180, 200 e 250 °C, e com razão molar etanol/ácido láurico 6:1.

APÊNDICE B

B.1. MEDIDAS DE PRESSÃO

A pressão durante os experimentos no interior do reator foi medida por um transdutor de pressão. Os valores são apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Pressão medida durante a reação no interior do reator.

Exp	T (°C)	RM	PRESSÃO MEDIDA		
			psi	MPa	bar
1	150	3:1	60	0,41	4,14
2	200	3:1	150	1,03	10,34
3	120	6:1	30	0,21	2,07
4	150	6:1	80	0,55	5,52
5	180	6:1	190	1,31	13,10
6	200	6:1	250	1,72	17,24
7	250	6:1	360	2,48	24,82