



PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO

Pedro Wagner de Carvalho Falcão

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Ângela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro

Mai de 2011

PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO

Pedro Wagner de Carvalho Falcão

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Profa. Ângela Maria Cohen Uller, Dr. Ing.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Lúcio Cardozo Filho, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Prof. Gustavo Platt, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2011

Falcão, Pedro Wagner de Carvalho

Produção de biodiesel em meio supercrítico/Pedro Wagner de Carvalho Falcão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

X, 507 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Ângela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 283-305.

1. Produção de biodiesel. 2. Etanol Supercrítico. 3. Síntese enzimática. I. Uller, Ângela Maria Cohen et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

“Gente é pra brilhar, não pra morrer de fome.”

Caetano Velloso

A todas as pessoas que trabalham em prol da educação com empenho, seriedade e profissionalismo.

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Profa. Ângela Maria Cohen Uller e Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Aos membros da comissão examinadora por aceitarem o convite de participar da etapa final desta tese contribuindo com suas sugestões e correções da versão preliminar desta tese para a qualidade do trabalho final.

Aos meus familiares e amigos pelas costumeiras bênçãos, apoio e confiança.

Ao Professor Tito Lívio Moitinho Alves. Além da atenção, generosidade e profissionalismo demonstrados ao longo destes quatro anos, ser-lhe-ei eternamente grato pela concessão do Laboratório de Bioprocessos do PEQ-COPPE, sob sua supervisão, para as análises do teor de glicerina nas amostras.

Aos professores e funcionários do PEQ.

Ao Prof. Alexandre Guedes Torres, supervisor do Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Instituto de Química, UFRJ, e sua equipe pela ajuda na determinação da composição química do óleo de soja.

Ao meu orientador do mestrado, Prof. Theo de Loos, da Universidade Técnica de Delft (TUDELFT), Holanda, pelos ensinamentos e pela oportunidade que me deu de lidar com muitas das ferramentas utilizadas nesta tese.

Aos técnicos de laboratório Renan e Monique pela imensa dedicação, amizade e profissionalismo observados durante o período de experimentos. Na ausência desta valiosa ajuda, as dificuldades seriam certamente muito maiores. Sentirei muita falta do nosso agradável convívio.

Aos colegas Alcides, Shayane e Ariana, pela amizade e grande ajuda com as análises durante o período de experimentos.

Aos colegas que passaram e aos que ainda estão no Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ), EQ-UFRJ, pelos momentos interessantes que dividimos. Reinaldo, Bruno, Fábio, Cauê, Leandro, Marcela, Tini, Raquel, Hugo, Leonardo, dentre outros, contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Aos ex-alunos e orientandos dos Projetos Finais do curso de graduação da EQ, muitos deles hoje meus amigos, pela oportunidade de transferir um pouco do conhecimento que adquiri durante o exercício da minha profissão.

À CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro e concessão da bolsa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO

Pedro Wagner de Carvalho Falcão

Maio/2011

Orientadores: Ângela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

Ao contrário dos métodos convencionais de produção de biodiesel, a rota com álcoois supercríticos que não usa catalisador homogêneo e não é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres parece uma alternativa promissora. Como a condição supercrítica do álcool promove a homogeneidade da mistura reacional, conversões elevadas podem ser obtidas em curto espaço de tempo. Além disso, a purificação é mais simples do que na rota alcalina devido à ausência da etapa de separação do catalisador. Neste estudo um aparato experimental foi montado para investigar a produção de biodiesel de soja através da reação transesterificação em batelada sem catalisador usando-se etanol supercrítico ou mistura supercrítica etanol+CO₂ e também catalisada por lipase Novozym® 435 na presença de CO₂. Conversão de 61,6% foi observada com etanol supercrítico em 40 minutos, 26,3% com mistura etanol+CO₂ em 30 minutos e 36,4% em 5 horas na rota enzimática. Os dados de conversão versus tempo foram modelados de modo a obter os parâmetros cinéticos e os resultados previstos corroboram com os experimentais. O estudo incluiu uma parte computacional envolvendo a modelagem de equilíbrios de fases para avaliar quatro modelos termodinâmicos distintos quanto à representação de dados de equilíbrio diversos, coletados da literatura aberta, de misturas binárias e ternárias dos componentes envolvidos na síntese de biodiesel em meio supercrítico com e sem catálise enzimática.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

BIODIESEL PRODUCTION IN SUPERCRITICAL MEDIUM

Pedro Wagner de Carvalho Falcão

May/2011

Advisors: Ângela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

Biodiesel production in supercritical medium sounds promising in comparison with the conventional technology due to the absence of catalyst and no negative effects caused by the presence of free fatty acids and water. Under supercritical conditions the reaction mixture achieves complete miscibility and, as a consequence, high conversions can be obtained in short period of time. Besides, the purification is simpler than in the alkaline route because there is no catalyst to be removed from the products. Therefore, in this thesis an experimental apparatus was assembled in order to carry out the production of soybean fatty acid ethyl esters through batch wise transesterification reaction without catalyst with supercritical ethanol or with supercritical mixture ethanol+CO₂, and with lipase Novozym® 435 in the presence CO₂. Conversion of 61.6% was observed with supercritical ethanol in 40 minutes, 26.3% with mixture ethanol+CO₂ in 30 minutes and 36.4% in 5 hours with the enzymatic method. The kinetic data were modeled, the kinetic parameters were determined, and the model was rather successful in reproducing the experimental data. This study includes the modeling of phase equilibria data retrieved from the open literature with four thermodynamic models. The experimental data comprises binary and ternary mixtures of the components involved in the biodiesel production process via supercritical routes.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - ASPECTOS FUNDAMENTAIS.....	12
2.1. Histórico do uso de óleos vegetais no motor diesel.....	12
2.2. Produção de óleos vegetais e o contexto brasileiro do biodiesel.....	13
2.3. Emissões gasosas decorrentes da queima de biodiesel.....	19
2.4. Reação de transesterificação.....	21
2.4.1. Transesterificação com catalisador ácido.....	23
2.4.2. Transesterificação com catalisador alcalino.....	24
2.4.3. Transesterificação com álcool em condições supercríticas sem catalisador.....	26
2.4.4. Transesterificação com catálise enzimática.....	28
2.4.4.1. Efeitos de transferência de massa nas reações enzimáticas.....	35
2.4.4.2. Efeito da concentração de álcool na atividade e na transesterif. enzimática.....	36
2.4.4.3. Efeito da concentração de glicerina na atividade e na transest. enzimática.....	37
2.4.4.4. Efeito da temperatura na atividade da lipase e na transesterificação enzimática.....	37
2.4.4.5. Efeito da pH na atividade da lipase e na transesterificação enzimática.....	38
2.4.5. Transesterificação com catálise enzimática em meio supercrítico.....	39
2.5. A questão da glicerina.....	45
2.6. Modelagem termodinâmica do comportamento das fases.....	46
2.6.1. Abordagem baseada na termodinâmica estatística.....	50
2.6.2. Abordagem baseada na equação de estado SAFT-ConvexBody.....	56
2.6.3. Abordagem baseada em equações de estado cúbicas.....	67
2.7. Equilíbrio de fases das misturas CO ₂ +compostos do processo de biodiesel.....	71
2.8. Considerações gerais.....	74
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	75
3.1. Revisões sobre a tecnologia de produção de biodiesel em geral.....	76
3.2. Síntese de biodiesel com álcoois em estado supercrítico sem catalisador.....	79
3.3. Síntese de biodiesel com álcool supercrítico e catálise heterogênea.....	105
3.4. Síntese enzimática de biodiesel com álcoois em estado subcrítico.....	106
3.5. Síntese de biodiesel com álcoois em estado subcrítico com cat. enzimática e CO ₂ ..	114
3.6. Propriedades físicas e equilíbrios de fases de misturas.....	119
3.7. Considerações finais sobre a revisão bibliográfica.....	132
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	134
4.1. Especificação dos reagentes e outras substâncias utilizadas.....	134
4.2. Aparato Experimental	135
4.3. Procedimento experimental	140

4.3.1. Procedimento experimental para a reação enzimática na presença de CO ₂	143
4.3.2. Procedimento experimental para a reação com etanol supercrítico.....	149
4.3.3. Procedimento experimental para a reação com mistura etanol+CO ₂	155
4.4. Métodos Analíticos.....	163
4.4.1. Caracterização do óleo de soja.....	163
4.4.2. Determinação do índice de acidez do óleo de soja.....	163
4.4.3. Determinação da atividade lipásica (método titulométrico).....	165
4.4.4. Determinação da concentração de glicerina na amostra do reator.....	167
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	170
5.1.1. Parte Experimental - Determinação da caracterização química do óleo de soja...	170
5.1.2. Parte Experimental - Determinação do índice de acidez do óleo de soja	171
5.1.3. Parte Experimental - Determinação da atividade lipásica da Novozym® 435.....	171
5.1.4. Síntese de biodiesel etílico de soja via transesterificação enzimática com CO ₂ ...	171
5.1.5. Síntese de biodiesel de soja via transesterificação com etanol supercrítico.....	177
5.1.6. Síntese de biodiesel de soja via transesterificação com etanol+CO ₂	184
5.2. Parte Computacional - Modelagem do comportamento das fases.....	187
5.2.1. Estimação de parâmetros das equações de estado para os componentes puros.....	188
5.2.2. Modelagem de misturas envolvendo os compostos de interesse.....	195
5.2.2.1. Mistura binária CO ₂ + etanol.....	196
5.2.2.2. Mistura binária CO ₂ + óleos de girassol e soja.....	234
5.2.2.3. Mistura binária CO ₂ + biodiesel etílico de soja.....	239
5.2.2.4. Mistura binária CO ₂ + triglicerídeos.....	241
5.2.2.5. Mistura binária CO ₂ + ésteres etílicos derivados de triglicerídeos.....	246
5.2.2.6. Mistura binária etanol + glicerina.....	256
5.2.2.7. Mistura binária etanol + ésteres etílicos derivados de triglicerídeos.....	261
5.2.2.8. Mistura binária metanol + ésteres metílicos derivados de triglicerídeos.....	266
5.2.2.9. Mistura ternária biodiesel etílico de soja+etanol+glicerina.....	268
5.2.2.10. Mistura ternária biodiesel etílico de soja+etanol+óleo de soja.....	273
6 - CONCLUSÕES.....	277
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	283

1 - INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial, a humanidade passou a utilizar intensivamente os combustíveis fósseis, consumindo uma parcela significativa das reservas disponíveis. Futuramente a limitação ao uso destes recursos não será devida apenas ao esgotamento dos mesmos, mas principalmente, à diminuição da capacidade do meio ambiente de absorver os gases provenientes das suas combustões. Consequentemente, evitar a dependência dos recursos fósseis representa um pré-requisito para a humanidade planejar o futuro e um outro estilo de vida.

Há um grande interesse pelas fontes alternativas de energia porque, excetuando-se a hidroeletricidade e a energia nuclear, a maior parte da energia consumida mundialmente provém de fontes não renováveis e de suprimento limitado. Logo, no futuro as fontes renováveis de energia tenderão a dominar o sistema de fornecimento de energia. Não existe alternativa, pois a humanidade não pode basear indefinidamente sua vida a partir da utilização de recursos energéticos finitos. Portanto, a gestão sustentável das fontes de energia tornou-se um grande desafio para a sociedade moderna, pois o consumo de energia está diretamente ligado ao crescimento econômico e as emissões de carbono aumentarão mesmo com a introdução de veículos, edifícios e equipamentos energeticamente mais eficientes.

Desde meados do século XIX, sabe-se que o dióxido de carbono é capaz de reter calor na atmosfera e, em consequência disso, concentrações elevadas deste produto conduzem inevitavelmente à elevação da temperatura do planeta. A remediação da crescente tendência de aquecimento global decorrente da intensificação do efeito estufa requer um compromisso sério com um tipo de energia que gere pouco ou, idealmente, nenhum carbono. Para suprir a forte demanda de energia, gerando o menor impacto possível no meio ambiente, é vital que a matriz energética mundial seja diversificada e torna-se imperativo que a busca por fontes de energia que substituam os combustíveis fósseis faça parte do cotidiano atual. A descoberta da produção de energia mais barata e limpa pode levar uma nação a garantir uma posição relevante na lista das grandes economias mundiais no futuro. Neste contexto, comparando com outras nações, o Brasil

se encontra em posição privilegiada por dispor de uma matriz energética baseada em um elevado uso de energias renováveis.

As fontes renováveis de energia deveriam constituir um item essencial de uma estratégia global de desenvolvimento sustentável. Elas promovem o decréscimo da dependência das importações de energia e garantem um suprimento sustentável. Adicionalmente, as fontes renováveis de energia ajudam a melhorar a competitividade das indústrias e podem ter um impacto positivo no desenvolvimento de regiões remotas por meio da geração de emprego.

O diesel desempenha uma função essencial na economia de um país, já que é usado em caminhões, ônibus, locomotivas, geradores elétricos, etc. Segundo RIBEIRO (2006), de toda energia primária utilizada no mundo em 1999, 43% foi oriunda do petróleo e 58% do consumo total de petróleo foi destinado ao setor de transportes que foi o único a apresentar elevação no consumo (~53%) desde as primeiras crises de abastecimento dos anos 70. No Brasil, o petróleo também lidera como fonte de combustível. Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [ANP, 2010], a produção brasileira de petróleo cresceu 6,9% em 2009, atingindo 2 milhões de barris por dia, e o Brasil alcançou a 14ª posição entre os maiores produtores mundiais de petróleo.

O setor de transportes é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes. Atualmente a maior preocupação é o transporte rodoviário que tem apresentado um crescimento considerável, principalmente nos países emergentes, em decorrência do aumento da população e das riquezas geradas e distribuídas. Estimativas sinalizam que nas próximas décadas o uso de energia em transporte nos países em desenvolvimento representarão aproximadamente 40% do consumo da energia mundial.

Alternativas para o diesel têm que ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivas e não oferecer danos ao meio ambiente. Por isso, os triglicerídeos, representados pelos óleos vegetais e gorduras animais, são opções potenciais de precursores para a substituição do diesel convencional. A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustível tem sido reportada desde a invenção dos motores Diesel, por Rudolph Diesel, em 1900. Os óleos graxos seriam uma alternativa para substituir o

diesel mineral, mas características tais como alta viscosidade e teor de ácidos graxos livres causam danos aos motores diesel quando os óleos vegetais são usados diretamente.

O fato das maiores reservas mundiais de petróleo estarem localizadas em zonas de conflito, a espiral de preços observada desde o início deste século até meados de 2008, a questão ambiental e a atual crise econômica formam condições conjunturais no cenário mundial que requerem uma avaliação criteriosa de um produto da agricultura que em um passado não muito distante ocupava um papel meramente de coadjuvante: o óleo vegetal. Este produto passou a desempenhar uma função importante não somente como alimento e matéria-prima industrial, mas também, de forma relevante, como fonte de energia.

Sendo um dos métodos mais usados industrialmente para converter os óleos vegetais em uma forma mais adequada para serem empregados como combustível, a transesterificação consiste na conversão do óleo em seu correspondente éster de ácido graxo através de sua reação com um álcool de cadeia curta que é usado para remover a glicerina da estrutura molecular dos triglicerídeos que formam o óleo. Foi descoberta em 1846 quando Rochieder sintetizou a glicerina através da etanolise do óleo de mamona [DERMIBAŞ (2005)]. Desde então, a transesterificação tem sido investigada em muitas partes do mundo.

Nas reações de transesterificação há a troca do grupo alcoxi de um éster (-OR) pela hidroxila de um álcool. A catálise homogênea alcalina ou ácida é largamente utilizada, mas a catálise heterogênea, seja com óxidos de metais ou carbonatos seja com enzimas, é também uma rota possível. Partindo-se de triglicerídeos o processo da transesterificação gera um produto (o biodiesel) com viscosidade menor que a do reagente principal e a glicerina como subproduto. O biodiesel é, portanto, constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos a partir de fontes biológicas renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais.

Vários pesquisadores têm estudado as condições operacionais e os parâmetros importantes da transesterificação de triglicerídeos tais como os óleos de peixe, soja, canola, algodão, girassol, amendoim, linhaça, sebo, mamona, dentre outros. Segundo

DERMIBAŞ (2005), existem mais de 350 oleaginosas identificadas que podem ser consideradas combustíveis alternativos potenciais para os motores diesel dentre as quais girassol, soja, algodão, canola, amendoim, mamona, pinhão manso e dendê merecem destaque. Como estas fontes derivadas de produtos naturais são biodegradáveis e não tóxicas, o biodiesel tornou-se atrativo para substituir o diesel derivado do petróleo e destaca-se por ser o único combustível atualmente disponível que tem um balanço positivo num ciclo de vida global de energia, gerando 3,2 unidades de energia por unidade de combustível fóssil consumido contra 0,83 unidades de energia que são obtidas com o diesel de petróleo, conforme reportado por KISS e colaboradores (2006). Apesar das controvérsias a respeito de possíveis desmatamentos e da competição com a cadeia alimentar de certas oleaginosas, do ponto de vista ambiental o biodiesel é altamente favorável, pois pode ser produzido a partir de biomassa e é mais degradável do que o diesel convencional.

O biodiesel tem elevado número de cetano (acima de 40 que é o valor pertencente ao diesel de petróleo), alto ponto de fulgor ($>130^{\circ}\text{C}$) e contribui menos para o aquecimento global do que diesel convencional. Além disso, os motores que operam com o biodiesel emitem menos monóxido de carbono, hidrocarbonetos, materiais particulados, dióxido de enxofre e compostos halogenados. Com o seu uso as emissões de CO_2 são praticamente anuladas pela renovação da biomassa que volta a crescer e na fotossíntese o mesmo CO_2 emitido é consumido.

No que diz respeito ao tipo de álcool utilizado na síntese de biodiesel, o metanol é comumente empregado mundialmente devido, em parte, ao baixo custo. Entretanto, etanol é um álcool altamente indicado para o processo de transesterificação porque é derivado de produtos agrícolas e, portanto, renovável e menos danoso para o ambiente. Etanol é produzido através da fermentação de açúcares derivados de amidos e nos EUA e China é largamente obtido a partir de milho. No Brasil usa-se etanol como combustível desde 1925. Atualmente é obtido comercialmente pela fermentação, catalisada por leveduras, da sacarose oriunda da cana-de-açúcar com rendimento típico de 72,5 litros de etanol por tonelada de cana e as plantações mais modernas alcançam rendimentos de até 60 toneladas de açúcar por hectare de terra plantada de acordo com DERMIBAŞ (2005). Além de gerar emprego no campo, a produção de etanol via

biomassa é uma maneira de reduzir não só o consumo de petróleo como também a poluição atmosférica e o efeito estufa.

Apesar de ser largamente utilizado em escala industrial o processo convencional de transesterificação catalítica alcalina possui alto custo de produção e elevada demanda de energia, pois envolve as etapas de reação, recuperação dos reagentes não convertidos, separação do catalisador dos reagentes, purificação dos ésteres, separação da glicerina e o tratamento do efluente líquido alcalino. As maiores dificuldades estão relacionadas com a mistura reacional contendo duas fases líquidas (óleo e álcool) e com a separação do catalisador que não pode ser reciclado. Além disso, a recuperação da glicerina é difícil, o processo requer tratamento da água residual resultante das lavagens e é limitado pelo efeito nocivo da presença de água e ácidos graxos livres na reação.

Para superar as desvantagens inerentes aos métodos que usam as catálises ácida ou alcalina, que podem limitar a disponibilidade do biodiesel como combustível, processos enzimáticos usando lipases têm sido desenvolvidos recentemente. Ao contrário dos processos convencionais que usam catálise alcalina, as rotas biocatalíticas permitem conduzir a transesterificação de uma grande variedade de óleos na presença de impurezas ácidas, tais como ácidos graxos livres. As lipases têm sido largamente reportadas na literatura como catalisadores efetivos para a reação de transesterificação de óleos e a síntese enzimática do biodiesel tem atraído bastante atenção devido à obtenção de biodiesel com elevada pureza, sendo a separação da glicerina mais simples comparando com os métodos convencionais devido à ausência de subprodutos saponificados e dos resíduos aquosos contendo glicerina e álcool oriundos das lavagens para remover os sabões. Todavia, o custo da enzima imobilizada é elevado e representa uma barreira para a produção industrial do biodiesel por esta via. Além disso, as transesterificações enzimáticas são limitadas por transferência de massa, pois estas reações, quando feitas em meio não aquoso, são heterogêneas em relação ao solvente e, portanto, controladas pela taxa de difusão na superfície da enzima imobilizada.

No intuito de viabilizar o processo a enzima pode ser reutilizada caso seja imobilizada numa partícula sólida adequada e esta medida evita a perda da enzima e proporciona um aumento considerável do tempo de utilização da mesma. Entretanto, a atividade de algumas enzimas imobilizadas decresce no decorrer do tempo devido à

inativação promovida pela exposição aos álcoois. De acordo com SHIMADA e colaboradores (2002) e ROYON e colaboradores (2006), lipases são desativadas devido ao contato da enzima com a fase polar orgânica imiscível resultante da solubilidade parcial do álcool e da glicerina na fase óleo.

Enquanto a reação não catalítica é lenta em condições brandas de temperatura e pressão, altas conversões podem ser obtidas em menos de 30 minutos operando-se nas proximidades do ponto crítico do álcool em questão já que em tais condições o álcool e o óleo formam uma mistura homogênea. De acordo com SAKA e KUSDIANA (2001) e WARABI e colaboradores (2004), os triglicerídeos praticamente apolares podem ser adequadamente solvatados em álcoois de cadeia curta no estado supercrítico. A transesterificação com álcoois supercríticos não requer uso de catalisador e não é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres conforme observaram VARMA e MADRAS (2007). Adicionalmente, o processo de purificação pós-reação é simplificado pela ausência da etapa de separação do catalisador da mistura reacional. Conversões acima de 95% foram observadas por MADRAS e colaboradores (2004) e RATHORE e MADRAS (2007) em 40 minutos de reação, a 350°C e 200 bar, com etanol supercrítico e óleos de girassol e dendê, respectivamente.

Embora as condições severas de pressão e temperatura e elevada razão molar álcool:óleo requeridas para a síntese em álcool supercrítico sejam consideradas como obstáculos determinantes para a comercialização desta rota, a produção de biodiesel com álcoois supercríticos sem catalisador aparece como uma alternativa interessante para substituir o processo de transesterificação catalítica e tem sido objeto de pesquisas realizadas mundialmente. Uma redução na severidade da reação, assim como na razão molar álcool:óleo, pode ser obtida substituindo-se o álcool supercrítico por uma mistura supercrítica contendo álcool e um cossolvente conforme foi observado por HAN e colaboradores (2005), que investigaram a síntese de biodiesel com óleo de soja e mistura metanol+CO₂, CAO e colaboradores (2005), que sintetizaram biodiesel metílico de soja na presença de propano ou CO₂ supercríticos, Santos (2009) que empregou etanol+propano e TAN e colaboradores (2010) que usaram mistura metanol+heptano.

Por exibirem densidades comparáveis aos líquidos e difusividades e tensões superficiais similares aos gases, os fluidos supercríticos são vistos como uma alternativa

potencial para solventes em reações químicas e separações. Características relevantes para os solventes, tais como constante dielétrica e densidade podem ser ajustadas com relativa facilidade num amplo intervalo de pressão e temperatura. Como a taxa da reação de transesterificação em solventes orgânicos é limitada por transferência de massa, a transesterificação enzimática em meio supercrítico pode ser considerada como uma abordagem vantajosa porque as taxas de difusão são elevadas o que resulta num aumento da taxa da reação. Dentre os fluidos supercríticos o dióxido de carbono apresenta várias vantagens sobre outros solventes orgânicos. Não é inflamável nem tóxico e exibe comportamento supercrítico em condições amenas de temperatura (acima de 31,3°C) que não prejudicam a da enzima. É relativamente barato e de fácil obtenção, já que é produzido como subproduto de reações de fermentações, combustões e síntese da amônia. Como a solubilidade dos ácidos graxos de cadeia longa e ésteres correspondentes em CO₂ é desprezível em temperatura e pressão ambientes, o solvente pode ser facilmente removido da mistura após reação através da despressurização do sistema. Entretanto, o CO₂ supercrítico possui efeitos negativos sobre as enzimas, já que diminui o pH do microambiente enzimático e forma ligações covalentes envolvendo os grupos aminoácidos livres na superfície da proteína gerando carbamatos [WRIGHT e colaboradores, 1944].

MADRAS e colaboradores (2004) reportaram conversão máxima de 27% em 6 horas na síntese enzimática do biodiesel a partir de óleo de girassol com etanol na presença de CO₂ supercrítico enquanto que RATHORE e MADRAS (2007) observaram conversão máxima de 60-70% em 8h com óleo de dendê. Em ambos os trabalhos as reações foram conduzidas em temperatura de aproximadamente 45°C e 73,8 bar usando a lipase imobilizada Novozym® 435. A baixa conversão do óleo de girassol foi atribuída à inibição da enzima devido ao etanol. Apesar das desvantagens mencionadas anteriormente, a síntese enzimática do biodiesel em CO₂ parece promissora e requer continuidade nas pesquisas principalmente no que diz respeito à avaliação, experimental e/ou via modelagem matemática, de métodos que remediem os efeitos de inibição da enzima pelo álcool resultando em melhorias na etapa de reação, e à tecnologia de produção da enzima imobilizada visando ao decréscimo no custo da mesma. Além disso, é importante investigar os benefícios e quantificar detalhadamente a redução de custos da etapa de separação da rota enzimática com CO₂ supercrítico comparando-os com aqueles resultantes do processo de produção de biodiesel convencional.

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores mundiais de biodiesel com uma produção anual de 2,4 bilhões de litros em 2010. A capacidade nominal instalada em 2010 de produção alcançou 5,8 bilhões de litros por ano. De acordo com o Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, de 2004, a partir de 2013 todo o diesel comercializado no Brasil deve conter 5% de biodiesel (B5). A medida visa à diminuição do consumo de combustíveis fósseis e minimização dos impactos ambientais. A estimativa de produção anual para 2013 é de 2,4 bilhões de litros. Há cerca de 110 usinas instaladas em 25 estados. Com o intuito de absorver o crescimento da produção a partir do segundo semestre de 2008 houve o aumento do percentual de biodiesel no diesel de 2% para 3%. Em meados de 2009 o percentual foi elevado para 4% e em janeiro de 2010 o B5 entrou em vigor.

O biodiesel representa uma opção estratégica para o Brasil devido à abundância de matérias-primas (óleos e etanol) e à existência de tecnologia para produzi-las, sendo o etanol uma vantagem competitiva. O Brasil, que juntamente com os Estados Unidos ocupa as primeiras posições dentre os maiores produtores mundiais de etanol, tem tecnologia estabelecida para este fim, e este álcool é também um biocombustível totalmente renovável. Por isso há um crescente interesse em desenvolver processos de obtenção de biodiesel a partir deste álcool. Dispondo de condições favoráveis de solo e clima para produção de oleaginosas em todo o seu território, o Brasil é o único país no mundo com grande capacidade de expandir sua produção de oleaginosas para a produção de biodiesel. A combinação entre os setores de oleaginosas e etanol combustível requer um aumento na produção deste álcool. Consequentemente, a produção de biodiesel estimula também o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda.

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [ANP, 2010], apenas 5,5% da produção brasileira de biodiesel de 2009 foi oriunda da rota etílica. O óleo de soja, processado em mais de 80% das usinas produtoras, foi a principal matéria-prima seguida pelo sebo bovino e óleo de algodão. Outras matérias-primas incluem mamona, dendê, girassol, nabo forrageiro, canola e pinhão manso.

O custo de produção de biodiesel depende da matéria-prima, localização geográfica, sazonalidade da produção de grãos, preço do petróleo, dentre outros fatores. Segundo DERMIBAŞ (2007) o preço do biodiesel supera o dobro do diesel fóssil e o elevado preço do biodiesel é atribuído ao alto custo da matéria-prima. As áreas mais importantes a serem enfatizadas visando reduzir o custo do biodiesel incluem a diminuição no custo das matérias-primas, melhorias na reação de transesterificação e recuperação da glicerina com elevada pureza. A revisão de 12 estudos de viabilidade econômica, feita pelo mesmo autor, demonstrou que em alguns países da Europa e nos Estados Unidos o biodiesel não é economicamente atrativo sugerindo a necessidade de mais pesquisas sobre novas oleaginosas e processos tecnológicos que minimizem os custos de produção. As oscilações no preço do petróleo e a crise financeira internacional atual reforçam esta necessidade.

Além de oferecer benefícios em termos sociais e ambientais, o uso de biodiesel como fonte renovável de energia está fortemente alinhado com as políticas de desenvolvimento sustentável. Assim, o desenvolvimento de projetos de cunho científico e tecnológico é vital para o país de modo a gerar informações que viabilizem tomadas de decisões mais seguras no que se refere à efetiva implementação da tecnologia de produção de biodiesel no Brasil. As desvantagens da rota de produção de biodiesel atualmente empregada e as vantagens da tecnologia que usa reação em meio supercrítico motivam o presente trabalho que poderá contribuir para a obtenção de informações mais detalhadas sobre possíveis melhorias que podem ser introduzidas nas etapas de reação e purificação do processo de produção de biodiesel em meio supercrítico.

A revisão bibliográfica revelou a inexistência de trabalhos tratando da síntese enzimática do biodiesel com etanol e óleo de soja na presença de CO₂ supercrítico, da síntese de biodiesel de soja com etanol supercrítico em reatores batelada, assim como a síntese de biodiesel de soja, em reatores batelada, usando mistura supercrítica etanol+CO₂. As análises da cinética da síntese não catalítica do biodiesel geralmente usam apenas a reação global assumindo ordens para a reação pseudo-homogênea. Todavia, o comportamento do sistema reacional no que diz respeito ao equilíbrio de fases é fundamental para explicar a cinética da reação. GLIŠIĆ e colaboradores (2007), HEGEL e colaboradores (2007) e GLIŠIĆ e SKALA (2010) investigaram visualmente o

comportamento das fases dos sistemas reacionais envolvendo os óleos de girassol ou soja combinados com metanol e, durante o curso da reação, e detectaram a transição entre os equilíbrios líquido-líquido-vapor, líquido-vapor e uma única fase supercrítica homogênea conforme a mistura é aquecida e a reação progride. A complexidade do sistema reacional dificulta a modelagem termodinâmica já que para examinar ou usar as condições supercríticas para a transesterificação não basta somente escolher uma temperatura de reação que exceda a temperatura crítica do álcool. Ao contrário, é necessário conhecer a temperatura crítica da mistura reacional ao longo da reação e garantir a manutenção da temperatura acima deste valor.

A maioria dos estudos de modelagem do equilíbrio de fases de misturas, nas condições reacionais, tem sido feitos com ênfase nas misturas binárias dos reagentes (metanol+óleo) ou dos produtos (biodiesel+metanol), mas o sistema é reativo e a composição dos componentes varia no decorrer da reação e, portanto, os tipos de equilíbrio também mudam. Adicionalmente, apesar dos óleos vegetais serem uma mistura de triglicerídeos e o biodiesel resultante ser formado por uma mistura dos ésteres derivados correspondentes, tais estudos trataram termodinamicamente os óleos e o biodiesel como pseudocomponentes e usaram equações de estado cúbicas com regras de mistura simples que muitas vezes não retratam os equilíbrios de fases correspondentes às misturas ricas em álcool ou em óleo.

Existem poucos estudos incluindo a modelagem da cinética da síntese enzimática de biodiesel, principalmente com etanol, considerando fatores relativos aos fenômenos difusivos na enzima imobilizada e aos efeitos de inibição da enzima devido ao álcool. Similarmente, não foram encontrados estudos sobre a síntese de biodiesel incluindo o uso de reatores semi-contínuos com adição de etanol ou reatores com extração contínua dos ésteres por meio de CO₂ supercrítico. Estudos deste tipo poderiam elucidar possíveis melhorias de desempenho não só na etapa de reação com aumento de conversão, mas no processo de produção como um todo.

Há também uma carência de trabalhos que tratem os aspectos relacionados à etapa de separação da manufatura de biodiesel em meio supercrítico, principalmente a partir de etanol, com modelagem termodinâmica rigorosa e maior precisão na obtenção das propriedades físicas. Os trabalhos que envolvem modelagem do processo em

simuladores comerciais no intuito de dimensionar preliminarmente os principais equipamentos, obter as necessidades em termos de utilidades e estimar os valores do investimento fixo para plantas de produção contínua de biodiesel usam componentes puros para representar o óleo vegetal e o biodiesel, modelos termodinâmicos com parâmetros com capacidade inadequada para a reprodução dos equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor e fase supercrítica homogênea. Além disso, poucos estudos examinaram a possibilidade de aplicação de integração energética entre as etapas do processo visando à diminuição dos custos com utilidades.

Com base no cenário aqui exposto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de produção de biodiesel através da transesterificação etílica do óleo de soja catalisada por lipase Novozym® 435 em CO₂ supercrítico, sem catalisador usando-se etanol supercrítico e sem catalisador usando mistura supercrítica etanol+CO₂.

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

1. Montagem e testes de uma unidade experimental para síntese de biodiesel em regime de batelada, a alta pressão, e temperaturas variáveis;
2. Obter experimentalmente dados de conversão de óleo soja versus tempo em condições de temperatura, razão molar etanol:óleo, razão Novozym® 435:óleo e razão mássica etanol:cossolvente constantes;
3. Avaliar a cinética da reação usando a modelagem matemática;
4. Avaliar modelos termodinâmicos para a correlação dados de equilíbrio de fases, coletados da literatura aberta, de misturas binárias e multicomponentes, dos componentes envolvidos na síntese de biodiesel em meio supercrítico com e sem catálise enzimática.

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos adicionais. O Capítulo 2 aborda alguns aspectos gerais inerentes ao tema que suportam o estudo. O Capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica mostrando o estado da arte da literatura relacionada ao tema proposto. Os equipamentos, a metodologia, o procedimento experimental e os reagentes e técnicas analíticas utilizadas no trabalho são mostrados no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões. Por fim, o Capítulo 6 contempla as conclusões obtidas na tese e as sugestões para futuros estudos.

2 – ASPECTOS FUNDAMENTAIS

Diante da grande variedade de assuntos envolvidos neste trabalho, foi necessário incluir um capítulo para mostrar alguns aspectos gerais que apresentam o contexto da tecnologia de produção de biodiesel e dão embasamento teórico para diversos assuntos que são discutidos nos capítulos posteriores.

2.1. Histórico do uso de óleos vegetais no motor diesel

A história do motor diesel teve início oficialmente em 1893 quando o alemão Rudolph Diesel publicou um artigo intitulado “A teoria e a construção de uma máquina térmica racional” que descrevia um motor revolucionário no qual o ar era comprimido por um pistão até atingir alta pressão e temperatura. Diesel projetou o motor diesel original para ser movido a óleo vegetal e usou o óleo de amendoim para mover um de seus motores na Exposição de Paris em 1900. Devido às altas temperaturas alcançadas, o motor foi capaz de operar com uma variedade de óleos vegetais. Na Exposição Universal Mundial de 1911, em Paris, Diesel operou seu motor com óleo de amendoim e declarou que o motor a diesel poderia ser alimentado com óleos vegetais e ajudaria consideravelmente no desenvolvimento da agricultura dos países que utilizassem esta tecnologia.

De acordo com DERMIBAŞ (2008b), um dos primeiros usos de óleo vegetal transesterificado (biodiesel) como combustível em motores de compressão-ignição foi em veículos automotivos de carga pesada na África do Sul antes da Segunda Guerra Mundial. A primeira patente de biodiesel foi atribuída ao pesquisador G. Chavanne, da Universidade de Bruxelas, na Bélgica, em 1937, que descobriu o processo de transesterificação o qual reduzia a viscosidade do óleo vegetal e melhorava seu processo de combustão no motor diesel. A transesterificação de biolipídios foi patenteada nos Estados Unidos por Colgate em 1940, um ano que deu início a uma década em que muitos pesquisadores procuravam um método de fabricar mais facilmente a glicerina que era usada na fabricação de explosivos.

No Brasil os óleos vegetais começaram a ser usados como combustível na década de 20. Já o uso dos óleos vegetais como recursos energéticos, foi proposto no Brasil em 1975 com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos em plena primeira crise de petróleo. A principal motivação foi obter um excedente de óleo vegetal para tornar os custos de produção competitivos em relação aos do petróleo. Na década de 80, a Petrobras conduziu estudos sobre a transformação de óleos vegetais em biodiesel e sua utilização em motores estacionários e em frotas cativas no Rio de Janeiro [OSAKI e BATALHA, 2008].

Nos Estados Unidos, em meados de 1982, ocorreu a primeira Conferência Internacional sobre Plantas e Óleos Vegetais como Combustíveis. De acordo com MA e HANNA (1999), o custo e a preparação do combustível, com destaque para suas especificações e aditivos, os efeitos dos óleos vegetais no desempenho e durabilidade dos motores lideraram as discussões. O processamento dos grãos, a extração e a produção do óleo também foram discutidos no encontro. Entretanto, apenas recentemente, devido às questões ambientais, à elevação nos preços do petróleo e à necessidade de gerar emprego e renda no campo, vários países passaram a desenvolver programas de biodiesel.

Do ponto de vista energético, o óleo vegetal é proveniente da energia solar bioquimicamente acumulada. As sementes contêm uma quantidade de óleo vegetal fornecida pela natureza que permite aos grãos a formação de raízes e brotos sob as mais diversas condições ambientais. Segundo SCHRIMPF (2003), por possuir densidade energética de cerca 9,2 kWh por litro, o óleo vegetal ocupa uma posição intermediária entre a gasolina (8,6 kWh/L) e o diesel convencional (9,8 kWh/L), no que se refere a esta característica.

2.2. Produção de óleos vegetais e o contexto brasileiro do biodiesel

A produção mundial de óleos vegetais cresceu 56,9 milhões de toneladas na década de 90 [DERMIBAŞ, 2008b]. Em 2006, segundo OSAKI e BATALHA (2008), foram produzidas no mundo aproximadamente 124,3 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 5% em relação ao ano anterior. A oferta de óleos vegetais cresceu devido à expansão do cultivo do dendê e da soja no mundo. No caso da soja, a principal

motivação foi a garantia do abastecimento de farelo para a produção de frangos e suínos.

Em 2008 o mercado mundial de óleo vegetal era composto principalmente por produtos obtidos a partir de quatro oleaginosas: dendê, soja, colza (canola) e girassol. Os óleos de dendê e de soja perfaziam um total de 60% do mercado mundial de óleo vegetal. Os óleos de canola e de girassol representavam 15% e 9%, respectivamente, do mercado mundial [OSAKI e BATALHA, 2008] *apud* [USDA, 2007]. No Brasil, a principal fonte de óleo vegetal é a soja, mas o caroço de algodão, o girassol, a mamona e o dendê também contribuem para este mercado.

De acordo com DERMIBAŞ (2008b) o uso significativo da soja na indústria alimentícia nos Estados Unidos levou ao uso da soja, de forma emergencial, como primeira fonte de biodiesel naquele país. Na Malásia e na Indonésia o óleo de dendê é largamente utilizado como fonte de biodiesel. Na Europa, a canola é oleaginosa mais comumente empregada para produzir biodiesel, enquanto que na Índia e no sudeste asiático pinhão roxo é a principal matéria-prima.

O uso do biodiesel no mundo é determinado por diferentes fatores. Enquanto na Europa a força motriz para a utilização deste combustível é a questão ambiental, no Brasil seu uso está ligado de modo relevante à questão social. Já nos Estados Unidos, o fator principal é a questão estratégica da garantia de suprimento de combustível com preço e quantidade adequados.

A proposta de substituição de combustível fóssil por combustíveis derivados da biomassa existe no Brasil desde 1920. Porém, somente com a crise do petróleo na década de 70 a substituição da gasolina pelo etanol tornou-se realidade através da criação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), pelo governo federal. A viabilidade técnica do uso do biodiesel foi demonstrada pelos testes realizados com diversas proporções de mistura de biodiesel com diesel convencional. Todavia, a diminuição do preço do petróleo e o elevado custo de produção em relação ao diesel impediram o avanço do uso comercial do biodiesel mundialmente. Atualmente, questões inerentes à disponibilidade do petróleo com preços competitivos e ao meio ambiente põem novamente o biodiesel como uma alternativa energética em discussão em todo o mundo.

Testes iniciais com o biodiesel no Brasil foram realizados na década de 80 através do programa de Óleos Vegetais (OVEG) I lançado pelo Ministério da Indústria e Comércio. Naquela ocasião, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (ITP) do Estado de São Paulo realizou testes em escala de laboratório primeiramente em motores monocilíndricos de pequeno porte. Em seguida, o biodiesel foi testado em frotas pertencentes a veículos produzidos por vários fabricantes de caminhões e motores. De acordo com MEIRELLES (2003), além de órgãos do governo, participaram do programa distribuidores de combustíveis e óleos lubrificantes e produtores de ésteres.

A produção de biodiesel no Brasil se apresenta com perspectivas de crescente investimento. Em julho de 2008 foi autorizada a antecipação da obrigatoriedade de disponibilizar o diesel contendo 3% de biodiesel (B3) em todos os postos de oferta de óleo diesel e a estimativa de produção anual para 2013 é de 2,4 bilhões de litros. Desde o início de 2010 usa-se o B5 (5% de biodiesel no diesel). Segundo dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [ANP, 2010], a distribuição da produção de biodiesel por regiões, em 2009 foi: Centro-Oeste (40%), Sul (30%), Sudeste (18%), Nordeste (10%) e Norte (2%). Há cerca de 110 usinas instaladas em 25 estados e aproximadamente 70% do biodiesel produzido é oriundo do óleo de soja, apesar de matérias-primas como algodão, mamona, girassol, nabo forrageiro, dendê, canola, pinhão manso e sebo bovino também serem utilizadas.

O processo de transesterificação de óleos vegetais com metanol e catalisador alcalino é largamente utilizado em escala industrial, mas já há empreendimentos que empregam o etanol. De acordo com ANP (2010), há licenças de operação para usinas de biodiesel etílico, mas em 2009 cerca de 94,5% da produção de biodiesel no Brasil foi oriunda da rota metílica. PARENTE e colaboradores (2003) reportaram que sob o ponto de vista técnico-econômico a síntese do biodiesel, usando catalisador alcalino, com metanol é mais vantajosa do que com etanol.

A Tabela 2.2.1, que mostra uma comparação entre as duas rotas, fornece dados que servem para justificar o elevado percentual de biodiesel metílico produzido no Brasil. Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica e o consumo de energia elétrica é menos da metade. Os equipamentos de processo da planta com rota metílica têm cerca de um

quarto do volume dos equipamentos com a rota etílica. Os autores ainda enfatizaram que embora o etanol seja vantajoso em termos ambientais, os custos do frete de cada álcool podem ser decisivos para a definição da rota a ser usada por uma usina.

Os autores concluíram que os custos do processamento utilizando-se a transesterificação com metanol é, a grosso modo, cerca da metade do custo da transesterificação empregando-se o álcool etílico. O uso da rota metílica leva a uma redução nos custos finais de biodiesel no intervalo de 5-60%, dependendo dos preços da matéria prima.

Tabela 2.2.1. Comparação entre as rotas metílicas e etílicas da síntese de biodiesel via catálise alcalina. Adaptada a partir de PARENTE e colaboradores (2003).

Quantidades e condições usuais médias aproximadas	Rotas	
	Metílica	Etílica
Consumo de álcool (kg) por m ³ litros de biodiesel	90	130
Preço médio do álcool US\$/kg	190	360
Excesso recomendado de álcool, recuperável, por destilação, após a reação (%)	100	650
Temperatura recomendada de reação (°C)	60	85
Tempo de reação (minutos)	45	90

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, excluindo-se áreas como Mata Atlântica e Amazônia, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes a novas fronteiras, e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, de 2004, visa à utilização apenas de terras consideradas inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios. Devido à sua extensa área geográfica, clima tropical e subtropical, o país apresenta uma grande variedade de oleaginosas que podem ser usadas como matérias-primas para biodiesel. As gorduras animais e os óleos provenientes da fritura de alimentos podem também ser utilizados.

A depender do tipo de clima e de solo, as oleaginosas exibem diferenças no rendimento em óleo por hectare assim como no percentual de óleo extraído do caroço ou grão. Obviamente as tecnologias de cultivo, a qualidade das sementes e as tecnologias de processamento são fatores que também influenciam na produtividade. A Tabela 2.2.2, com dados de MEIRELLES (2003), contém as características de algumas

espécies oleaginosas com potencial de uso energético. CAETANO (2006) listou os custos de produção de biodiesel levantados pelo Centro de Estudo e Pesquisa Econômica Aplicada (CEPEA) considerando-se plantas com capacidade de 40000 ton/ano e utilizando-se os grãos mais indicados para cada região conforme mostra a Tabela 2.2.3. Considerou-se no estudo que a usina poderia comercializar etanol hidratado e adotou-se o uso de unidades industriais integradas, ou seja, que fazem a extração do óleo. A margem de comercialização não foi levada em conta.

Tabela 2.2.2. Produtividade e rendimento das oleaginosas. Adaptação a partir de MEIRELLES (2003).

Espécie	Produtiv. (ton/ha)	% óleo	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (ton.óleo/ha)
Algodão	0,86-1,4	15	anual	MT,GO,MS,BA,MA	mecanizada	0,1-0,2
Amendoim	1,5-2	40-43	anual	SP	mecanizada	0,6-0,8
Dendê	15-25	20	perene	BA,PA	intensiva	3-6
Girassol	1,5-2	20-48	anual	GO,MS,SP,RS,PR	mecanizada	0,5-0,9
Mamona	0,5-1,5	43-45	anual	NE	intensiva	0,5-0,9
Pinhão manso	2-12	50-52	perene	NE e MG	intensiva	1-6
Soja	2-3	17	anual	MT,PR,RS,GO,MS,MG,SP	mecanizada	0,2-0,4

Apesar do alto custo do biodiesel oriundo do dendê, conforme mostrado na Tabela 2.2.3, o rendimento em óleo de dendê é oito vezes maior que o de soja e seis vezes maior que o de girassol, o que pode também ser constatado pelo alto rendimento expresso em toneladas de óleo por hectare listado na Tabela 2.2.2. Como ilustração, CAETANO (2006) relatou que anualmente, por hectare de plantio, podem ser abastecidas cinco *pickups* de biodiesel de soja, 11 de girassol e 31 de dendê. Estes dados juntamente com outros inerentes à disponibilidade desta oleaginosa justificam o uso do dendê como matéria-prima principal para produzir biodiesel em algumas nações asiáticas, tais como Malásia e Indonésia.

Tabela 2.2.3. Custo de produção de biodiesel (reais/L) para plantas com capacidade de 40000 ton/ano utilizando-se os grãos mais indicados para cada região. Adaptação a partir de CAETANO (2006).

Região	Tipo de grão					
	Soja	Girassol	Dendê	Mamona	Amendoim	Algodão
Norte	0,902		1,324			
Nordeste	0,950			2,219		0,712
Centro-Oeste	0,952	1,253				0,975
Sudeste	1,372	0,859			1,874	
Sul	1,424	0,889				

BARROS e colaboradores (2006) determinaram os custos de produção do biodiesel para as cinco regiões brasileiras com diferentes oleaginosas: girassol, soja e caroço de algodão no Centro-Oeste, soja e girassol no Sul, soja e mamona no NE, soja e dendê no Norte, e soja e girassol no Sudeste. O caroço de algodão mostrou-se a mais competitiva dentre as matérias-primas analisadas.

No que diz respeito aos aspectos econômicos da produção do biodiesel, a maioria dos estudos está relacionada às análises que comparam a competitividade do biodiesel ao diesel convencional. Por exemplo, PEREIRA e colaboradores (2006) investigaram a viabilidade técnica e econômica da produção do biodiesel de soja e mamona na região norte do Paraná. Com base nos indicadores econômicos avaliados, VPL (Valor Presente Líquido) e TIR (Taxa Interna de Retorno), o custo do B2 (2% de biodiesel) obtido a partir da mamona foi de R\$1,88/L e da soja, de R\$1,93/L, enquanto que o preço médio do diesel fóssil nos postos era, na época, R\$1,85/L.

Estudos de viabilidade econômica do biodiesel de mamona e do dendê e o impacto do seu uso no preço da tarifa de ônibus na cidade de Itabuna (BA), baseados nos indicadores econômicos VPL, TIR e Benefício/Custo (B/C), resultaram em custos do B2 de mamona e dendê equivalentes a R\$1,891/L e R\$1,882/L, respectivamente [OSAKI e BATALHA, 2008] *apud* [SOUSA e colaboradores, 2006].

OSAKI e BATALHA (2008) *apud* SANTOS e colaboradores (2006) relataram resultados da avaliação do custo do biodiesel através do modelo de análise de viabilidade do biodiesel brasileiro com câmbio valorizado, juntamente com o aumento na cotação do barril de petróleo. Os autores utilizaram o mesmo critério de pesquisa utilizado na França e nos Estados Unidos para determinar a alocação da produção agrícola e industrial e o papel do governo. O método utilizado foi um modelo microeconômico com utilização de programação linear de dois estágios e a técnica de otimização de multi-critério. Os resultados obtidos para o cenário, com taxa de câmbio a R\$ 2,20 por um dólar americano e o barril de petróleo a US\$30/barril, inviabiliza qualquer produção de biodiesel. No cenário com taxa de cambio a R\$3,50 por um dólar-americano, e barril de petróleo a US\$65/barril, torna-se viável a produção de biodiesel a partir da soja, uma vez que seu custo é inferior ao preço do diesel. Já o biodiesel de mamona necessitaria de subsídios, pois o custo de produção ficou superior ao valor de

venda do diesel. De qualquer maneira, o elevado valor de mercado do óleo de soja como produto alimentício torna a produção de um combustível com custo competitivo um desafio.

Segundo ROVERE e OBERMAIER (2009), houve uma desaceleração no ritmo do PNB a partir de 2008. Problemas financeiros de vários produtores de biodiesel, pequena participação dos agricultores familiares em contraste com o papel predominante da soja, que é a oleaginosa responsável por quase toda a produção nacional de biodiesel, dentre outros fatores, são citados como barreiras para a viabilização do programa integralmente. A queda do preço de petróleo decorrente da crise financeira mundial de 2008 diminuiu ainda mais a competitividade do biodiesel perante o diesel convencional. A diferença de preço entre estes combustíveis aumentou e a continuação do uso do biodiesel passou a depender basicamente da obrigatoriedade de sua mistura com o diesel, atualmente em 5%, conforme regulamenta o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.

2.3. Emissões gasosas decorrentes da queima de biodiesel

O aumento de emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) provenientes da combustão de biodiesel tem sido objeto de várias pesquisas. KISS e colaboradores (2006) reportaram o percentual de redução de emissões quando se usa biodiesel misturado ao diesel convencional. A Tabela 2.3.1, com dados retirados da referida fonte, compara o percentual de redução das emissões quando se usa biodiesel puro (B100) e mistura (20% biodiesel + 80% diesel convencional), (B20). No caso de uma mistura formada por 20% de biodiesel e 80% de diesel fóssil, as reduções de emissões de CO_2 total, material particulado e óxidos de enxofre são 12%, 12% e 20%, respectivamente, comparando-se com as emissões geradas pelo uso do diesel de petróleo. Devido à presença de oxigênio nas moléculas de seus constituintes (cerca de 10%) o biodiesel queima gerando menos hidrocarbonetos residuais e monóxido de carbono. Pelo fato de não conter enxofre na sua composição, não há emissão de compostos sulfurados na queima de biodiesel puro, B100. Entretanto, com o uso do B20 há um aumento de 2% na emissão de NO_x . Comparando com a combustão do diesel convencional, combustão

do biodiesel é mais completa o que resulta em temperaturas mais elevadas que favorecem as reações de formação de NO_x .

Tabela 2.3.1. Média de redução nas emissões do biodiesel comparadas ao diesel. Adaptada a partir de KISS e colaboradores (2006).

Tipo de emissão	B20	B100
CO total	-12%	-48%
CO ₂ (ciclo da vida)	-16%	-79%
Material particulado	-12%	-47%
Óxidos de nitrogênio	+2%	+10%
Óxidos de enxofre	-20%	-100%
Hidrocarbonetos totais não queimados	-20%	-67%
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	-13%	-80%
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados	-50%	-90%

SZYBIST e colaboradores (2005), atribuíram o aumento nas emissões de NO_x ao processo de queima nos motores. Como resultado de investigações sobre impactos do queima do biodiesel no aumento das emissões de NO_x , ZHANG e BOEHMAN (2007) afirmaram que tal aumento não pode ser consequência apenas do efeito da injeção e sugeriram que devem existir outros fatores envolvidos. A natureza química dos ésteres alquílicos que constituem o biodiesel influencia fortemente nas emissões de NO_x . De acordo com os estudos de SZYBIST e colaboradores (2005), MCCORMICK e colaboradores (2001) e KNOTHE (2005), decrescendo o comprimento da cadeia e/ou aumentando o número de ligações duplas resulta no aumento das emissões de NO_x do biodiesel etílico. Como a composição química do biodiesel varia de acordo com a matéria-prima utilizada, diferentes comportamentos nas emissões de NO_x são obtidos nas queimas de biodiesel de origens diversas.

MOSER (2009) afirmou que o NO_x é formado em temperaturas elevadas na câmara de combustão de motores diesel quando o oxigênio reage com nitrogênio ambos presentes no ar de combustão. Portanto, é necessário diminuir a temperatura de chama na câmara para reduzir a formação de NO_x . O mesmo autor mencionou a recirculação do gás de exaustão, redução catalítica seletiva e catalisadores para oxidação de diesel como sendo métodos para diminuir as emissões de NO_x .

Excetuando-se alguns catalisadores de oxidação, os motores diesel geralmente não têm usado tratamento de gases para controle de emissões. Os catalisadores comumente utilizados nos veículos que cuja ignição é feita por faísca não são adequados para os

motores diesel porque requerem proporção da mistura ar-combustível praticamente estequiométrica de modo a obter redução simultânea de monóxido de carbono, hidrocarbonetos residuais e NO_x , pois os motores diesel operam com excesso de oxigênio.

Os catalisadores de oxidação que operam em alguns motores diesel são capazes de reduzir os níveis de particulados pela oxidação de hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de carbono resultantes de combustão incompleta, mas não conseguem oxidar as partículas nem diminuir o teor de NO_x . Inovações recentes incluem filtros e purgadores que forçam os gases efluentes a passarem através de material cerâmico poroso que retém os particulados. Os purgadores, que são muito sensíveis à presença de compostos sulfurados, convertem NO_x cataliticamente em compostos estáveis que são coletados dentro das partículas do catalisador até serem removidos durante os períodos de regeneração. Para melhorar o suprimento de ar no motor, turboinjetores de geometria variável têm sido desenvolvidos no intuito de ampliar os limites de operação no qual uma quantidade adequada de ar é provida para manter um nível baixo de particulados nos gases efluentes. Além disso, resfriadores ar-ar tem sido empregados para diminuir a temperatura do ar de combustão visando ao decréscimo de particulados e NO_x [KNOTHE e colaboradores, 2005].

2.4. Reação de transesterificação

Como o uso direto dos óleos vegetais como diesel é inviável, muitos processos foram e ainda têm sido desenvolvidos para convertê-los numa forma mais adequada ao uso como combustível. Processos tais como diluição, micro emulsificação, pirólise, craqueamento catalítico e transesterificação podem ser utilizados para reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade dos óleos vegetais. Dentre todas as alternativas disponíveis, a transesterificação é comprovadamente a melhor.

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através do intercâmbio de um grupamento alcoxi (-OR). Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise que funciona como uma hidrólise usando um álcool ao invés de água.

Os triacilgliceróis ou triglicerídeos, majoritariamente presentes nos óleos vegetais e gorduras animais, são ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa combinados com glicerina.

Ácidos carboxílicos, $R-C(=O)-O-H$, podem ser convertidos em ésteres alquílicos, $R-C(=O)-O-R'$, pela ação de um agente de transesterificação. A reação de transesterificação é formada por um conjunto de reações consecutivas e reversíveis e consiste em três etapas distintas: triglicerídeo formando diglicerídeo, diglicerídeo formando monoglicerídeo e, finalmente, monoglicerídeo formando glicerina. Um mol de éster alquílico é removido em cada etapa. Além disso, segundo MA e HANNA (1999), a formação de ésteres alquílicos a partir de monoglicerídeo é tida como a etapa determinante da taxa de reação, pois os monoglicerídeos são os compostos mais estáveis dentre todos os produtos intermediários envolvidos.

De acordo com a Figura 2.4.1, na transesterificação de óleos vegetais um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador e produz uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas um excesso de álcool é sempre utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

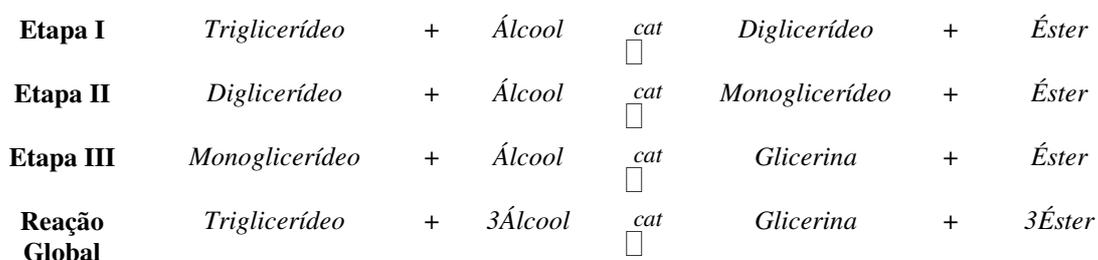


Figura 2.4.1. Esquemático da reação de transesterificação de um óleo vegetal com um álcool.

Vários parâmetros de processo incluindo tipo de catalisador (alcalino, ácido, ou enzima), razão molar álcool:óleo, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente teor de água e ácidos graxos livres) influenciam a reação de transesterificação.

Algumas propriedades físicas médias de ésteres metílicos são apresentadas na Tabela 2.4.1.

Tabela 2.4.1. Propriedades dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Propriedade	
Faixa de viscosidade cinemática (mm ² /s, a 313 K)	3,3–5,2
Faixa de densidade (kg.m ⁻³ , a 288 K)	860–894
Faixa de ponto de ebulição (K)	>475
Faixa de ponto de fulgor (K)	430–455
Faixa de destilação (K)	470–600
Faixa de pressão de vapor (mmHg, a 295 K)	<5
Solubilidade em água	Insolúvel
Aparência física	Líquido límpido de cor amarela clara ou escura
Odor	Leve cheiro de mofo
Biodegradabilidade	Maior que o diesel convencional
Reatividade	Estável, exceto na presença de oxidantes fortes

2.4.1. Transesterificação com catalisador ácido

Os ácidos de Brønsted, preferencialmente os sulfônicos orgânicos ou sulfúrico, são normalmente empregados na transesterificação via catálise ácida. Eles levam a altos rendimentos em ésteres alquílicos, mas as reações são muito lentas. A razão molar álcool:óleo é um dos principais fatores que influenciam o processo. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas uma quantidade excessiva dificulta a recuperação de glicerina. Portanto, a proporção ideal entre reagentes deve ser determinada empiricamente considerando cada tipo de processo individualmente. A Figura 2.4.1.1 mostra o mecanismo da transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida para monoglicerídeos, mas pode ser estendido para os diglicerídeos e triglicerídeos.

A etapa inicial consiste na protonização do grupo carbonila do éster produzindo o carbocátion (II) que posteriormente reage com o álcool (ataque nucleofílico) e gera um composto intermediário tetraédrico (III) e este, por sua vez, elimina glicerina formando um novo éster (IV) e regenera o catalisador H⁺.

Cada etapa é representada por uma reação reversível, mas devido à presença de álcool em excesso o equilíbrio é deslocado de modo que a reação prossegue praticamente na direção dos produtos.

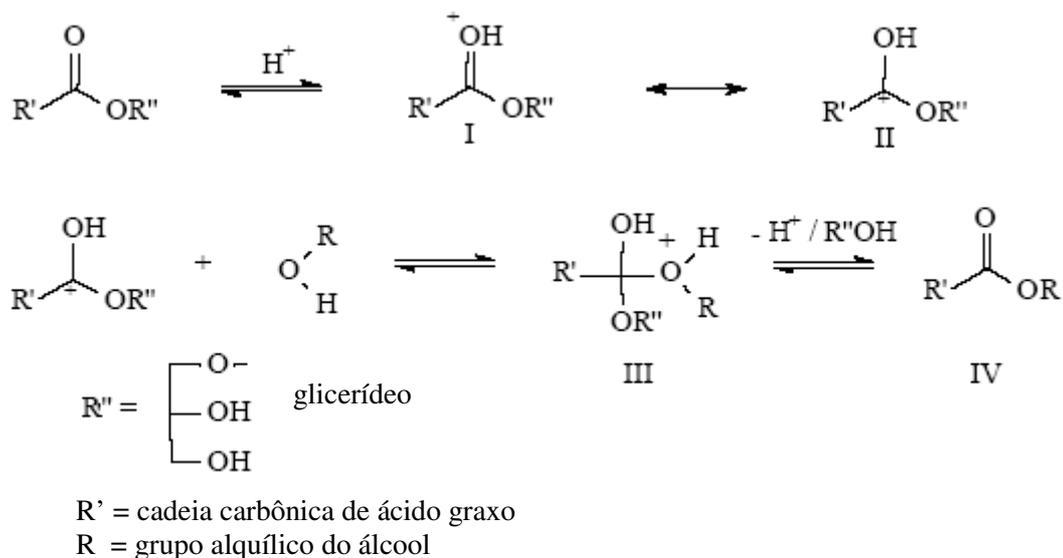


Figura 2.4.1.1. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida. Adaptação a partir de SCHUCHARDT e colaboradores (1998).

2.4.2. Transesterificação com catalisador alcalino

A transesterificação catalisada por bases é mais rápida comparada com aquela de catálise ácida. Os óxidos alquílicos de metais alcalinos (ex. CH_3ONa para a metanólise) são os catalisadores mais ativos. O processo de transesterificação alcalina tem sido utilizado largamente em escala industrial e altas conversões são obtidas. Segundo SCHUCHARDT e colaboradores (1998), conversões acima de 98% são alcançadas em curto tempo (no máximo meia hora) mesmo quando ácidos graxos livres estão presentes em pequenas concentrações (ex. 0,5% mol). DERMIBAŞ (2008) reportou a transesterificação completa de óleos vegetais em períodos de 4 a 6 minutos com metanol na presença de metóxido de sódio em temperatura ambiente. Entretanto, a presença de água é indesejada, o que torna o uso destes óxidos inadequado para os processos industriais. Na transesterificação de gorduras e óleos vegetais para produzir biodiesel catalisada por bases a presença de ácidos graxos livres e de água sempre afeta negativamente a reação, pois estas espécies químicas causam a formação de espuma, consomem o catalisador alcalino e reduzem a eficiência do processo catalítico o que resulta em baixas conversões. FREEDMAN e colaboradores (1984) reportaram que óleos vegetais com teor de ácidos graxos livres menor que 0,5% (equivalente a valor ácido inferior a unidade) deveriam ser utilizados de modo a maximizar a formação de ésteres metílicos. Quanto ao teor de água nos óleos vegetais, MA e colaboradores (1998a) reportaram que a concentração deveria ser mantida abaixo de 0,06%.

A Figura 2.4.2.1 mostra um diagrama de blocos simplificado do processo de produção convencional de biodiesel com catálise alcalina. A transesterificação geralmente ocorre num reator multifásico e a corrente de saída contém uma fase líquida rica em glicerina e outra rica nos ésteres alquílicos (biodiesel). O excesso de álcool reagente é distribuído entre as duas fases líquidas. Os problemas associados com a formação de mistura líquida bifásica óleo-álcool e a separação do catalisador após a reação são responsáveis pela complexidade da rota convencional o que resulta em elevada demanda de energia e alto custo de produção. A inclusão do esquemático simplificado do processo convencional de produção de biodiesel neste item tem o objetivo de facilitar a comparação com a rota supercrítica e/ou enzimática.

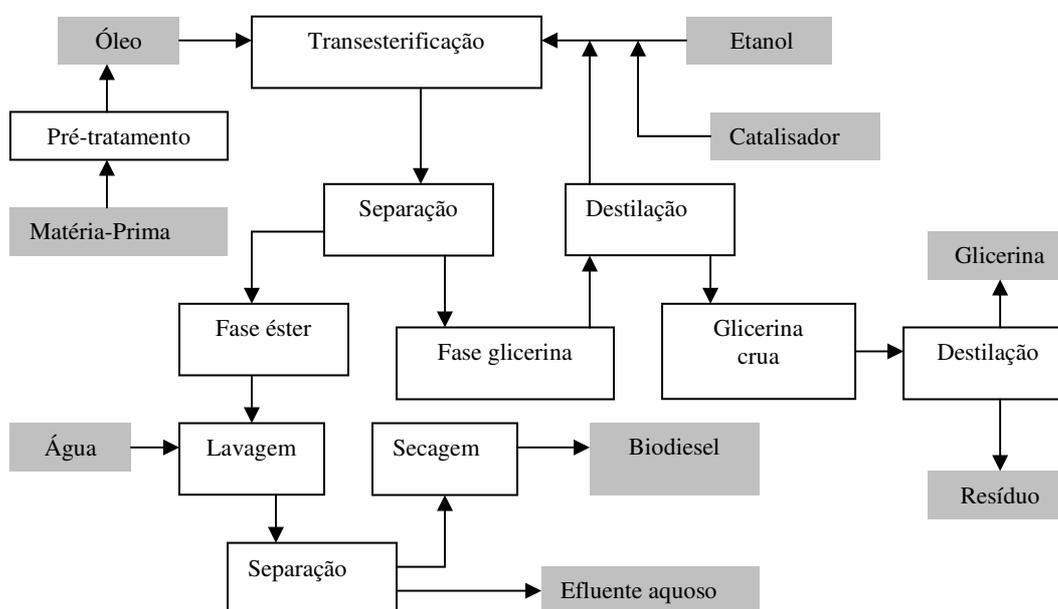


Figura 2.4.2.1. Processo convencional de produção de biodiesel etílico via catálise alcalina.

As duas fases líquidas que constituem a mistura pós-reação são separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase mais densa é composta de glicerina impregnada com etanol, água e impurezas oriundas da matéria-prima. A fase leve é constituída de uma mistura de ésteres etílicos, excessos de etanol e outras impurezas. O etanol é separado das fases leve e pesada via evaporação. A remoção da água do etanol é feita por meio de destilação. Os ésteres etílicos são lavados com água e submetidos às etapas de centrifugação e, posteriormente, desumidificação resultando num biodiesel

especificado. A glicerina bruta, a fase pesada, é purificada através de destilação a vácuo. O efluente líquido aquoso gerado no processo deve ser tratado antes do descarte final.

2.4.3. Transesterificação com álcool em condições supercríticas na ausência de catalisador

De acordo com TAYLOR (1996), a descoberta do estado supercrítico é atribuída ao Baron Gagniard de la Tour que descobriu o ponto crítico de uma substância por meio de suas experiências num barril canhão em 1822. Ao ouvir as discontinuidades no som de uma bola de pedra rolando dentro de um canhão cheio de fluidos a várias temperaturas ele observou a temperatura crítica onde não há distinção entre as densidades das fases líquida e gasosa. Já o poder de solvência dos fluidos supercríticos só foi demonstrado pela primeira vez em 1879 por Hannay e Hogarth. Todavia, apenas 100 anos mais tarde a tecnologia supercrítica começou a ser usada em laboratórios e em escala industrial.

Quando se usa um fluido supercrítico que retorna ao estado gasoso na pressão ambiente não há necessidade de tratamento adicional para remoção do solvente o que é uma prática normal no caso da utilização de solventes líquidos orgânicos. Porém a característica mais marcante de um fluido supercrítico é a ampla variabilidade de sua densidade e poder de solvência com a temperatura e pressão. Logo, após uma extração ou reação com fluido supercrítico é possível separar facilmente os produtos do solvente através de uma seqüência de despressurizações.

A forte dependência das propriedades físico químicas com a pressão tais como constante dielétrica, polaridade, viscosidade e difusividade também exerce um papel fundamental no uso dos solventes supercríticos. Conforme observado por BROLL e colaboradores (1999) o produto iônico, que é um parâmetro importante para reações químicas, aumenta com a elevação da pressão. Neste caso, os álcoois supercríticos atuam simultaneamente como reagentes e catalisadores ácidos na reação de transesterificação de óleos vegetais. Adicionalmente, segundo FRANCK e colaboradores (1978), a constante dielétrica dos álcoois diminui fortemente com a pressão e atinge valores baixos e similares aos dos óleos vegetais o que permite a formação de uma mistura homogênea. DESLANDES e colaboradores (1998) também sugeriram que a baixa constante dielétrica do metanol supercrítico propicia a formação

de apenas uma fase em misturas com óleos. A Tabela 2.4.3.1 mostra a comparação entre valores de algumas propriedades físico químicas do metanol em estado supercrítico e em condições ambientes.

Tabela 2.4.3.1. Propriedades físico químicas do metanol em estado supercrítico e em condições ambientes. Adaptação a partir de KUSDIANA e SAKA (2004a).

Propriedade	Condições ambientes (25°C e 1,013 bar)	Condições supercríticas (250°C e 200 bar)
Densidade (g.cm ⁻³)	0,7915	0,2720
Produto Iônico (log K _w)	-0,77	Não disponível
Constante dielétrica	32,6	7,2
Viscosidade (Pa.s)	0,00054	0,000058
Número de pontes de H	1,93	< 0,7
Parâmetro de solubilidade (MPa) ^{0,5}	7,1	4,1

Metanol e etanol líquidos são altamente polares e têm pontes de hidrogênio ligando o oxigênio de uma hidroxila ao hidrogênio de outra hidroxila que formam aglomerados de moléculas. No estado supercrítico, dependendo da pressão e temperatura, o número de pontes de hidrogênio decresce significativamente o que permite que as moléculas dos álcoois ajam livremente e assumam natureza hidrofóbica com baixa constante dielétrica. Conseqüentemente, os triglicerídeos, que são fracamente polares, podem ser facilmente solvatados com os álcoois formando uma mistura homogênea o que facilita a reação. Contudo, os resultados de experiências realizadas por HOFFMANN e CONRADI (1998) com metanol, etanol e água, mostraram que estas substâncias contêm uma quantidade substancial de pontes de hidrogênio nas proximidades do ponto crítico. Conforme mostra a Tabela 2.4.3.1 o número de pontes de hidrogênio do metanol diminui sensivelmente das condições ambientes para a condição supercrítica (de 1,9 para 0,7). Já a constante dielétrica do metanol, varia de 32,6 para 7,2.

Baseando-se num mecanismo desenvolvido por KRAMER e VOGEL (2000), para a hidrólise de ésteres com água em estados sub e supercrítico, KUSDIANA e SAKA (2004a) propuseram um mecanismo para a transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol supercríticos considerando que estes álcoois, sob condições supercríticas, apresentam comportamento similar ao de um catalisador ácido.

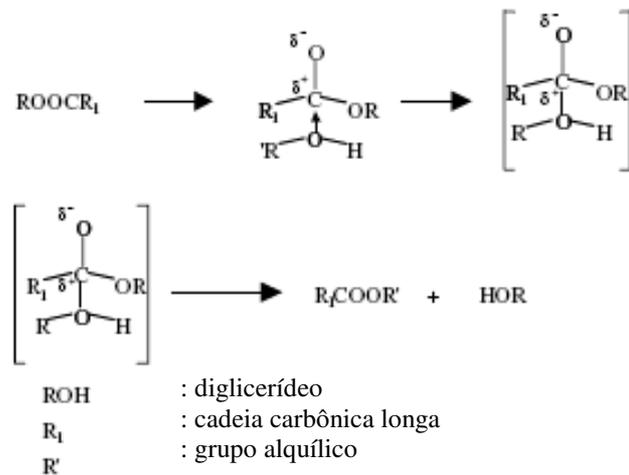


Figura 2.4.3.1. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais com álcool supercrítico. Adaptação a partir de KUSDIANA e SAKA (2004a).

Segundo o mecanismo ilustrado na Figura 2.4.3.1, assume-se que a molécula do álcool ataca diretamente o átomo de carbono do grupo carbonila existente no triglicerídeo formando um complexo intermediário. Em seguida ocorre a transferência do metóxido com a formação do éster metílico do ácido graxo correspondente e do diglicerídeo. Similarmente o diglicerídeo é transesterificado para formar éster metílico e monoglicerídeo que, por sua vez, é convertido do mesmo modo em éster metílico e glicerina, completando a reação de transesterificação.

2.4.4. Transesterificação com catálise enzimática

Na transesterificação enzimática o catalisador utilizado é uma enzima, particularmente lipase (E.C.3.1.1.3). Esta rota de produção de biodiesel apresenta as seguintes vantagens:

- a reação ocorre em temperatura ambiente;
- a reação é insensível a altos teores de ácidos graxos livres no óleo;
- a separação de fases é mais simples comparada ao processo convencional devido à inexistência de emulsificação via sabões;
- há menos etapas no processo produtivo;
- a glicerina é recuperada com alta pureza (90-95%);
- gera-se pequena quantidade de efluentes aquosos.

Dentre as desvantagens merecem destaque o alto preço da enzima, a baixa taxa de reação, que resulta em longas bateladas, e a desativação da enzima devido aos álcoois de cadeia curta e à glicerina.

Enzimas são obtidas principalmente a partir de produtos naturais. Elas pertencem a uma classe de catalisadores cuja atividade específica é determinada pela estrutura tridimensional onde os sítios catalíticos estão localizados. O maior benefício proveniente das enzimas está relacionado com suas especificidades, condições brandas de operação, e redução na geração de efluentes. Tradicionalmente usadas como catalisadores homogêneos em soluções aquosas, as enzimas têm sido empregadas em meios aproximadamente anidros desde os anos 80 e tais aplicações têm tido crescente evolução [KLIBANOV, 1989]. A alta seletividade e condições brandas associadas com as sínteses enzimáticas tornaram as enzimas bastante atrativas para a manufatura de muitos produtos naturais, farmacêuticos, aditivos para a indústria de alimentos e química fina.

Como uma reação química envolve a criação e a quebra de ligações, uma barreira de energia é excluída se em cada etapa a energia requerida para a quebra for suprida pela criação de outra. A atuação das enzimas difere daquela dos demais catalisadores porque elas são específicas e esta especificidade é determinada pela estrutura tridimensional das enzimas. Evidências decorrentes de experimentos sugerem que criar e quebrar ligações químicas são processos precedidos pela formação de um complexo enzima-substrato. O sítio ativo de uma enzima é a parte da estrutura da enzima onde o substrato, os grupos funcionais da enzima e o cofator (caso haja) interagem, ou seja, é a região que se liga ao substrato formando um tipo de espécie química que participa efetivamente da reação.

Não há uma teoria unificada sobre a atividade enzimática. Algumas das hipóteses consideram os efeitos de proximidade e orientação. Por efeito de proximidade entende-se o efeito de promover a aproximação de moléculas reagentes e mantê-las juntas nos sítios ativos. Já os efeitos de orientação dizem respeito ao posicionamento orientado dos grupos reativos. Por exemplo, o ácido sulfúrico, como uma fonte de H^+ , irá sempre catalisar a formação de qualquer éster a partir de um álcool e um ácido carboxílico. No entanto, muitas enzimas são tão específicas que catalisarão a reação de uma molécula,

mas não farão o mesmo com uma molécula muito similar. A enzima amilase, por exemplo, hidrolisa amido, mas não hidrolisa celulose apesar de ambas as moléculas serem polímeros de glicose. A especificidade provém da diferença na orientação de uma ligação que junta as unidades de glucose nas moléculas de amido e celulose.

As explicações para este comportamento das enzimas podem ser obtidas a partir de suas estruturas. As enzimas são proteínas, geralmente do tipo globular, que podem ser descritas em termos de suas estruturas primária, secundária, terciária e, em muitos casos, quaternária. São formadas por cadeias longas de unidades aminoácidos unidas por ligações peptídicas entrelaçadas e dobradas em estruturas secundárias, terciárias, e frequentemente quaternárias, por meio de ligações de dissulfetos, interações hidrofóbicas e pontes salinas.

Como um catalisador deve estar em contato direto com o substrato para iniciar a reação, é necessário que haja um ajuste efetivo entre substrato e o sítio ativo. Assim sendo, algumas moléculas de substrato podem reagir e outras não, o que resulta em especificidade. O ajuste efetivo pode ser causado pelo fato de uma molécula se ajustar facilmente dentro do sítio ativo ou a estrutura da enzima sofrer um rearranjo conformacional para facilitar a entrada do substrato.

Lipases são enzimas solúveis em água que catalisam a hidrólise de ligações de grupamentos éster em substratos lipídicos insolúveis em água. Exibem alta estabilidade em solventes orgânicos apolares e, de acordo com SHIMADA e colaboradores (2002), catalisam reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. Elas catalisam alcoólises e hidrólises de ligações éster entre um ácido graxo ou ésteres de ácidos graxos e glicerina. Em sistemas biológicos as lipases hidrolisam gorduras produzindo ácidos graxos e glicerina. O ataque em posições específicas da cadeia glicerínica dos óleos derivados de vegetais ou animais permite que os ácidos graxos livres reajam com os álcoois mais facilmente. O primeiro trabalho descrevendo o uso de enzimas em meio orgânico com o objetivo de catalisar esterificação e transesterificação de modo enantioselectivo foi publicado por KLIBANOV (1989).

As lipases (E.C.3.1.1.3) pertencem a um grupo de enzimas hidrolíticas denominadas hidrolases. O primeiro número do código E.C. corresponde à classe da qual a enzima faz parte, isto é; hidrolases. O segundo diz respeito às hidrólises das

ligações dos grupos funcionais do tipo éster. O terceiro número corresponde aos ácidos carboxílicos e o quarto está relacionado com a ligação do radical éster com a glicerina. As lipases podem ser produzidas por bactérias (ex. *Pseudomonas*), leveduras e fungos filamentosos (*Candida*, *Mucor*, *Aspergillus*, *Rhizopus*) e a partir de pâncreas de animais (Porcine Pancreatic Lipase, PPL). Atualmente, utiliza-se preferencialmente a fermentação realizada com fungos filamentosos.

Apesar da existência de muitos tipos diferentes de lipases, apenas alguns são selecionados para a maioria dos experimentos atualmente realizados, principalmente devido ao fato de serem muito sensíveis ao calor e ao pH do meio onde atuam. A lipase de *Candida antarctica* B (Calb), um tipo comumente usado devido à atração por uma ampla variedade de substratos, é uma enzima moderadamente estável termicamente que mantém a atividade por muitas horas quando incubada entre 30–40°C. Entretanto, sua atividade decresce quando ela é exposta a temperaturas acima de 40°C e quando as concentrações de água e outras substâncias químicas estranhas ao meio (compostos xenobióticos) são elevadas [SHIMADA e colaboradores, 2002].

A estrutura cristalina da Calb foi investigada e mostrou-se que a enzima possui uma combinação catalítica Ser-His-Asp no seu sítio ativo [UPPENBERG e colaboradores, 1994]. A estrutura parece ter uma conformação aberta com uma entrada quase restrita para o sítio ativo que é responsável pela especificidade e alto grau de estereoespecificidade da lipase. Um esquemático do mecanismo da reação de transesterificação, segundo o mecanismo ping-pong bi-bi proposto por BOUSQUET-DUBOUCH e colaboradores (2001) e MARTINELLE e HULT (1995) é apresentado na Figura. 2.4.4.1.1.

Reações enzimáticas com dois substratos são chamadas de reações de transferência de grupos onde um grupo é transferido pela enzima de um doador para um receptor de elétrons. Neste tipo de reação, que envolve dois substratos e dois produtos (reação bi-bi), a enzima reage com o primeiro substrato (triglicerídeo) para formar um complexo intermediário que se decompõe formando um diglicerídeo (Produto 1) e uma enzima covalentemente modificada (intermediário acil-enzima), que por sua vez interage com o segundo substrato (álcool) para formar o segundo produto (o éster alquílico, Produto 2) liberando a enzima original. Repetindo-se o ciclo, sendo o Produto 1 o novo substrato,

tem-se a formação de glicerina e éster etílico. O mecanismo descrito, levando-se em consideração o que se passa no sítio ativo da enzima que é constituído pela tríade catalítica serina 105, histidina 224 e aspartato 187, é o seguinte:

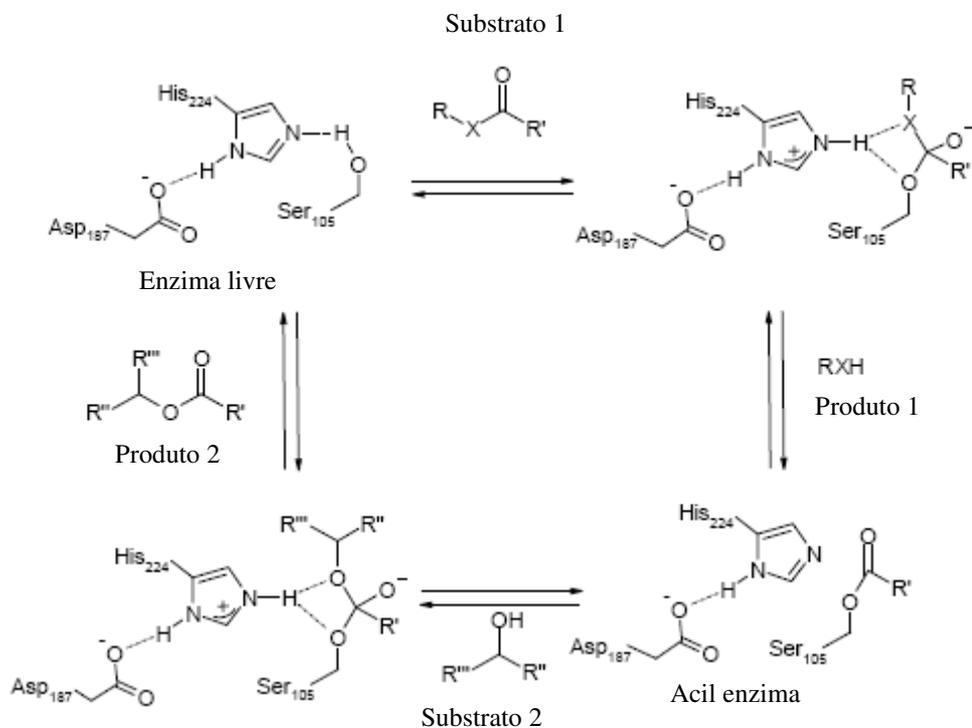


Figura 2.4.4.1.1. Mecanismo de reação de transesterificação com a *Candida antarctica* lipase B. Adaptação a partir de DIJKSTRA (2006).

Inicialmente o átomo de carbono do grupo carbonila do substrato é atacado pelo oxigênio do grupo hidroxila da serina. Mediante a transformação da ligação C=O do substrato numa ligação simples o átomo de oxigênio adquire uma carga negativa. Forma-se assim um complexo de transição intermediário com geometria tetraédrica em torno do referido átomo de carbono por meio de pontes de hidrogênio entre o oxianion e dois grupos NH das cadeias principais. Como resultado da formação deste complexo, um próton é transferido da serina para a histidina. O aspartato, que é desprotonado, neutraliza parcialmente a carga que se desenvolve no complexo de transição. Como a forma protonada da histidina perde o próton, a ligação da carbonila é refeita e desfaz-se o intermediário tetraédrico liberando o álcool como primeiro produto. A cadeia alquílica do primeiro substrato permanece covalentemente ligada à serina, formando o intermediário acil enzima finalizando a primeira etapa da acilação. Na etapa posterior,

uma desacilação ocorre de forma semelhante, mas na ordem inversa. O álcool ataca nucleofilicamente o intermediário acil enzima, formando mais uma vez, com o auxílio da histidina, um novo intermediário tetraédrico que colapsa liberando o segundo produto, o éster. Consequentemente, a enzima retorna ao estado inicial.

CHULALAKSANANUKUL e colaboradores (1990) propuseram o modelo cinético baseado no mecanismo ping-pong bi-bi para a reação de esterificação do ácido oleico com etanol usando lipase *Rhizomucor miehei* como catalisador. De acordo com BOUSQUET-DUBOUCH e colaboradores (2001) vários outros estudos confirmaram que dados experimentais de reações de esterificação, alcoólise e troca de ésteres se ajustaram adequadamente ao modelo ping-pong bi-bi. A inibição competitiva da enzima devido ao etanol foi detectada na maioria dos casos como consequência da tendência que os álcoois de cadeia curta têm de formar um complexo com a enzima desativando-a. O mecanismo segundo o modelo ping-pong bi-bi baseia-se na condição de taxas iniciais de reação com concentração dos produtos gerados em níveis desprezíveis. No caso particular das reações de esterificação, a água é um dos produtos e está geralmente presente inicialmente no meio reacional, já que é essencial para a atividade da enzima. Como uma concentração deste produto não pode ser facilmente obtida em tal sistema JANSSEN e colaboradores (1999) sugeriram um modelo modificado para as reações de esterificação incluindo um parâmetro extra que leva em consideração a presença de água. Entretanto numa reação de alcoólise, a água não é nem substrato nem produto e o modelo ping-pong bi-bi parece ser unanimemente aceito, pois a reação de hidrólise é desprezível. Vários estudos, por exemplo, GODDARD e colaboradores (2000a,b), realizados com a alcoólise em CO₂ supercrítico indicaram que dados experimentais estavam satisfatoriamente representados por este modelo.

A lipase de *Candida antarctica* B reage segundo um mecanismo do tipo ping-pong bi-bi. Entretanto, se a concentração de um dos substratos for mantida praticamente constante durante a reação, a cinética pode ser aproximadamente tratada como sendo de pseudo-um-substrato e a expressão da taxa da reação via Michaelis-Menten pode ser empregada.

Outra lipase usada na transesterificação enzimática do biodiesel é a *Pseudomonas cepacia*. De acordo com resultados de experimentos conduzidos por NOUREDDINI e colaboradores (2005), foi observado que este tipo de lipase produziu os mais altos

rendimentos em ésteres alquílicos. Porém, pouca informação sobre esta lipase é disponível. Outras lipases adequadas para síntese enzimática de biodiesel são conhecidas e cada tipo possui atividade específica e única para cada tipo de reação. Portanto, as condições gerais de reação variam de acordo com o tipo de lipase escolhido para cada reação individual.

Como o custo de produção da lipase é um dos maiores obstáculos para a comercialização dos processos catalisados por esta enzima, várias alternativas têm sido investigadas visando desenvolver sistemas que tenham custos competitivos. A recuperação com o reuso da enzima representa uma das opções e, para isso, a imobilização da enzima em suportes sólidos adequados tem sido utilizada. A recuperação do biocatalisador e a possibilidade de se utilizar configurações de bioreatores como leito fixo ou mesmo fluidizado em operação contínua dificilmente seria conseguida com as enzimas livres. Adicionalmente, a imobilização, via de regra, proporciona melhoria no desempenho das enzimas em termos de atividade, estabilidade química e seletividade. Entretanto, a presença de materiais inertes em quantidade considerável pode afetar negativamente a atividade enzimática, pois as propriedades químicas e mecânicas do suporte influenciam na atividade catalítica a depender do método utilizado para a imobilização.

A escolha do método de imobilização depende da enzima, do tipo de reação e do meio reacional. As várias técnicas de imobilização de enzimas lipase podem ser basicamente divididas em três tipos: adsorção física num suporte sólido, ligação covalente ao suporte sólido e encapsulamento físico dentro de um suporte formado por uma matriz polimérica. Na terceira técnica, a preferida e comumente utilizada, a lipase é capturada dentro da matriz polimérica. Nela a lipase fica mais estável comparando-se com a adsorção física e o procedimento é mais simples do que aquele utilizado para obter as ligações covalentes. Em geral, o encapsulamento físico mantém a atividade e a estabilidade da lipase imobilizada.

DIJKSTRA (2006) enfatizou a necessidade de uma lipase ter uma imobilização adequada para ser usada com CO₂ supercrítico, pois as lipases livres são insolúveis neste solvente e uma boa imobilização é requerida principalmente para prevenir mudanças conformacionais devido às interações com CO₂ [KAMAT e colaboradores,

1995], bem como durante as etapas de pressurização e despressurização conforme reportado por AUCOIN e LEGGE (2001), em seu estudo com a lipase Lipozyme IM20, e LOZANO e colaboradores (1996) que detectaram perda substancial de atividade da enzima α -chymotrypsin após vários ciclos de pressurização e despressurização.

A lipase comercialmente denominada por Novozym® 435 é um exemplo de Calb imobilizada e é uma das lipases mais documentadas para aplicações especiais e para a produção de biodiesel. Ela é derivada de *Candida antarctica* produzida por fermentação submersa de um microorganismo geneticamente modificado, *Aspergillus oryzae*, e adsorvido em macroporos de resina acrílica que constitui o suporte de imobilização.

2.4.4.1. Efeitos de transferência de massa nas reações enzimáticas

As taxas das reações heterogêneas são usualmente controladas pela difusão dos reagentes e produtos através da superfície do catalisador. Como a transesterificação enzimática em meio não-aquoso é heterogênea em relação ao solvente os efeitos de transferência de massa são relevantes para as enzimas imobilizadas. A transferência de massa externa está relacionada com o transporte molecular entre a mistura reacional e a superfície externa da partícula da enzima através da camada limite. A taxa de transferência é inversamente proporcional à espessura da camada limite ao redor da partícula. Aumentando-se a agitação pode-se diminuir a espessura desta camada e, se isto tiver como consequência um aumento da taxa de reação observada, a reação enzimática é limitada por transferência de massa externa.

A transferência de massa interna ocorre com o transporte molecular dentro dos poros das partículas da enzima imobilizada. Com a imobilização a flexibilidade da enzima é afetada, assim como o acesso dos substratos, o que resulta no decréscimo da transferência de massa interna. As dimensões da partícula e dos poros da enzima juntamente com o coeficiente de difusão efetivo dos substratos dentro dos poros são parâmetros que exercem influência marcante na transferência de massa interna.

2.4.4.2. Efeito da concentração de álcool na atividade da lipase e na transesterificação enzimática

As lipases apresentam atividade e estabilidade satisfatórias em solventes hidrofóbicos tais como *n*-hexano, mas compostos hidrofílicos usados como substratos (álcoois) ou produtos (glicerina) são imiscíveis no meio reacional hidrofóbico. A imiscibilidade leva à adsorção de moléculas polares no suporte hidrofílico da enzima produzindo baixas taxas de reação de transesterificação.

Teoricamente a quantidade estequiométrica de álcool é necessária para converter completamente óleo vegetal em biodiesel, mas a quantidade realmente utilizada é maior que a estequiométrica para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos garantindo o rendimento desejado. Porém, a presença de álcoois como metanol e etanol, que são insolúveis no óleo vegetal e na lipase, em quantidade muito superior à estequiométrica pode inibir irreversivelmente a enzima. O álcool forma uma camada na superfície da enzima que bloqueia o acesso do substrato aos sítios ativos e acarreta o decréscimo do rendimento em biodiesel.

Segundo experiências conduzidas SHIMADA e colaboradores (2002), metanol é consumido completamente na metanólise quando menos que um terço da quantidade molar equivalente à quantidade estequiométrica é adicionada. Quando o álcool foi adicionado em quantidade maior do que a metade da razão molar equivalente à quantidade estequiométrica a atividade da lipase de *Candida antarctica* diminuiu substancialmente. A atividade não foi recuperada mesmo em reações subsequentes com um terço molar equivalente de metanol. Portanto, foi constatado que a inativação enzimática é irreversível quando quantidades elevadas de metanol insolúvel são utilizadas. No mesmo trabalho, foi demonstrado que altas razões molares etanol:óleo também conduzem à desativação de lipases por causa do contato da enzima com a fase orgânica polar imiscível que é formada pelo álcool e a glicerina.

Conforme relataram NOUREDDINI e colaboradores (2005) este problema de inativação pode ser superado pelo pré-tratamento com álcoois de cadeias mais longas (três ou quatro carbonos) ou pela adição de metanol em etapas, visto que metanol é mais solúvel nos ésteres metílicos de que no óleo vegetal. Com a alimentação do metanol em etapas é possível mantê-lo presente em pequena quantidade de modo que a inibição da

enzima não ocorre em grande extensão. Os resultados obtidos por SHIMADA e colaboradores (2002), demonstraram que a lipase de *Candida antarctica* pode ser usada repetidamente por mais de 100 dias sem mostrar efeitos de inativação quando usada em reação de metanólise.

2.4.4.3. Efeito da concentração de glicerina na atividade da lipase e na transesterificação enzimática

A glicerina é o subproduto principal da reação de transesterificação de óleos vegetais. A insolubilidade deste composto nos ésteres alquílicos que formam o biodiesel representa um problema para a síntese enzimática do biodiesel, pois a glicerina tende a cobrir a superfície da lipase imobilizada causando perda de atividade, no decorrer da reação. ROYON e colaboradores (2006) mostraram que terc-butanol não é um substrato adequado para as lipases e a sua presença no meio reacional da metanólise gerou um aumento significativo na conversão. A presença do álcool de cadeia mais longa acarreta um aumento da solubilidade do metanol e também da glicerina no meio reacional e reduz os efeitos da inibição das lipases. Assim, um pré-tratamento da enzima com álcoois de cadeias mais longas atenua o problema da inativação. Outros autores [CHEN e WU, 2003], [WU e CHEN, 2002] sugeriram a imersão de lipases em terc-butanol e outros álcoois com cadeias contendo três ou mais átomos de carbono como uma medida para aumentar a atividade das lipases na síntese de ésteres metílicos.

É importante ressaltar que a inibição das lipases com metanol, etanol e glicerina ocorre em períodos de reação opostos. A inibição com os álcoois ocorre principalmente no início da reação quando a concentração destas espécies é mais elevada. A glicerina, por sua vez, inibe a lipase quando a concentração dos produtos é mais elevada.

2.4.4.4. Efeito da temperatura na atividade da lipase e na transesterificação enzimática

A estabilidade térmica das lipases imobilizadas depende fortemente do tipo da lipase, da natureza das espécies presentes no meio reacional, assim como do método de imobilização utilizado. A lipase de *Candida antarctica* B (Calb), por exemplo, é uma

enzima moderadamente estável termicamente que mantém a atividade por muitas horas no intervalo 30–40°C. No entanto, segundo detectaram SHIMADA e colaboradores (2002), a desativação ocorre em temperaturas acima de 40°C.

Por outro lado, YAGIZ e colaboradores (2007) investigaram a influência da temperatura no desempenho de lipase de *Candida antarctica* imobilizada em hidrotalcita, que é uma forma de zeólita usada como material de imobilização. Como método de imobilização usou-se adsorção química ao invés de adsorção física ou encapsulamento. Para reações realizadas a 45°C não houve perda significativa de atividade enzimática após as duas primeiras bateladas com reuso e após sete bateladas houve perda de 64% da atividade inicial. Operando a 55°C, a atividade caiu cerca de 40% após a primeira batelada e no final de sete bateladas a atividade caiu 86%. Os autores escolheram 45°C como a temperatura ótima para esta lipase.

Como regra prática, costuma-se considerar 45°C como uma temperatura na qual a atividade das lipases não sofre alterações significativas, mas generalizações não podem ser feitas e a temperatura ótima deve ser determinada experimentalmente para cada caso específico de lipase e sistema reacional.

2.4.4.5. Efeito da pH na atividade da lipase e na transesterificação enzimática

O pH afeta a quantidade de lipase quimicamente adsorvida na estrutura do suporte de imobilização. Experimentos realizados com lipases imobilizadas por adsorção química mostraram que a mais elevada adsorção ocorre em pH 8,5 e que a quantidade adsorvida decresce significativamente quando há elevação de pH. Como uma regra heurística, transesterificações enzimáticas não devem ser conduzidas em pH acima de 8,5. Porém, é necessário enfatizar que o pH ótimo depende da técnica de imobilização empregada e os experimentos acima foram realizados com lipase imobilizada por adsorção química. HOOGENDOORN e colaboradores (2007) afirmaram que há relatos de que a imobilização feita por métodos baseados em ligações covalentes resulta em valores de pH ótimos mais elevados.

2.4.5. Transesterificação com catálise enzimática em meio supercrítico

O uso dos fluidos supercríticos como solventes não aquosos para reações enzimáticas tem sido investigado desde os anos 80 e várias revisões sobre este tópico estão disponíveis na literatura. A primeira publicação sobre reações enzimáticas em meio supercrítico é atribuída a RANDOLPH e colaboradores (1985).

A maioria das enzimas utilizadas é formada por lipases que são empregadas nas transesterificações e esterificações enantioseletivas de ácidos graxos. As lipases são importantes para reações enzimáticas com fluidos supercríticos porque elas catalisam reações envolvendo ésteres que são geralmente solúveis em CO₂ e outros fluidos supercríticos.

Apesar das lipases catalisarem uma variedade de reações importantes, suas reações são sempre heterogêneas e geralmente limitadas por transferência de massa o que representa uma desvantagem para a comercialização do processo de catálise enzimática. Tal fato tem motivado pesquisas na área de engenharia de solvente para melhorar taxas e rendimento de reações. Agitação vigorosa e uso de solvente em condições supercríticas são algumas das técnicas mais utilizadas para combater limitações difusivas.

Os fluidos supercríticos possuem viscosidades e difusividades intermediárias entre gases e líquidos. Além disso, tensões superficiais aproximadamente nulas permitem a fácil penetração destes solventes em materiais macro e microporosos. Todas estas características tornam os fluidos supercríticos atrativos como solventes quando as limitações de transferência de massa são elevadas como no caso da transesterificação enzimática em solventes orgânicos. Conseqüentemente a alta difusividade obtida com fluidos supercríticos pode ser utilizada para melhorar as taxas das reações, e, portanto, a transesterificação enzimática em meio supercrítico pode ser considerada como uma abordagem vantajosa. KAMAT e colaboradores (1992) investigaram a influência da transferência de massa interna e externa na limitação da taxa de reações enzimáticas em solventes orgânicos anidros e fluidos supercríticos. Através do método *scanning electron MEV microscopy* demonstraram que fluidos supercríticos promovem o melhoramento da atividade das enzimas em meio anidro como consequência da alta

difusividade do solvente. Os resultados do estudo indicaram que partículas das enzimas imobilizadas imersas em fluido supercrítico requerem aproximadamente duas ordens de grandeza menos agitação que aquelas suspensas em solventes convencionais para superarem qualquer limitação de transferência de massa externa.

GUNNLAUGSDOTTIR (1997) relacionou o mecanismo de reação com a estrutura da lipase. A estrutura tridimensional da lipase sugere que a ativação interfacial seja causada pela presença de um laço anfifílico peptídico que cobre o sítio ativo da enzima em solução como uma tampa. De acordo com BRADY e colaboradores (1990), a hidrólise de gorduras está diretamente ligada com a tríade catalítica formada por uma serina nucleofílica, histidina e aspartato ou glutamato. Todas as lipases que tiveram suas estruturas elucidadas fazem parte da família das hidrolases α/β dobradas que possuem uma arquitetura composta por uma sequência de hélices α e fitas β [SCHMID e VERGER, 1998]. Portanto, uma característica importante e comum a estas lipases é a existência de uma tampa na forma de um laço ou de uma pequena hélice α que bloqueia o acesso ao sítio ativo. Assim, a etapa de ativação na interface envolve a mudança conformacional através da qual a tampa se move para tornar o sítio ativo acessível. O movimento da tampa disponibiliza o resíduo aminoácido hidrofílico sobre a superfície externa da tampa e deixa exposto o sítio ativo e uma ampla superfície hidrofóbica a qual é considerada o ponto de ligação para os lipídios, conforme foi reportado por DEREWENDA e DEREWENDA (1991) e DEREWENDA e colaboradores (1992). Forma-se, então, um complexo acilo enzima no qual o álcool atua e forma o éster. Com base em estudos teóricos sobre a abertura da tampa usando a lipase *Mucor miehei*, há indícios de que uma baixa constante dielétrica do meio, propiciada pelo fluido supercrítico, por exemplo, é requerida para a abertura do sítio ativo da enzima.

Há também evidências de que o contato com uma interface lipídio-água faz com que a tampa sofra um rearranjo na conformação espacial que torna o sítio ativo acessível ao substrato. Entretanto a presença simultânea da tampa anfifílica e do fenômeno da ativação interfacial não é universal entre as lipases. Algumas lipases que não possuem a tampa anfifílica apresentam ativação interfacial e vice-versa, conforme as observações feitas por THIRSTRUP e colaboradores (1994) e UPPENBERG e colaboradores (1994).

Apesar do custo da enzima ser considerado como uma desvantagem, a síntese enzimática do biodiesel em fluidos supercríticos parece atrativa. As vantagens desta rota são: solubilização dos substratos lipídicos hidrofóbicos na enzima, fácil recuperação da enzima e possibilidade de ocorrência de hidrólise de ácidos graxos residuais favorecendo à síntese dos ésteres. Adicionalmente, o solvente pode ser facilmente reciclado após recuperação simples por meio de redução de pressão e através desta rota é possível combinar a catálise enzimática com o fracionamento dos produtos por extração com o próprio solvente supercrítico. Entretanto, os processos com fluidos supercríticos apresentam algumas limitações. A escassez de dados de solubilidades, propriedades termodinâmicas e de transportes dos fluidos supercríticos, assim como carência de dados de equilíbrio de fases, tornam o projeto do processo difícil. A necessidade de equipamentos para obter e suportar altas pressões pode fazer com que processos tecnicamente viáveis sejam não atrativos economicamente.

Dentre os fluidos supercríticos o dióxido de carbono apresenta várias vantagens sobre outros solventes orgânicos: barato, não inflamável, e não tóxico. Como a solubilidade dos ácidos graxos de cadeia longa e ésteres correspondentes em CO₂ é desprezível em temperatura e pressão ambientes, a remoção do produto do solvente é facilmente obtida com a despressurização do sistema.

A molécula de CO₂ é apolar e, por isso, este composto é classificado como um solvente apolar, porém o elevado momento quadrupolar desta molécula lhe confere uma limitada afinidade com solutos polares. A solubilidade em solutos polares pode ser aumentada com a adição de outros solventes, tais como etanol.

Embora CO₂ seja um solvente popular devido ao baixo custo e baixa toxidez, a atividade e a estabilidade da enzima podem ser adversamente afetadas quando expostas a este solvente. O efeito do CO₂ no decréscimo da atividade da enzima tem sido explicado com base na modificação no pH local da enzima por dissolução do CO₂ [CHULALAKSANANUKUL e colaboradores, 1993; DORDICK e colaboradores, 1989; KAMAT e colaboradores, 1992].

Uma outra razão para a redução na atividade das lipases em CO₂ é atribuída às interações entre as moléculas de CO₂ e enzima devido à formação de carbamatos complexos reversíveis com os grupos amino sobre a superfície da enzima [WRIGHT e

colaboradores, 1944]. Como as moléculas das enzimas consistem de cadeias de aminoácidos conectados por ligações peptídicas, muitos grupos de aminoácidos livres estão presentes. Estes aminoácidos formam carbamatos com CO₂ de acordo com a reação mostrada na Figura 2.4.5.1.

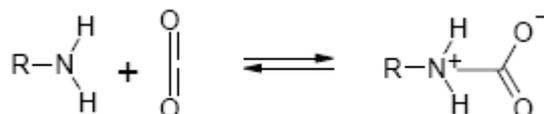


Figura 2.4.5.1. Reação de formação de carbamatos por ação do CO₂.

A evidência da formação destas estruturas foi comprovada por KAMAT e colaboradores (1992) através da dessorção a laser combinada com espectroscopia de massa (LS-MS). Os carbamatos são estáveis em baixas temperaturas. Porém, presume-se que o CO₂ seja removido a altas temperaturas e que a atividade da enzima seja recuperada.

A estrutura tridimensional das enzimas é muito importante porque pequenas variações nas redondezas do sítio ativo resultam em mudanças na atividade. Tanto o tipo da enzima quanto a fonte do organismo influenciam a atividade e a estabilidade da enzima. Por exemplo, a oxidase colesterol proveniente do *Gleococystium* manteve a atividade catalítica por três dias, enquanto que a mesma enzima originária do *Streptomyces* perdeu sua atividade em cerca de uma hora na presença de CO₂ supercrítico [RANDOLPH e colaboradores, 1985].

A pressão e a concentração de água são parâmetros que exercem um grande impacto na atividade biocatalítica das reações enzimáticas em fluidos supercríticos e muitos estudos têm sido conduzidos para avaliar o efeito da pressão na atividade e estabilidade da enzima. STEINBERGER e MARR (1999) reportaram que a estabilidade da enzima em CO₂ depende da estrutura e de vários parâmetros relacionados à aplicação de CO₂ supercrítico. Em algumas enzimas, por exemplo, a penicilina amidase, mudanças na conformação foram observadas [DIJKSTRA, 2006 *apud* AFFLECK e colaboradores, 1994] e [DIJKSTRA, 2006 *apud* KASCHE e colaboradores, 1988] enquanto que nenhuma mudança conformacional foi detectada na enzima fosfatase alcalina [RANDOLPH e colaboradores, 1985].

MATSUDA e colaboradores (2004) sugeriram que a elevada variação na densidade na vizinhança do ponto crítico poderia resultar em uma mudança substancial na interação entre CO₂ e a enzima devido à formação de carbamatos, à adsorção de CO₂ na superfície da enzima [MATSUDA e colaboradores, 2004 *apud* NAKAMURA e colaboradores, 1991] e/ou à incorporação do CO₂ à bolsa para ligação de substrato da enzima [MATSUDA e colaboradores, 2004 *apud* NAKAMURA e colaboradores, 1995] [MATSUDA e colaboradores, 2004 *apud* YENNAWAR e colaboradores, 1994].

Além de mudanças conformacionais, a pressão pode ter dois efeitos na catálise enzimática. Em primeiro lugar, de acordo com a termodinâmica e com a teoria dos estados de transição, a taxa de reação depende da pressão. No caso dos fluidos supercríticos a Teoria do Estado de Transição de Eyring [DIJKSTRA, 2006 *apud* GLASSTONE e colaboradores, 1941] é utilizada para explicar o efeito da pressão nas taxa de reação de acordo com a equação 2.4.5.1.

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) r K^* \quad (2.4.5.1)$$

A constante cinética, k , é considerada como sendo uma função da pressão e de um coeficiente independente da temperatura, r , da constante de Boltzmann, k_B , da temperatura, T , da constante de Planck, h , e da constante de equilíbrio, K^* , que é relacionada com o diferença de energia livre entre o estado de transição e dos reagentes. KAMAT e colaboradores (1995) descreveram detalhadamente relações que predizem os efeitos de pressão na taxa de reação das reações enzimáticas.

O segundo efeito da pressão na catálise enzimática está relacionado com as mudanças nas propriedades do fluido supercrítico devido às variações na pressão. Em pressões elevadas a densidade do sistema é alta, o que leva a um decréscimo do coeficiente de transferência de massa. Portanto, pequenas taxas de reação são observadas por causa da limitação na difusão. Segundo STEYTLER e colaboradores (1991) poucos estudos reportaram o aumento da taxa de reação com uma elevação na pressão. O coeficiente de partição, a constante dielétrica e o momento dipolo são outras propriedades que estão diretamente relacionadas com mudanças na densidade e pressão em solventes orgânicos bem como em fluidos supercríticos.

Um outro fator que influencia na redução da atividade da enzima é a despressurização do sistema no final da reação. STEINBERGER e MARR (1999) avaliaram o efeito da despressurização na atividade da esterase (EP10) e lipase (*Aspergillus niger*) através da execução de 30 ciclos pressurização/despressurização com subsequente determinação da atividade residual. Os resultados revelaram que, mesmo após os 30 ciclos, a 35°C e 150 bar, não foi observada qualquer redução substancial na atividade das duas enzimas estudadas ($92,2 \pm 9,31\%$ e $102,3 \pm 3,81\%$ de atividade residual para esterase e lipase, respectivamente).

A atividade na presença de água é também um parâmetro importante para o funcionamento da enzima em meio supercrítico. Aceita-se geralmente que a hidratação seja essencial para a atividade enzimática e que enzimas totalmente secas sejam inativas. Apesar da existência de diferentes estimativas para o grau de hidratação requerido para a atividade, um valor limite de aproximadamente 0,2 g de água por grama de enzima é comumente aceito [CARERI e colaboradores, 1979] e [RUPLEY e CARERI, 1991]. Todavia, a quantidade de água necessária em solventes orgânicos pode ser razoavelmente baixa [KLIBANOV, 1989], [HALLING, 1992] e [ZAKS e KLIBANOV, 1984].

A presença de água interfere na estrutura da enzima e, portanto, afeta a atividade enzimática através de ligações não covalentes e ruptura de ligações de hidrogênio. Adicionalmente, influencia na cinética das reações e pode facilitar a difusão de reagentes. A quantidade de água requerida para obter uma atividade ótima varia de reação para reação. ZAKS e KLIBANOV (1984) demonstraram que é a ligação água-enzima que determina a atividade catalítica ao invés da quantidade total de água do sistema. Para o controle das reações enzimáticas recomenda-se manter a atividade da água constante ao invés da concentração de água.

De acordo com HALLING (1992) e colaboradores (1992), uma atividade de água constante pode ser obtida pelo uso de peneira molecular ou pela adição de hidratos de sal à mistura reacional.

2.5. A questão da glicerina

O processo de produção do biodiesel gera um grande excedente de um subproduto de extrema importância, utilizado, por exemplo, em amaciantes, emulsificantes e plastificantes: a glicerina. Para cada tonelada do biodiesel aproximadamente 100 kg de glicerina bruta são geradas como subproduto. Este excedente gera uma queda do preço do produto no mercado e com a utilização da capacidade instalada de produção de biodiesel, deverá reduzir progressivamente o preço, hoje em torno de US\$ 1.000,00 por tonelada.

Até o presente momento, a glicerina tem sido vendida para as indústrias de cosméticos, alimentícias e farmacêuticas, mas estes usos são incapazes de consumir toda a glicerina produzida. Há suspeitas de que o mercado não terá condições de absorver tamanha oferta. Diante disso, faz-se necessária a descoberta de novas aplicações para a glicerina e, segundo estudos reportados na literatura, a produção de metanol via reforma com vapor pode ser uma das opções. O metanol realimentaria, por sua vez, o processo de produção do biodiesel.

A síntese de metanol a partir da glicerina tem sido investigada usando catálise heterogênea para produzir gás de síntese e, em seguida, metanol. Neste sentido, alguns catalisadores têm sido testados na tentativa de encontrar melhores condições operacionais a serem utilizadas.

A patente de GOETSCH e colaboradores (2008) descreve um processo de produção de metanol a partir da glicerina bruta proveniente do biodiesel obtido de gorduras animais e vegetais. O método compreende a transformação prévia da glicerina em gás de síntese, seguida da conversão deste produto em metanol.

Segundo SINADINOVIC-FIŠER e colaboradores (2001), o processo industrial de síntese de metanol a partir do gás de síntese proveniente da reforma do gás natural mais recente ocorre na presença do catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_5$ que permite a operação em temperaturas e pressões inferiores àquelas vistas no clássico processo a alta pressão. BUSSCHE e FROMENT (1996) estudaram a reação de síntese de metanol a partir de gás de síntese em presença de catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_5$, em condições operacionais

180-280°C e pressões de até 51 bar, e formularam um modelo cinético de reação heterogênea com base em dados da literatura e experimentos.

HIRAI e colaboradores (2005) estudaram a produção de hidrogênio pela reforma com vapor da glicerina na presença de catalisador de rutênio Ru/Y₂O₃ no intervalo 500-600°C e reportaram um bom desempenho do catalisador. Ainda com catalisador de rutênio, ADAM e colaboradores (2008) investigaram a cinética da reforma da glicerina com água supercrítica usando catalisador de Ru/Al₂O₃. Mais recentemente, CHENG e colaboradores (2010) estudaram a reforma com vapor da glicerina em catalisador de Co-Ni/Al₂O₃ no intervalo de temperatura 773-823 K e pressão atmosférica.

2.6. Modelagem termodinâmica do comportamento das fases de sistemas envolvendo triglicerídeos, ésteres alquílicos de ácidos graxos, etanol, glicerina e CO₂

Todas as propriedades macroscópicas estão relacionadas com a estrutura molecular que determina a grandeza e predominância dos tipos de forças moleculares. Por exemplo, a estrutura determina o conteúdo de energia de uma molécula e, portanto, a sua capacidade calorífica. As gorduras e os óleos são misturas complexas de vários componentes que pertencem a diferentes classes de lipídios incluindo ácidos graxos, mono-, di- e triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos. Nestas misturas multicomponentes as complexas interações intermoleculares influenciam significativamente no comportamento e propriedades físicas. As diferenças em massas molares e número de insaturações das moléculas dos diversos constituintes são responsáveis pelas diferentes propriedades físicas e nutricionais dos óleos e gorduras. O óleo de mamona, por exemplo, tem composição bastante diferente de outros óleos vegetais, pois contém triricinoleína e ácido ricinoleico livre. Estas substâncias possuem estrutura molecular complexa com insaturações e grupos hidroxila o que resulta na maior viscosidade do óleo de mamona quando comparado com os demais óleos vegetais.

Os dados de propriedades físicas dos compostos puros nem sempre estão disponíveis na literatura. Como a medição em laboratório é muitas vezes cara e nem

sempre possível, as propriedades têm que ser estimadas. A predição do equilíbrio de fases exige modelos termodinâmicos adequados que possam representar corretamente os dados experimentais de compostos puros e também das suas misturas. O comportamento das fases de misturas de fluidos complexos é fortemente afetado por interações específicas como associações (ligações de hidrogênio) e interações eletrostáticas de dipolos permanentes e induzidos. A modelagem rigorosa desses sistemas requer um modelo físico que possa levar em conta explicitamente as interações específicas.

Por exemplo, a modelagem de sistemas contendo CO₂ supercrítico enfrenta dois problemas principais: a proximidade dos dados experimentais da região crítica e a ampla assimetria entre os componentes das misturas devido às enormes diferenças entre as moléculas do solvente (CO₂) e do soluto no que diz respeito ao tamanho e às forças intermoleculares. Muita ênfase tem sido dada à modelagem do equilíbrio de fases em extrações supercríticas para reduzir ao mínimo possível o número de experimentos de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão antes da fase de projeto das unidades industriais, visto que os experimentos são caros e demorados.

Os sistemas binários sob investigação neste trabalho exibem comportamento altamente não ideal não apenas com relação à natureza das espécies envolvidas, mas também devido às condições supercríticas. Os dados experimentais disponíveis refletem esta não idealidade, visto que em muitos deles os equilíbrios líquido-líquido-vapor, e até mesmo, sólido-líquido-vapor estão presentes. Portanto, a predição do equilíbrio de fases de misturas de alta complexidade contendo compostos apolares, associativos e polares, com moléculas de tamanhos e formas diversas, num amplo intervalo de temperatura e pressão, é um grande desafio.

Os efeitos das associações moleculares nas propriedades das misturas são importantes para soluções formadas por água, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres e outros solventes polares. As associações afetam fortemente o comportamento das fases assim como as propriedades de transportes dos fluidos, pois as misturas de compostos associativos contêm além de moléculas individuais, aglomerados de moléculas iguais e diferentes originados de pontes de hidrogênio e ligações do tipo doador-receptor. Como as propriedades moleculares efetivas dos aglomerados tais como tamanho, forma e energia são diferentes das propriedades das moléculas individuais, as propriedades da

solução são também muito diferentes. Por exemplo, as curvas de coexistência líquido-vapor e de pontos críticos de misturas associativas mudam com alta temperatura. Adicionalmente, os equilíbrios do tipo líquido-líquido dependem profundamente do balanço das interações associativas entre as moléculas participantes.

Misturas de componentes altamente polares tais como álcoois e poliálcoois possuem propriedades termodinâmicas que são fortemente influenciadas pelas associações entre as moléculas. As temperaturas de ebulição e crítica destas substâncias são maiores que aquelas de moléculas não associativas de tamanhos semelhantes. As forças de atração, tais como as ligações de hidrogênio, justificam este comportamento.

PIMENTEL e MCCLELLAN (1960) afirmaram que depois da ligação carbono-carbono a ligação de hidrogênio talvez seja a mais importante interação para os seres humanos porque a vida na Terra é baseada em água e outros compostos que apresentam pontes de hidrogênio. Ela é importante não só para as ciências fundamentais, mas também tem aplicações industriais. Comparada com a ligação covalente, a ligação de hidrogênio é uma ligação fraca, porém é ainda mais forte que as interações de van der Waals. Segundo PIMENTEL e MCCLELLAN (1960), a distribuição anisotrópica de elétrons do grupo hidroxila nos álcoois primários gera fortes associações tanto de pontes de hidrogênio como forças eletrostáticas dipolares de longo alcance. O comportamento das fases dos fluidos polares não iônicos é atribuído a este tipo de interação.

Há dois tipos principais de ligações de hidrogênio identificadas: inter- e intramoleculares. As intermoleculares ocorrem entre átomos de moléculas separadas enquanto que as intramoleculares ocorrem entre átomos da mesma molécula. Ambos os tipos contêm diferentes energias de ligação e produzem efeitos diferentes nas propriedades da solução. Medidas experimentais precisas das pontes de hidrogênio podem ser atualmente obtidas com o auxílio da espectroscopia e as concentrações das ligações de hidrogênio e outras ligações podem ser determinadas através de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). BRINKLEY e GUPTA (1998) observaram que espécies com e sem pontes de hidrogênio apresentam vibrações moleculares em diferentes frequências no infravermelho. O número de ligações de hidrogênio decresce com o aumento da pressão e da temperatura.

Os ésteres são compostos polares, mas não são associativos. Seus comportamentos são determinados por interações dipolo-dipolo que são ligações de longo alcance e, portanto, diferentes das interações associativas como as pontes de hidrogênio. Isto é evidenciado pelo comportamento não ideal de misturas contendo um composto polar e outro apolar. Juntamente com as cetonas e os éteres, os ésteres pertencem à categoria das moléculas com grupos apenas receptores.

A molécula de dióxido de carbono, mostrada esquematicamente na Figura 2.6.1, tem momento dipolo nulo, já que os dipolos das ligações carbono-oxigênio se cancelam e geram um momento resultante zero. Porém, ela possui um significativo momento quadrupolar ($-4,3 \times 10^{-26} \text{ erg}^{0,5} \cdot \text{cm}^{2,5}$). Logo, CO_2 não pode ser tratado como um componente inerte em misturas com álcoois ou poliálcoois, já que seu alto momento quadrupolar causa fortes interações com tais moléculas. O momento quadrupolar é uma propriedade importante para moléculas apolares, visto que para estas espécies ele representa o primeiro momento elétrico não nulo. Para estes tipos de moléculas o momento quadrupolar determina as interações eletrostáticas entre uma molécula e as demais com campos elétricos externos não uniformes. Devido às fortes interações eletrostáticas quadrupolares a molécula de CO_2 possui uma elevada anisotropia que é a característica que uma substância possui em que certa propriedade física varia com a direção [GROSS, 2005].

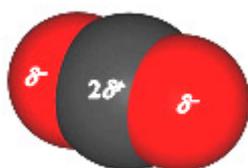


Figura 2.6.1. Esquemático simplificado da molécula de CO_2 . Adaptada a partir de GROSS (2005)

As formas não esféricas das moléculas e o momento quadrupolar causam anisotropias nas interações moleculares e são responsáveis pelas fortes não idealidades em muitas misturas. Para prever os fenômenos em misturas consistindo de CO_2 e compostos associativos e, em geral, suas propriedades termodinâmicas, as formas não esféricas das moléculas e as interações eletrostáticas devido ao momento quadrupolar do CO_2 deveriam ser levadas em consideração num modelo teórico.

2.6.1. Abordagem baseada na termodinâmica estatística

Na modelagem termodinâmica de compostos associativos as interações são tipicamente consideradas como reações químicas com a força da associação dada pelo valor da constante de equilíbrio. Por outro lado, na termodinâmica estatística a ponte de hidrogênio é considerada como uma força de atração, entre moléculas, orientada e de curto alcance.

De acordo com ANDERKO (1992), uma equação de estado combinada a teoria química pode representar muito bem os equilíbrios líquido-líquido, vapor-líquido e sólido-líquido de misturas contendo álcoois e um composto inerte (não associativo). Entretanto esta abordagem é limitada porque todas as reações possíveis têm que ser conhecidas a priori e todas as constantes de equilíbrio têm que ser calculadas com função da temperatura.

Uma outra abordagem com modelos rigorosos é baseada no conhecimento das forças de interação intermolecular definidas em termos de parâmetros moleculares que possuem significado físico. A teoria estatística dos fluidos associativos (Statistical Associating Fluid Theory - SAFT) é uma equação de estado com base teórica diferente da equação de estado de van der Waals, visto que leva em conta além do comprimento da cadeia a associação molecular. Outras interações tais como dispersão e forças dipolares de longo alcance podem ser incluídas através de um termo de perturbação ou de campo médio aproximado. Assim sendo, SAFT e suas modificações que levam em consideração a não esfericidade das moléculas e os diferentes tipos de interações são consideradas como parte das mais confiáveis ferramentas para o cálculo do equilíbrio de fases dos fluidos. Extrapolações mais seguras para condições não investigadas experimentalmente são possíveis devido ao mais preciso fundamento teórico desta equação de estado. Além disso, ela é capaz de prever a fração de monômeros e espécies associadas presentes em misturas sob condições severas sem a introdução de regras de mistura específicas.

Fundamentada na termodinâmica estatística, a equação de estado SAFT considera que as propriedades das substâncias são resultados das propriedades das moléculas individuais e das interações entre elas. A partir do conhecimento das distribuições individuais das moléculas e da energia das interações entre elas podem-se somar as

energias entre as moléculas ao longo das distâncias intermoleculares dadas pela distribuição. Eis a idéia básica da SAFT.

Na abordagem da SAFT a equação para o cálculo da energia de Helmholtz é dada por uma soma de contribuições de forças de repulsão/atração, formação de cadeia e associação. Os termos de associação e formação de cadeia são baseados na teoria de Wertheim. Como a equação tem uma base mecânica estatística rigorosa é possível testá-la para vários modelos de potencial de interação e comparar os resultados com dados de simulação molecular. BUTTON e GUBBINS (1999) afirmaram que tais comparações têm mostrado que a equação é precisa para uma variedade de tipos de moléculas incluindo polares, associativas e de cadeias longas.

Levando-se em consideração a aplicabilidade de diferentes modelos para descrever o comportamento das fases de fluidos associativos (álcoois, poliálcoois) e fracamente polares (ésteres) em CO₂ supercrítico, a equação de estado SAFT e algumas de suas modificações são consideradas adequadas para a modelagem termodinâmica dos sistemas investigados neste trabalho. Não há abordagem única disponível para misturas de moléculas pequenas e grandes, associativas e não associativas em baixas e altas pressões. SAFT é uma das poucas equações de estado que podem ser aplicadas em tais casos. Por ter uma base molecular a SAFT fornece não somente uma base termodinâmica útil para deduzir potenciais químicos que são requisitos para simulações de equilíbrio de fases como também permite separar e quantificar os efeitos da estrutura molecular e das interações nas propriedades das soluções e no comportamento das fases.

A modelagem do comportamento das fases de misturas com a SAFT contempla tipicamente duas etapas. Primeiramente estimam-se os parâmetros dos componentes puros e esta etapa é de vital importância para a aplicação de uma equação de estado que incorpora efeitos associativos. Tais parâmetros são geralmente determinados por ajuste aos dados experimentais de pressão de vapor e volume molar de líquido saturado. Em seguida os parâmetros dos componentes puros são usados no cálculo dos parâmetros de interação binária com as regras de mistura apropriadas.

KRASKA e GUBBINS (1996) propuseram a equação de estado LJ-SAFT Kraska e reportaram que desprezar interações dipolo-dipolo pode ser uma boa aproximação para álcoois de cadeia longa e dióis, mas nos álcoois primários de curtas cadeias o grupo

hidroxila e as interações dipolares têm grande importância. A inclusão das atrações dipolo-dipolo pode proporcionar melhorias significativas na descrição do equilíbrio de fases de metanol e etanol e compostos como ésteres. De acordo com JOG e colaboradores (2001), quando a SAFT original é aplicada para fluidos polares as interações dipolares são efetivamente incluídas no termo do tipo atração de van der Waals resultando em um parâmetro de energia atrativa do componente puro artificialmente elevado. Como consequência previsões inadequadas das propriedades de misturas contendo componentes polares e apolares são obtidas.

MULLER e GUBBINS (2001) numa revisão sobre a SAFT e abordagens correlatas frisaram que a modelagem de misturas contendo CO_2 com esta equação de estado deve ser feita com cuidado caso as fortes interações quadrupolares no solvente puro não sejam levadas em consideração. Do contrário, os parâmetros de componentes puros atingem valores elevados e de significados físicos duvidosos. Parâmetros efetivos para fluidos dipolares e quadrupolares levam em conta interações de natureza eletrostática entre as moléculas e a inclusão destas interações em equações de estado de base molecular representa um melhoramento em suas formulações originais.

Uma das várias modificações da SAFT contempla o uso de parâmetros que levam efetivamente em conta as interações eletrostáticas das moléculas. A inclusão da contribuição de atrações dipolo-dipolo na SAFT tem sido bastante investigada, mas apenas recentemente a introdução de termos na equação que levam explicitamente em consideração a dependência orientacional das forças quadrupolares entre moléculas foi reportada. A equação de estado SAFT de Cadeia Perturbada por Polaridade (PCP-SAFT) criada por GROSS (2005), por exemplo, contém um termo que leva em conta a interação quadrupolo-quadrupolo e pode ser empregada tanto para substâncias puras como misturas. A PCP-SAFT é tida como capaz de promover um grande melhoramento para a representação das propriedades dos componentes puros e para o comportamento das fases de misturas contendo componentes com elevado momento quadrupolar tais como o CO_2 . Apesar de haver apenas um exemplo com sistema binário contendo CO_2 +componente associativo (no caso 1-nonanol) no trabalho de GROSS (2005), os dados experimentais deste sistema foram representados satisfatoriamente pela equação.

Uma outra modificação, desenvolvida por GROSS e VRABEC (2006), trata da inclusão da contribuição de interações dipolares em moléculas não esféricas na equação

de estado SAFT com Cadeias Perturbadas (PC-SAFT) e pode ser também aplicada para compostos puros e misturas. Os autores relataram que levando-se em consideração explicitamente as interações dipolares obtém-se valores menores para os parâmetros de interação binária, k_{ij} , e melhora a descrição do comportamento de substâncias puras e equilíbrio de fases de misturas. Uma outra vantagem desta modificação é que não há necessidade de ajustar um parâmetro de substância pura relacionado especificamente com o momento dipolo. Os valores de momento dipolo coletados da literatura ou medidos experimentalmente podem ser usados diretamente na equação.

A SAFT original [HUANG e RADOSZ, 1990] e a SAFT-ConvexBody [PFOHL e BRUNNER, 1998] são duas das equações de estado do tipo SAFT atualmente disponíveis no Programa PE 2000, desenvolvido por PETKOV e colaboradores (2000), que foi usado para os cálculos de equilíbrio de fases neste trabalho. Estas equações de estado, na versão atual do programa PE 2000, não levam em conta os efeitos dos momentos dipolares e quadrupolares. A equação de estado LJ-SAFT Kraska [KRASKA e GUBBINS (1996)] contempla as contribuições das interações dipolo-dipolo, mas sua versão disponível no programa PE 2000 só permite o seu uso para cálculos com componentes puros.

O Programa PE (Phase Equilibria) foi desenvolvido na Technical University Hamburg-Harburg [PETKOV e colaboradores, 2000]. Lançado no mercado no ano de 2000, o programa utiliza FORTRAN e hp-Starbase-graphics, contém 45 equações de estado e é destinado aos cálculos de equilíbrio de fases com coexistência de até 3 fases e um máximo de 10 componentes. Com este programa pode-se fazer cálculos de equilíbrio das fases e o ajuste de dados experimentais de equilíbrio para a determinação dos parâmetros dos componentes puros e de interação binária usando o método numérico Simplex com modificação de NELDER e MEAD (1965). A função objetivo utilizada depende do tipo de dados experimentais disponíveis, isto é; dados de todas as fases, da(s) fase(s) líquida(s) ou somente da fase vapor.

Para usar a abordagem SAFT é necessário determinar os tipos de esquemas de associação, o número de sítios associativos de cada grupo e os valores das forças associativas correspondentes. A força da associação é função de dois parâmetros ajustáveis: o volume da associação (κ) e da energia da associação (ϵ/k). Os seguintes

esquemas de associação estão disponíveis no Programa PE 2000 e foram usados neste trabalho: dois sítios 1(+)-1(-) são usados para álcoois simples cujas associações formam cadeias e quatro sítios 2(+)-2(-) são usados para a glicerina cujas associações formam cadeias.

Os ésteres são compostos polares cujo comportamento é primordialmente afetado pelas interações dipolo-dipolo, interações de longo alcance, e, neste aspecto, diferem das interações associativas representadas pelas pontes de hidrogênio. Logo, não há presença de sítios associativos nas moléculas dos ésteres comuns. Entretanto, a molécula do triglicerídeo derivado do ácido ricinoleico, a triricinoleína, que é um dos constituintes do óleo de mamona, contém grupos hidroxila e, portanto, pode formar ligações de hidrogênio. Exemplos de esquemáticos simplificados de associações nas moléculas de álcool e glicerina são mostrados nas Figuras 2.6.1.1 e 2.6.1.2 que ilustram os esquemas de associações mencionados acima em cada tipo de molécula associativa de interesse neste estudo, isto é: etanol e glicerina.

O grupo hidroxila pode formar pontes de hidrogênio através do átomo de hidrogênio e dos dois pares de elétrons disponíveis do átomo de oxigênio. DIXIT e colaboradores (2002) mostraram experimentalmente, através de espectroscopia, que em metanol puro há aproximadamente 1,8 pontes de hidrogênio em cada molécula. Portanto, para os monoálcoois, como o etanol, parece razoável considerar a existência de dois sítios associativos, como ilustra a Figura 2.6.1.1.

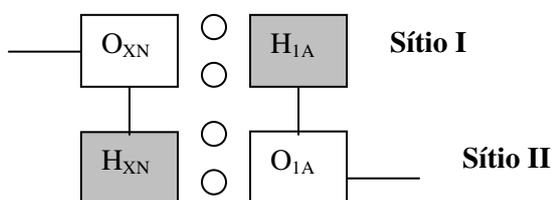


Figura 2.6.1.1. Esquemático de associação intermolecular em álcool primário.

H_{1A} denota H no grupo OH ligado ao carbono 1 da molécula A, O_{1A} denota O no grupo OH ligado ao carbono 1 da molécula A, H_{XN} denota H no grupo OH ligado ao carbono 1 ou 2 da molécula N, O_{XN} denota O no grupo OH ligado ao carbono 1 ou 2 da molécula N. $X=1,2$, $Y=1,2$

Seguindo o raciocínio anterior, os triálcoois supostamente teriam seis sítios associativos.

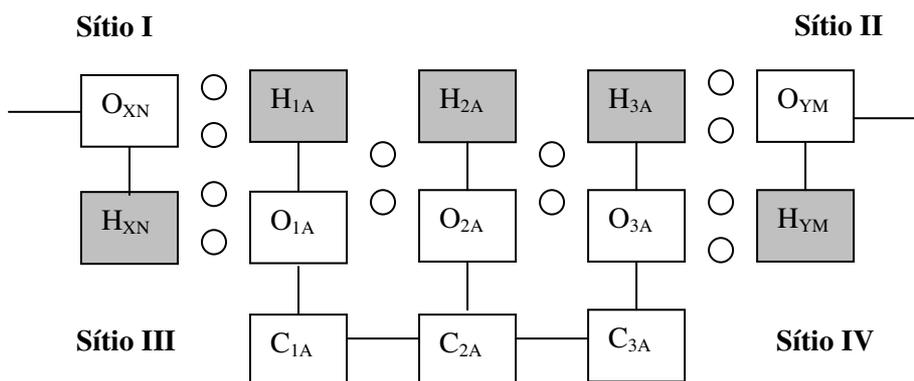


Figura 2.6.1.2. Esquemático de associação intermolecular em glicerina. H_{1A} denota H no grupo OH ligado ao carbono 1 da molécula A, O_{1A} denota O no grupo OH ligado ao carbono 1 da molécula A, H_{2A} denota H no grupo OH ligado ao carbono 2 da molécula A, O_{2A} denota O no grupo OH ligado ao carbono 2 da molécula A, H_{XN} denota H no grupo OH ligado ao carbono 1 ou 2 da molécula N, O_{XN} denota O no grupo OH ligado ao carbono 1 ou 2 da molécula N, H_{YM} denota H no grupo OH ligado ao carbono 1 ou 2 da molécula M, O_{YM} denota O no grupo OH ligado ao carbono 1 ou 2 da molécula M. $X=1,2$, $Y=1,2$, $N \neq M$

As pontes de hidrogênio intramoleculares em uma molécula com hidroxilas em carbonos vicinais são ilustradas no esquema simplificado mostrado na Figura 2.6.1.3. As associações intramoleculares não são permitidas no Program PE.

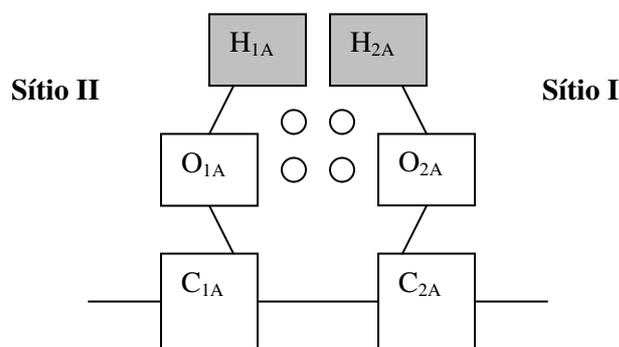


Figura 2.6.1.3. Esquemático de associação intramolecular em 1,2-dióis. H_{1A} denota H no grupo OH ligado ao carbono 1 da molécula A, O_{1A} denota O no grupo OH ligado ao carbono 1 da molécula A, H_{2A} denota H no grupo OH ligado ao carbono 2 da molécula A, O_{2A} denota O no grupo OH ligado ao carbono 2 da molécula A.

Conforme ilustrado na Figura 2.6.1.2, os dois sítios localizados na hidroxila ligada ao carbono central formariam pontes de hidrogênio intramoleculares (com as hidroxilas localizadas nos carbonos vizinhos da mesma molécula). Os demais seriam disponíveis para pontes de hidrogênio intermoleculares. Além disso, o impedimento espacial provavelmente reduz as chances de associação da hidroxila ligada ao carbono central

com hidroxilas de outras moléculas. Portanto, para a glicerina foi assumido um total de quatro sítios associativos como mostra a Figura 2.6.1.2.

2.6.2. Abordagem baseada na equação de estado SAFT-ConvexBody

Como a maioria das equações de estado, SAFT descreve bem o equilíbrio de fases a alta pressão contanto que a descrição quantitativa dos pontos críticos não esteja envolvida. De acordo com o trabalho de PFOHL e BRUNNER (1998), as equações de estado que reproduzem corretamente as temperaturas e pressões críticas do solvente deveriam ser usadas para modelar processos de extração gasosa conduzidos em temperaturas e pressões ligeiramente acima do ponto crítico do solvente supercrítico. A SAFT original e a maioria de suas modificações são reconhecidas como adequadas para tais processos, mas no ramo da extração supercrítica estas equações costumam falhar porque, segundo PFOHL e BRUNNER (1998), elas superestimam significativamente as pressões e temperaturas críticas dos componentes puros quando os métodos convencionais são empregados para estimar os parâmetros dos componentes puros, isto é; minimizando somente os desvios entre valores de pressões de vapor e volumes molares de líquido saturado experimentais e calculados. Além disso, uma superestimação das constantes críticas do solvente supercrítico conduz à predição incorreta de formação de duas fases líquidas na vizinhança da região crítica.

Com o objetivo de melhorar a confiabilidade da SAFT original para lidar com misturas sob condições de temperatura e pressão tipicamente encontradas nos processos de extração com solventes gasosos, PFOHL e BRUNNER (1998) propuseram um método de determinação de parâmetros dos componentes puros que força a reprodução correta das constantes críticas dos compostos.

A equação de estado SAFT-ConvexBody EOS é uma modificação da SAFT criada por CHAPMAN e colaboradores (1989), HUANG e RADOSZ (1990) e HUANG e RADOSZ (1993) que fornece melhores predições de equilíbrio líquido-vapor quando aplicada para misturas em temperaturas levemente acima do ponto crítico de um dos componentes. Esta equação de estado modificada, proposta por PFOHL e BRUNNER (1998), permite misturar as cadeias de esferas da SAFT original com os corpos convexos da equação de estado BACK que foi criada por CHEN e KREGLEWSKI

(1977). Chen and Kreglewski usaram o termo de referência para corpos convexos rígidos, criado por BOUBLIK (1975), que se converte no termo de referência da SAFT original se um valor unitário for atribuído ao parâmetro de esfericidade, α . O termo de dispersão foi retirado de ALDER e colaboradores (1972) com constantes reajustadas com dados de dinâmica molecular para obter uma melhor representação dos fluidos reais. O termo físico para o fluido de referência não associativo é idêntico ao da equação de estado BACK, exceto pelo fato de que a SAFT original leva em conta a não esfericidade considerando as moléculas como cadeias de esferas ligadas covalentemente ao invés de considerar as moléculas como corpos convexos através do parâmetro de esfericidade, α .

No uso da SAFT-ConvexBody os componentes supercríticos são modelados como corpos convexos e todos os demais componentes como cadeias de esferas. Os compostos supercríticos (uma mistura de corpos convexos) têm seus pontos críticos corretamente reproduzidos enquanto que os demais componentes (uma mistura de cadeias de esferas) permanecem fora dos seus pontos críticos sem a necessidade de tê-los reproduzidos precisamente. A Figura 2.6.2.1 compara os resultados da modelagem do comportamento *PVT* do CO₂ puro usando as equações de estado SAFT-ConvexBody e SAFT original.

A superioridade da SAFT-ConvexBody, gráfico (b), é notória, principalmente nas vizinhanças do ponto crítico do CO₂ cujo valor experimental é corretamente calculado por este modelo. Um outro exemplo da modelagem com a SAFT-ConvexBody é apresentado na Figura 2.6.2.2 que mostra os resultados obtidos com este modelo para uma mistura contendo CO₂ e um composto associativo, isopropanol, em diferentes temperaturas. Pode-se observar que o modelo funciona satisfatoriamente a 335 K que é a isoterma mais próxima da temperatura crítica do CO₂ (304,2 K). À medida que a temperatura aumenta, o modelo perde a capacidade de reproduzir os dados experimentais e a 395 K apresenta resultados insatisfatórios.

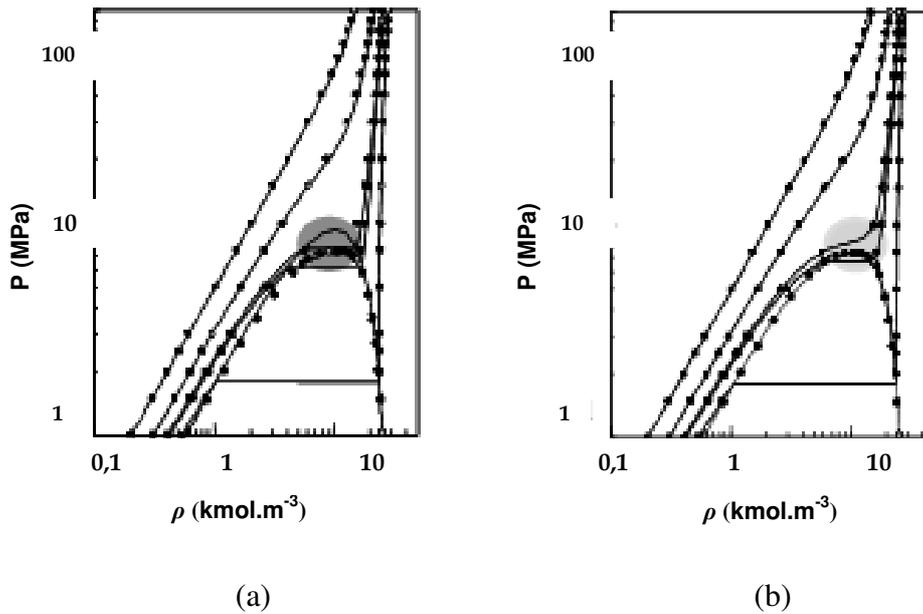


Figura 2.6.2.1. Curvas pressão versus densidade para CO₂ puro em isotermas distintas. (a) SAFT: cadeias de esferas, (b) SAFT-ConvexBody: corpo convexo. Símbolos:dados experimentais, Linha contínua:calculados. Adaptado a partir de PETKOV e BRUNNER (2000).

PFOHL e BRUNNER (1998) propuseram diferentes regras de mistura de dois parâmetros que são definidas em termos de segmentos ao contrário das regras de mistura em base molecular da SAFT original. Atribui-se a estas regras de mistura uma maior capacidade preditiva em misturas contendo componentes quimicamente semelhantes.

A equação de estado SAFT-ConvexBody é escrita como uma combinação de contribuições para a energia de Helmholtz que é útil como ponto de partida para a dedução de equações de estado com base molecular, pois as expressões requeridas para os cálculos de equilíbrio de fases (pressão, potenciais químicos e coeficientes de fugacidade) podem ser diretamente obtidas por meio de diferenciação desta função de estado.

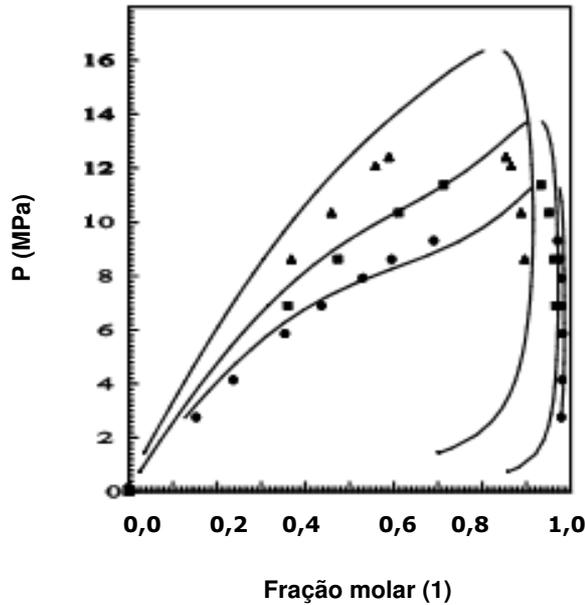


Figura 2.6.2.2. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO₂ (1) - isopropanol (2) a 335 K (●), 355 K (■) e 395 K (▲). Símbolos: dados experimentais, Linha contínua: calculados com SAFT-ConvexBody, com parâmetros $k_{ij}=0,08377$ e $\lambda_{ij}=0,11586$. Adaptado a partir de PETKOV e BRUNNER (2000).

A energia de Helmholtz residual, a^{res} , é calculada como uma soma de termos representando contribuições de diferentes forças moleculares, conforme mostra a equação 2.6.2.1.

$$a^{res} = a^{total} - a^{ig} = a^{hs} + a^{disp} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (2.6.2.1)$$

O primeiro termo, a^{hs} , representa a contribuição da cadeia de esferas rígidas. O segundo, a^{disp} , leva em conta a contribuição da dispersão da cadeia (forças de atração). O terceiro, a^{chain} , representa a energia devido às cadeias de esferas ligadas covalentemente. A quarta e última contribuição, a^{assoc} , está relacionada com a existência de interações específicas entre os segmentos (por exemplo, pontes de hidrogênio) e é tida como a característica mais relevante da equação de estado SAFT. A energia de Helmholtz do gás é representada por a^{ig} e a^{total} é a energia de Helmholtz total da mistura.

O termo relativo às esferas rígidas é dado por:

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi N_A \rho} \left[\frac{\xi_2^3 + 3 \cdot \xi_1 \xi_2 \xi_3 - 3 \cdot \xi_1 \xi_2 \xi_3^2}{\xi_3 (1 - \xi_3)^2} - \left[\xi_0 - \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} \right] \cdot \ln(1 - \xi_3) \right] \quad (2.6.2.2)$$

Onde a^{hs} é a energia de Helmholtz das esferas rígidas por mol de moléculas, com

$$\xi_0 = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_i X_i m_i = \frac{\pi}{6} \rho_n \sum_i X_i m_i \quad (2.6.2.3)$$

Onde ρ é a densidade molar [$\text{mol}/\text{Å}^3$] e ρ_n é o número de moléculas por unidade de volume [Å^{-3}].

$$m = \sum_i X_i m_i \quad (2.6.2.4)$$

Onde m é o número efetivo de segmentos na molécula i , que é o primeiro parâmetro de componente puro ajustável da equação de estado SAFT-ConvexBody. N_A é o número Avogadro and X_i a fração molar do componente i .

$$\xi_1 = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_i X_i m_i \left(\alpha_i^{1/3} d_i \right) \quad (2.6.2.5)$$

$$\xi_2 = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_i X_i m_i \left(\alpha_i^{1/3} d_i \right)^2 \quad (2.6.2.6)$$

$$\xi_3 = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_i X_i m_i d_i \quad (2.6.2.7)$$

$$\xi_3 = \eta = \left[\frac{\pi N_A}{6} \rho d^3 m \right] \quad (2.6.2.8)$$

com

$$d = v^0 \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{N_A} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.6.2.9)$$

Onde d é o diâmetro efetivo do segmento dependente da temperatura [Å] e v^0 o volume do molar de segmentos empacotados (volume ocupado por $6,02 \times 10^{23}$ pacotes de segmentos) dependente da temperatura [litro/mol de segmentos], que é dado pela seguinte expressão:

$$v^0 = v^{00} \left[1 - 0.12 \cdot \exp \left(-3 \frac{u^0}{kT} \right) \right]^3 \quad (2.6.2.10)$$

v^{00} é o volume do segmento independente da temperatura [litro/mol de segmentos], que é o segundo parâmetro de componente puro ajustável da equação de estado SAFT-ConvexBody.

u^0/k , que é uma característica da ligação e dependente da temperatura, representa a energia de dispersão da interação entre os segmentos na mesma molécula [K]. É o terceiro parâmetro de componente puro ajustável da equação de estado SAFT-ConvexBody. k é a constante de Boltzman ($\approx 1,381 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), R é a constante dos gases, e T é a temperatura. A não esfericidade, α , é um parâmetro de forma de um corpo convexo criado por BOUBLIK (1975). Para esferas $\alpha=1$. Neste trabalho $\alpha=1$ para todos componentes, exceto CO₂.

η é a densidade reduzida do componente puro (fração de empacotamento do segmento). O termo relacionado com a dispersão é dado pela equação 2.6.2.11, proposta por ALDER e colaboradores (1972), com constantes ajustadas aos dados de dinâmica molecular visando melhorar a representação dos fluidos reais.

$$\frac{a^{disp}}{RT} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \cdot \left(\frac{\eta}{\tau} \right)^j \quad (2.6.2.11)$$

Onde a^{disp} é a energia de Helmholtz dispersiva por mol de moléculas. τ é uma constante igual a 0,74048 [FU e SANDLER, 1995].

D_{ij} são as constantes universais listadas na Tabela 2.6.2.1.

Tabela 2.6.2.1. Constantes Universais, D_{ij}

D ₁₁ = -8,8043	D ₂₁ = 2,9396	D ₃₁ = -2,8225	D ₄₁ = 0,34
D ₁₂ = 4,164627	D ₂₂ = -6,0865383	D ₃₂ = 4,7600148	D ₄₂ = -3,1875014
D ₁₃ = -48,203555	D ₂₃ = 40,137956	D ₃₃ = 11,257177	D ₄₃ = 12,231796
D ₁₄ = 140,4362	D ₂₄ = -76,230797	D ₃₄ = -66,382743	D ₄₄ = -12,110681
D ₁₅ = -195,23339	D ₂₅ = -133,70055	D ₃₅ = 69,248785	
D ₁₆ = 113,515	D ₂₆ = 860,25349		
	D ₂₇ = -1535,3224		
	D ₂₈ = 1221,4261		
	D ₂₉ = -409,10539		

u/k representa a energia de dispersão da interação entre os segmentos, dependente da temperatura [K], que é definida pela seguinte expressão:

$$\frac{u}{k} = \frac{u^0}{k} \left(1 + \frac{\varphi}{kT} \right) \quad (2.6.2.12)$$

Onde φ/k é um parâmetro de componente puro ajustável para forças descentralizadas, que leva em conta a dependência do potencial energético de dispersão com a temperatura.

O termo que representa a energia devido às cadeias de esferas ligadas covalentemente (misturas de cadeias) é dado por:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_{i=1}^N X_i (1 - m_i) \ln(g_{ij}) \quad (2.6.2.13)$$

Onde m_i é o parâmetro de comprimento da cadeia (número de segmentos) do componente i e X_i é a fração molar do componente i . N representa o número de componentes da mistura.

A função de distribuição radial dos segmentos rígidos é dada pela seguinte expressão:

$$g_{ij} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} + \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \left[\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right]^2 \quad (2.6.2.14)$$

O termo de associação (misturas de esferas associativas) é dado por:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{i=1}^N X_i \sum_{A_i=1}^{sites(i)} \left[\ln X_{A_i} + \frac{1 - X_{A_i}}{2} \right] \quad (2.6.2.15)$$

Onde a^{assoc} é a energia de Helmholtz devido à associação.

X_i é a fração molar da molécula i e X_{A_i} é a fração de sítios ativos A da molécula i que não formam ligações associativas com outros sítios ativos, definida a seguir.

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + N_A \rho \sum_{i=1}^N \sum_{B_j=1}^{sites(j)} X_j X_{B_j} \Delta^{A_j B_j}} \quad (2.6.2.16)$$

$\Delta^{A_i B_j}$, [\AA^3], é uma medida da força da associação entre o sítio ativo A na molécula i e o sítio ativo B na molécula j . Este parâmetro, é, por sua vez, uma função do volume da

associação, κ_{AiBj} , da energia da associação, ε_{AiBj} , e da função de distribuição radial do segmento, g_{ij} , mostrada na equação 2.6.2.17.

$$\Delta^{AiBj} = \sigma_{ij}^3 g_{ij} \kappa_{AiBj} \left[\exp \left[\frac{\varepsilon_{AiBj}}{kT} \right] - 1 \right] \quad (2.6.2.17)$$

com

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.6.2.18)$$

$$\varepsilon_{AiBj} = \left(\varepsilon_{Ai} \varepsilon_{Bj} \right)^{0.5} \cdot (1 - k_{\varepsilon ij}) \quad (2.6.2.19)$$

$$\kappa_{AiBj} = \left(\kappa_{Ai} \kappa_{Bj} \right)^{0.5} \cdot (1 - k_{\kappa ij}) \quad (2.6.2.20)$$

A natureza de longo alcance e altamente direcional das pontes de hidrogênio é levada em conta através de sítios associativos do tipo poço quadrado descentralizado. O termo de associação tem influência no número total de parâmetros dos componentes puros. Portanto, são requeridos dois parâmetros adicionais de componentes puros para cada tipo de sítio associativo: a energia de associação da interação entre os sítios *A* e *B* por molécula, ε_{AB} , [J], e o volume da interação entre os sítios *A* e *B*, κ_{AB} , que se torna adimensional na equação 2.6.2.17 pelo uso do diâmetro do segmento, σ_i .

σ_i é o diâmetro do segmento de Lennard-Jones independente da temperatura [Å] dado pela equação 2.6.2.21.

$$\sigma = \left[\frac{6\tau v^{00}}{\pi N_A} \right]^{1/3} \quad (2.6.2.21)$$

$k_{\varepsilon ij}$, $k_{\kappa ij}$ são parâmetros binários de interações associativas usados apenas para associações cruzadas. Para os sistemas binários que não sejam formados por dois componentes associativos os parâmetros $k_{\varepsilon ij}$ e $k_{\kappa ij}$ são nulos. Caso contrário, estes parâmetros são ajustados via dados experimentais de equilíbrio de fases.

Para componentes puros a equação 2.6.2.16 pode ser resolvida analiticamente de acordo com os diferentes esquemas de associação. No caso das misturas esta equação é resolvida através de sistema de equações não lineares, o que causa complicações particularmente se o cálculo das derivadas da energia livre exigir muitas etapas durante o procedimento iterativo.

Na abordagem da SAFT o número de sítios associativos numa única molécula é ilimitado, mas tem que ser especificado para cada molécula. A localização dos sítios nas moléculas não é especificada. Não são permitidos aglomerados formando ciclos e os ângulos entre as ligações não são especificados. Não é permitida também a presença de ligações duplas entre as moléculas (duas pontes de hidrogênio entre as mesmas moléculas). O impedimento espacial não é considerado tampouco, já que a atividade do sítio é tida como independente da ligação com outros sítios da mesma molécula. Logo, dois sítios associativos de uma molécula podem ser ocupados simultaneamente, o que poderia ser fisicamente impossível, uma vez que os dois sítios são localizados muito próximos para serem ocupados ao mesmo tempo.

O significado de cada um dos parâmetros de componente puro é resumidamente mostrado a seguir.

O tamanho da cadeia, m , está relacionado ao número de esferas rígidas que formam uma molécula. Trata-se de um parâmetro ajustável que não tem necessariamente um valor inteiro.

A dimensão do núcleo, v^{00} , representa o volume de um mol de esferas rígidas quando empacotadas.

A energia de interação do segmento, u^0/k , determina a força das interações segmento-segmeneto.

ϕ/k é um parâmetro para a energia, decorrente de forças descentralizadas, que leva em conta a dependência do parâmetro u^0/k com a temperatura.

A energia de interação entre dois sítios associativos de moléculas diferentes, ε/k , determina a força da ligação de hidrogênio.

O parâmetro κ representa o volume da interação entre dois sítios associativos de moléculas diferentes.

O parâmetro de forma, α , é específico do modelo SAFT-CB e caracteriza a não esfericidade da molécula. Tem valor unitário para todos os componentes, exceto o fluido supercrítico.

Dois regras de mistura para o parâmetro u/k podem ser usadas com a SAFT-ConvexBody no Programa PE 2000: a regra de mistura baseada em segmentos e a regra de mistura de fração de volume (vf). A regra de mistura baseada em segmentos foi proposta por PFOHL e BRUNNER (1998) que aplicaram a regra de mistura de MATHIAS e colaboradores (1991) na regra de mistura do tipo van der Waals (vdW) e a regra de mistura vf de HUANG e RADOSZ (1990) na SAFT original.

A regra de mistura vdW na SAFT original é dada pelas equações (2.6.2.22) e (2.6.2.23), enquanto que a regra de mistura vf é dada pelas equações (2.6.2.24) e (2.6.2.25).

$$u = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j v_{ij} \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij})}{\sum_i \sum_j x_i x_j v_{ij}} \quad (2.6.2.22)$$

com

$$v_{ij} = \left[\frac{v_i^{1/3} + v_j^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (2.6.2.23)$$

Em que i, j representam componentes/moléculas/esferas rígidas e x indica fração molar.

$$u = \sum_i \sum_j f_i f_j \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.6.2.24)$$

com as frações de volume dadas por:

$$f_k = \frac{x_k v_k}{\sum_n x_n v_n} \quad (2.6.2.25)$$

k_{ij} é um parâmetro de interação binária. De acordo com PFOHL e BRUNNER (1998) a regra de mistura vf é vantajosa na ausência de corpos convexas.

A regra de mistura baseada em segmentos, “vdW”, é também chamada de regra de mistura de van der Waals de dois parâmetros e é dada pelas equações (2.6.2.26), (2.6.2.27) e (2.6.2.28).

$$\frac{u}{kT} = \frac{u^{(0)}}{kT} + \frac{u^{(1)}}{kT} \quad (2.6.2.26)$$

$$\frac{u^{(0)}}{kT} = \frac{\sum \sum X_i X_j m_i m_j \frac{\sqrt{u_i u_j}}{kT} (1 - k_{ij}) v_{ij}^0}{\sum \sum X_i X_j m_i m_j v_{ij}^0} \quad (2.6.2.27)$$

Onde k_{ij} é um parâmetro de interação binária entre os componentes i e j .

$$\frac{u^{(1)}}{kT} = \frac{\sum X_i m_i \left[\sum X_j m_j \left(\lambda_{ij} \frac{\sqrt{u_i u_j}}{kT} v_{ij}^0 \right)^{1/3} \right]^3}{\sum \sum X_i X_j m_i m_j v_{ij}^0 \left(\sum X_i m_i \right)^2} \quad (2.6.2.28)$$

Em que λ_{ij} é um outro parâmetro de interação binária entre os componentes i e j .

A regra de mistura baseada em fração de volume, “vf”, é também conhecida como de regra de mistura de fração de volume de dois parâmetros e é dada pelas equações (2.6.2.29) e (2.6.2.30).

$$\frac{u}{kT} = \sum \sum f_i f_j \frac{\sqrt{u_i u_j}}{kT} (1 - k_{ij}) + \sum f_i \left[\sum f_j \left(\lambda_{ij} \frac{\sqrt{u_i u_j}}{kT} \right)^{1/3} \right]^3 \quad (2.6.2.29)$$

com

$$f_k = \frac{X_k m_k v_k^0}{\sum_i X_i m_i v_i^0} \quad (2.6.2.30)$$

Na regra de mistura baseada em segmentos as variáveis v_i e u_i são propriedades de um segmento: uma esfera como na SAFT original ou um corpo convexo como na equação de estado BACK. O conjunto de equações 2.6.2.26, 27 e 28 forma a regra de mistura baseada em segmentos, que inclui o segundo parâmetro de interação binária $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$. Esta regra de mistura contém dois parâmetros de interação binária entre componentes da mistura, k_{ij} and λ_{ij} , e pode ser convertida na regra de mistura da SAFT original se todos os parâmetros λ_{ij} forem nulos.

PFOHL e BRUNNER (1998) afirmaram que se λ_{ij} forem não nulos na SAFT original a dependência do segundo coeficiente do virial deixa de ser quadrática. Segundo eles isto não acontece com a SAFT ConvexBody porque o uso da regra de mistura simples de vdW no termo dispersivo proposto por ALDER e colaboradores (1972) não gera esta dependência quadrática conforme enfatizaram KEMÉNY e colaboradores (1997). De acordo com SOLÓRZANO-ZAVALA e colaboradores (1996), isto não representa uma desvantagem.

O fato de uma regra mistura ser baseada em segmentos é enfatizado por PFOHL e BRUNNER (1998) como sendo uma vantagem em relação à equação SAFT original. Na regra de mistura como SAFT original, [HUANG e RADOSZ (1990)], um único parâmetro, γ , é requerido para as misturas multicomponentes, mas cada subsistema binário possui seu próprio γ se for ajustado a dados binários. Comparando-se o parâmetro λ_{ij} com a segunda proposta de HUANG e RADOSZ (1991) para um parâmetro adicional, l_{ij} , influenciando o comprimento médio da cadeia, m , λ tem a vantagem de ser baseado em esferas ao contrário de l_{ij} and m que são definidos em base molecular. Isto faz com que haja um único λ_{ij} disponível dentro da série homóloga, como nos n -alcanos ou polímeros, para interagir com outros segmentos de uma outra molécula o que possibilita um aumento da capacidade preditiva.

2.6.3. Abordagem baseada em equações de estado cúbicas

As equações de estado cúbicas têm sido geralmente utilizadas para correlacionar dados de equilíbrio de sistemas contendo os compostos envolvidos na síntese do biodiesel. Para comparar com os resultados da abordagem via termodinâmica estatística, neste estudo foi incluída a modelagem de sistemas de interesse com as equações de estado de Peng-Robinson (PR), Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV) e Peng-Robinson Mathias-Klotz-Prausnitz (PR-MKP). Um breve resumo sobre estes modelos juntamente com as regras de mistura correspondentes é apresentado a seguir.

Equação de estado Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.6.3.1)$$

O parâmetro b representa o volume ocupado pelas moléculas (co-volume) e a dependência do parâmetro que representa as interações entre as moléculas com a temperatura, função $a(T)$, são dados pelas equações 2.6.3.2, 3, 4 e 5.

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (2.6.3.2)$$

$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.6.3.3)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0,37464 + 1,54227\omega - 0,26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (2.6.3.4)$$

$$b = \frac{0,0778RT_c}{P_c} \quad (2.6.3.5)$$

Onde T_r é a temperatura reduzida, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e ω é o fator acêntrico. R denota a constante dos gases.

No caso de misturas os parâmetros a e b são obtidos através das equações 2.6.3.6 e 7.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (2.6.3.6)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (2.6.3.7)$$

Onde N é o número de componentes da mistura.

Para o ajuste dos parâmetros de interação binária usa-se a regra de mistura quadrática para os coeficientes cruzados, a_{ij} e b_{ij} , como mostram as equações 2.6.3.8 e 9.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.6.3.8)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \cdot (1 - l_{ij}) \quad (2.6.3.9)$$

com $k_{ij} = k_{ji}$ e $l_{ij} = l_{ji}$

A regra de mistura quadrática contém, no máximo, dois parâmetros de interação binária, k_{ij} e l_{ij} , que são ajustáveis aos dados de equilíbrio de misturas binárias. Geralmente esta regra de mistura correlaciona adequadamente dados de equilíbrio de sistemas que não apresentam interações muito fortes, tais como as pontes de hidrogênio.

Equação de estado Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV) (STRYJEK e VERA, 1986b)

Neste caso, usa-se a equação de estado de Peng-Robinson (PR) com o parâmetro de componente puro $a(T_r)$ calculado pela expressão proposta por STRYJEK e VERA (1986a), conforme mostram as equações 2.6.3.10 e 11. O parâmetro de componente puro b é determinado pela equação 2.6.3.5.

$$a(T_r) = \left[1 + \left(\kappa + \kappa_1 (1 + \sqrt{T_r}) (0,7 - T_r) \right) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (2.6.3.10)$$

$$\kappa = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3 \quad (2.6.3.11)$$

A dependência da temperatura no parâmetro $a(T)$ foi modificada com a introdução de um parâmetro de componente puro, κ_1 , ajustável com dados de pressão de vapor. Conforme foi reportado por STRYJEK e VERA (1986a), na região supercrítica os valores deste parâmetro podem ser determinados via ajuste de dados experimentais *PVT*. No entanto, devido ao fato de a equação de estado PR fornecer resultados satisfatórios na região supercrítica para compostos de interesse industrial (ex. nitrogênio, dióxido de carbono, metano, etc), com valores de κ_1 obtidos por ajuste de pressões de vapor até o ponto crítico, a temperatura aparentemente não tem forte influência no cálculo do parâmetro κ . Os autores concluíram com base em estudos preliminares que não há vantagem em usar o parâmetro κ_1 na região supercrítica. Assim, recomendaram que, nestas condições, a função $a(T_r)$, dada pela equação 2.6.3.10, deve ser usada com valores de κ_1 nulos para todos os compostos. Valores de κ_1 para dezenas de compostos puros estão disponíveis no artigo em questão.

Quando aplicada às misturas, a equação PRSV usa os parâmetros a e b obtidos através das equações 2.6.3.6 e 2.6.3.7. Para o ajuste dos parâmetros de interação binária usa-se a regra de mistura dada pelas equações 2.6.3.12, 13 e 14 de acordo com STRYJEK e VERA (1986b).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{k_{ij}^{SV} k_{ji}^{SV}}{x_i k_{ij}^{SV} + x_j k_{ji}^{SV}} \right] \quad (2.7.3.12)$$

com $l_{ij} = l_{ji}$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.6.3.13)$$

$$\lambda_{ij}^{SV} = k_{ij}^{SV} - k_{ji}^{SV} = -\lambda_{ji}^{SV} \quad (2.6.3.14)$$

Esta regra de mistura contém, no máximo, três parâmetros de interação binária, k_{ij} , l_{ij} e λ_{ij} , que são ajustáveis aos dados de equilíbrio de misturas binárias.

De acordo com os resultados obtidos por STRYJEK e VERA (1986a), o comportamento termodinâmico de compostos apolares, polares não associativos e associativos é descrito satisfatoriamente por este modelo. No que diz respeito às misturas, somente aquelas formadas por compostos polares (associativos ou não) combinados com hidrocarbonetos saturados os resultados foram considerados inadequados.

Equação de estado Peng-Robinson Mathias-Klotz-Prausnitz (PR-MKP), MATHIAS e colaboradores (1991)

Este modelo é tido como adequado para correlacionar dados de equilíbrio de sistemas que contêm compostos com estruturas moleculares bastante assimétricas. Por exemplo, WEBER e colaboradores (1999) modelaram os dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários contendo os triglicerídeos trioleína, tripalmitina e triestearina combinados com CO₂ e constataram que os melhores resultados foram obtidos com PR-MKP.

Na equação PR-MKP, usa-se a equação de estado de Peng-Robinson (PR) com a função $a(T)$, calculada via equações 2.6.3.2, 3 e 4. O parâmetro de componente puro b é determinado pela equação 2.6.3.5.

De modo similar às equações PR e PRSV, para as misturas os parâmetros a e b são obtidos através das equações 2.6.3.6 e 7. Entretanto, o ajuste dos parâmetros de interação binária é feito usando-se a regra de mistura dada pelas equações 2.6.3.15 e 16 sugeridas por MATHIAS e colaboradores (1991).

$$a_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}^{MKP}) + \sum_{i=1}^N x_i \left(\sum_{j=1}^N x_j (\lambda_{ji}^{MKP} \sqrt{a_i a_j})^{1/3} \right)^3 \quad (2.6.3.15)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.6.3.16)$$

com $l_{ij} = l_{ji}$, $k_{ij}^{MKP} = k_{ji}^{MKP}$ e $\lambda_{ij}^{MKP} = -\lambda_{ji}^{MKP}$

Do mesmo modo que PRSV, esta regra de mistura contém, no máximo, três parâmetros de interação binária, k_{ij} , l_{ij} e λ_{ij} , que são ajustáveis aos dados de equilíbrio de misturas binárias.

Maiores detalhes sobre equações de estado PR, PRSV e PR-MKP podem ser encontrados nas referências que também contemplam as expressões para os coeficientes de fugacidade requeridos para os cálculos de equilíbrio de fases.

2.7. Equilíbrio de fases das misturas CO₂+glicerina, +óleo de soja, +óleo de girassol, +triglicerídeos, +etanol e +ésteres alquílicos de ácidos graxos

CO₂ supercrítico pode ser considerado um solvente hidrofóbico com polaridade comparável àquela do *n*-hexano. Portanto, moléculas apolares ou moléculas leves dissolvem-se facilmente em CO₂ supercrítico enquanto que moléculas polares ou pesadas (ex: polímeros, corantes dispersos, ácidos graxos alifáticos e seus ésteres, ácidos aromáticos, proteínas, óleos, complexos metálicos) têm muito pouca solubilidade. Alguns solventes orgânicos, polares ou apolares (ex: acetona, metanol, etanol, tolueno, *n*-hexano, mentol, etc) são usados como cosolventes (também chamados de *entrainers* ou modificadores) para aumentar o poder de solvatação e a polaridade de CO₂.

O conhecimento da solubilidade das espécies em solventes supercríticos é vital para os projetos e avaliações de desempenho de qualquer processo que envolva fluidos supercríticos incluindo, fracionamentos, extrações e reações químicas. Como a determinação experimental é morosa e a confiabilidade dos resultados depende fortemente da pureza das amostras e das técnicas empregadas, os métodos de estimação são empregados.

A solubilidade dos óleos vegetais em CO₂ é muito baixa, mesmo em pressões altas como 300 bar e, para atingir miscibilidade completa, que é necessária para a extração dos óleos dos grãos, são requeridas pressões da ordem de 800 bar.

Diversas correlações têm sido desenvolvidas para representar e prever dados de solubilidade em várias condições de pressão e temperatura. As bases teóricas mais fortes empregadas contemplam o uso de equações de estado, onde o solvente supercrítico é tratado como um gás a alta pressão, e o uso da abordagem via parâmetro de solubilidade em que o fluido supercrítico é considerado um líquido como nos trabalhos de GUIGARD e STIVER (1998) e SALDAÑA e colaboradores (2007). Mas o uso destas abordagens enfrenta algumas limitações causadas principalmente pela ausência de propriedades físico químicas dos solutos puros tais como: pressão de sublimação, constantes críticas e fator acêntrico, entalpia de fusão, temperatura de fusão, volume molar do líquido e do sólido.

Sendo frequentemente obtidas através de métodos de estimação, as propriedades físico químicas dos solutos puros causam erros na predição da solubilidade. Além disso, os métodos teóricos assumem que o soluto é um sólido, mas em alguns casos a temperatura de fusão do sólido decresce com o aumento de pressão devido à solubilidade do solvente supercrítico na fase fundida. BAMBERGER e colaboradores (1988) observaram a diminuição na temperatura de fusão de alguns ácidos graxos e triglicerídeos com o aumento da pressão na presença de CO₂. Similarmente, NILSSON e HUDSON (1993) detectaram uma queda no ponto de fusão da tripalmitina. Portanto, a dissolução do CO₂ supercrítico não pode ser ignorada e a predição da solubilidade com métodos teóricos torna-se mais difícil.

Modelos termodinâmicos fundamentados no conceito de solvatação de aglomerados têm sido aplicados para obter a solubilidade de sólidos em fluidos supercríticos com resultados satisfatórios. A abordagem do modelo semi-empírico de Chrastil [CHRASIL, 1982], que é um dos modelos de solvatação de aglomerados, calcula a solubilidade como função apenas da temperatura e da densidade do solvente supercrítico. Neste modelo considera-se a formação de um complexo solvatado entre o soluto e as moléculas de CO₂. O método é simples e tem um amplo limite de aplicações porque não requer propriedades físico químicas do soluto, que são difíceis de ser obtidas experimentalmente, para avaliar o efeito das condições operacionais na

solubilidade. Segundo LI e LI (2008) uma predição satisfatória para solutos sólidos e líquidos pode ser obtida com o método de Chrastil via equação 2.8.1.

$$\ln(S) = k \ln(\rho) + \left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (2.7.1)$$

Em que S é a solubilidade do soluto [g/litro], ρ denota a densidade do fluido supercrítico [g/litro] e T é a temperatura [K].

O parâmetro k representa o número de moléculas de CO_2 no complexo solvatado. O parâmetro a está diretamente ligado à entalpia envolvida na formação do complexo que engloba as entalpias de vaporização e de solvatação do soluto. Já o parâmetro b depende da massa molar do soluto e do solvente da constante de associação entre eles.

Neste trabalho a solubilidade dos compostos em CO_2 foi calculada através da equação 2.7.2 com os coeficientes de fugacidade, Φ_i^L e Φ_i^V , calculados via equações de estado, SAFT, SAFT-ConvexBody, PR e PR-MKP.

$$y_i = x_i \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.7.2)$$

Onde y_i representa a fração molar do componente i na fase vapor (solubilidade do componente i no CO_2) e x_i representa a fração molar do componente i na fase líquida. Φ_i^L e Φ_i^V denotam os coeficientes de fugacidade do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente.

De acordo com os resultados dos estudos de HEGEL e colaboradores (2005) e MÜNÜKLÜ e colaboradores (2006), o comportamento de misturas binárias formadas por CO_2 e óleos vegetais (misturas de triglicerídeos) em um diagrama P - T pode ser identificado como tipo III, segundo a classificação proposta por van KONYNENBURG e SCOTT (1980). A existência de duas fases líquidas imiscíveis é geralmente observada em temperaturas próximas à temperatura crítica do CO_2 , mesmo em pressões muito elevadas. Portanto, estas misturas exibem comportamento heterogêneo num amplo intervalo de pressões e temperaturas.

HERNÁNDEZ e colaboradores (2008) constataram tal fato visualmente durante a investigação do comportamento das fases do sistema pseudoternário CO₂+óleo de girassol+etanol em duas condições: 313,15 K e 130 bar; 333,15 K e 200 bar. Em ambos os casos, foram determinadas linhas de amarração experimentais envolvendo os equilíbrios líquido-líquido (na região de baixa concentração de CO₂) e líquido-fluido supercrítico (no intervalo de média a alta concentração de CO₂).

2.8. Considerações gerais

Biodiesel é uma realidade mundial, já que aparece como um substituto renovável para o diesel. Atualmente produz-se o biodiesel industrialmente pela rota alcalina, principalmente, que possui como uma grande desvantagem a formação de espuma durante o processo o torna a etapa de separação mais complexa, demanda mais energia e gera efluente aquoso que requer tratamento. Rotas utilizando enzima e/ou fluido supercrítico se apresentam como possíveis alternativas para superar estas desvantagens.

Devido à complexidade do sistema contendo uma variedade de compostos de formas, estruturas e tamanhos diferentes é necessário investigar cada vez mais o comportamento das fases envolvidas nas etapas de reação e purificação para conhecer detalhadamente a influência das variáveis de processo na cinética e nos equilíbrios de fases ao longo do processo. Tal conhecimento pode ajudar a escolher criteriosamente os modelos cinético e termodinâmico para as atividades de projeto e avaliação de unidades de produção de biodiesel.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo uma revisão crítica da literatura disponível sobre a produção de biodiesel é apresentada com ênfase nas sínteses de biodiesel via transesterificação de óleos vegetais em meio supercrítico com e sem catálise enzimática. A revisão bibliográfica inclui também trabalhos relacionados com a modelagem termodinâmica computacional das misturas dos compostos envolvidos no processo de produção de biodiesel com o intuito de direcionar possíveis inovações nos processos de separação pós-reação e prover um melhor entendimento sobre a influência do comportamento das fases na reação.

Os trabalhos que abordam revisões gerais sobre a tecnologia de produção de biodiesel e, especificamente, a que emprega os fluidos supercríticos são apresentados primeiramente. Em seguida, em ordem cronológica, preferencialmente de 2000 até 2010, são mostrados os aspectos mais relevantes de estudos que tratam principalmente da síntese do biodiesel em meio supercrítico e enzimática com e sem CO₂. Por último, são comentados os estudos sobre equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica dos compostos envolvidos na produção de biodiesel. As lacunas existentes na literatura até dezembro de 2010 foram identificadas de modo a realçar a contribuição que pode ser fornecida pela elaboração deste trabalho.

A avaliação da literatura aberta recente revela a existência de linhas de pesquisa e resultados favoráveis a algumas rotas de obtenção de biodiesel em meio supercrítico, com ou sem catalisador, pois este método tem sido objeto de estudos realizados mundialmente em escala laboratorial. Apesar do consenso em torno das altas conversões e taxas de reação obtidas em temperaturas acima de 270°C e elevada razão molar álcool:óleo, há controvérsias na literatura no que diz respeito à pressão de operação, ao comportamento das fases durante a reação e ao uso de cossolventes. Alguns estudos cinéticos da reação de transesterificação etílica têm sido reportados pela comunidade científica, inclusive a brasileira, mas devido à grande variedade de tipos de óleos vegetais e condições operacionais é difícil usar alguns desses resultados especificamente para o cenário proposto neste projeto.

3.1. Revisões sobre a tecnologia de produção de biodiesel em geral

Os resultados de estudos sobre métodos de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel metílico foram comparados numa revisão detalhada da literatura realizada por DERMIBAŞ (2008) que compilou as vantagens e desvantagens das tecnologias analisadas e ressaltou a influência das variáveis de processo na cinética da reação sob cada condição especificada. As reações de etanolise não foram mencionadas e pouca ênfase foi dada às tecnologias que usam a catálise enzimática.

O autor enfatizou que a taxa de reação com metanol no estado subcrítico, sem catalisador, é muito baixa e aumenta gradualmente com a elevação da temperatura e pressão. Em contrapartida, a rota de produção de biodiesel sem catalisador na presença de metanol supercrítico é destacada como promissora devido à relativa simplicidade da etapa de purificação dos produtos e à alta conversão alcançada em curto espaço de tempo (50-95% nos primeiros 8 minutos de reação). Além disso, esta rota permite o uso de óleos vegetais contendo ácidos graxos livres que não afetam negativamente a cinética da reação com metanol supercrítico, já que as reações de transesterificação dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos ocorrem simultaneamente. Foi reportado que nas reações de transesterificação com metanol supercrítico, a 247°C e pressões acima de 81 bar, na presença de 1-5% de catalisador alcalino (NaOH) conversões de 60 a 90% foram obtidas no primeiro minuto de reação. Cinco métodos de transesterificação com metanol são listados na Tabela 3.1.1 onde pode ser observada a redução expressiva no tempo de reação quando são comparados os métodos que empregam a catálise homogênea alcalina ou ácida com a tecnologia supercrítica.

Num trabalho anterior, DERMIBAŞ (2007), foram ressaltados os progressos e as recentes tendências dos biocombustíveis. Adicionalmente, o artigo incluiu resultados de estudos de viabilidade econômica expressos em termos de custo de venda de biodiesel derivado de gorduras vegetais e animais por litro. A revisão de 12 estudos de viabilidade econômica conduziu a custos projetados de US\$0,30–0,69/L incluindo créditos para glicerina farmacêutica e comestível e considerando custos de capital reduzidos devido à combinação das unidades de prensagem e esterificação com as unidades de grãos e sebo. Os custos estimados de biodiesel proveniente de óleos vegetais e de gordura animal residual foram US\$0,54–0,62/L e US\$0,34–0,42/L, respectivamente. O autor concluiu que levando-se em conta as taxas envolvidas e o

preço do diesel nos Estados Unidos (US\$0,18/L) e em alguns países da Europa (US\$0,20–0,24/L) o biodiesel não é atualmente economicamente viável e mais pesquisa e desenvolvimento tecnológico tornam-se necessários.

Tabela 3.1.1. Comparação entre rotas de metanólise de óleos vegetais. Adaptação a partir de DERMIBAŞ (2008).

Método	Temperatura da reação (°C)	Tempo de reação (minutos)
Catálise ácida ou alcalina	30-65	60-360
Catalisador BF ₃	87-117	20-50
Catalisador CH ₃ ONa	20-25	4-6
Metanol supercrítico	250-300	6-12
Metanol supercrítico cat. com NaOH	250-300	0,15-1,5

WEN e colaboradores (2009) elaboraram uma revisão detalhada da literatura disponível sobre a tecnologia dos fluidos supercríticos aplicada à produção de biocombustíveis com ênfase na obtenção de biodiesel via transesterificação de óleos vegetais. Os autores destacaram que a maioria dos estudos foi conduzida em escala piloto e que há ainda uma falta de consenso sobre os mecanismos das reações envolvidas na síntese em meio supercrítico. Além disso, afirmaram que os métodos de transesterificação com fluidos supercríticos são baseados em experimentos realizados em batelada e, como poucos estudos com processo contínuo estão disponíveis, pode-se considerar que esta última rota está em fase inicial de desenvolvimento.

No que diz respeito ao efeito dos vários parâmetros que afetam o rendimento em ésteres alquílicos durante a reação de transesterificação supercrítica, os autores destacaram que qualitativamente os resultados mostram tendências comuns, mas em termos quantitativos há discrepâncias significativas entre os diferentes grupos de pesquisas investigados o que indica a necessidade de mais pesquisas nesta área. A razão molar álcool:óleo, por exemplo, tem sido largamente investigada na síntese do biodiesel em meio supercrítico e foi observado que vários tipos de óleos podem ser transesterificados com álcool em condições supercríticas usando-se razão molar de 1:1 até 50:1. Para alguns óleos como o de soja atinge-se um valor máximo de 40:1. Neste caso, utiliza-se, via de regra, razão molar de 40:1 como um compromisso para obter rendimentos de biodiesel satisfatórios e facilitar a separação da glicerina. De qualquer modo, a imiscibilidade entre o álcool e o óleo e a reversibilidade da reação de

transesterificação requerem que um excesso considerável de álcool seja empregado na reação conduzida na ausência de catalisador.

Para reduzir as condições drásticas de pressão (200-700 bar) e temperatura (340-400°C) geralmente requeridas para a transesterificação com álcool supercrítico podem ser usados os cossolventes ou catalisadores heterogêneos. Os cossolventes além de promoverem a solubilidade do álcool no óleo, reduzem a temperatura crítica da mistura solvente+álcool possibilitando que reação ocorra em condições mais amenas.

PINNARAT e SAVAGE (2008) fizeram uma revisão da literatura aberta sobre as tecnologias para a síntese não catalítica de biodiesel usando reação em condições supercríticas. Um dos aspectos relevantes discutidos neste artigo é o possível efeito catalítico do metal do reator na reação em álcool supercrítico. Como todos os reatores empregados para os estudos das reações de transesterificação não catalítica em meio supercrítico têm sido metálicos, há indícios de que o metal possa exercer ação catalítica.

Os autores citaram o trabalho de DASARI e colaboradores (2003) que investigaram a influência da superfície metálica do reator na transesterificação metálica do óleo de soja em condições subcríticas. Comparando os resultados obtidos com um reator de aço inox 316 e um tubo capilar de vidro observaram que a conversão no reator metálico após 4 horas de reação foi 10% enquanto que no reator de vidro foi apenas 2% sob as mesmas condições (180°C e razão molar 6:1). O experimento foi repetido no tubo de vidro adicionando-se partículas metálicas finamente divididas de aço inox e níquel e observou-se um aumento considerável na taxa de reação (30 e 400 vezes, respectivamente). KUSDIANA e SAKA (2004b), por sua vez, reportaram que o efeito catalítico da superfície metálica do reator é menos importante do que outros fatores tais como: razão molar álcool:óleo e pressão para condições supercríticas.

Um segundo ponto de destaque neste artigo é um sumário a respeito das análises da cinética das reações de transesterificação não catalíticas existentes na literatura. Foi enfatizado que os modelos utilizados são geralmente aplicados à reação global irreversível com ordem pré-estabelecida. Os dados experimentais usados para o ajuste das constantes cinéticas e energias de ativação podem conter contribuições significativas de reações catalisadas, não intencionalmente, pela superfície metálica do interior do reator. Além disso, os valores das energias de ativação, em alguns estudos,

diferem consideravelmente entre as regiões sub- e supercrítica com base na temperatura crítica do álcool utilizado.

Os autores deixaram explícito que é necessário uma maior quantidade de pesquisas sobre a cinética de transesterificação não catalítica de modo que as taxas de reação, constantes cinéticas intrínsecas (ao invés de pseudohomogêneas de primeira ordem) e energias de ativação intrínsecas possam ser determinadas.

TEMELLI (2009), em sua revisão sobre as perspectivas do fluido supercrítico no processamento de óleos e gorduras, abordou aspectos fundamentais sobre os problemas e desafios a serem enfrentados nas reações de transesterificação de óleos no que diz respeito ao melhor entendimento do comportamento das fases, à solubilidade das misturas de lipídios em CO₂ supercrítico e à geração de dados incluindo propriedades de transportes, densidade e tensão interfacial.

3.2. Síntese de biodiesel com álcoois em estado supercrítico sem catalisador

A cinética da transesterificação do óleo de canola com metanol sub- e supercrítico sob diferentes condições de temperatura (200-500°C) e pressão (350-400 bar) foi estudada por KUSDIANA e SAKA (2001). Os experimentos foram conduzidos num reator batelada utilizando-se diferentes razões molares metanol:óleo. Os resultados mostraram que a conversão aumenta substancialmente nas condições supercríticas e na temperatura de 350°C com razão molar metanol:óleo de 42:1, que foi identificada como a melhor condição operacional para a reação, obteve-se 95% de conversão em 4 minutos. A ocorrência de degradação térmica do óleo foi observada a 400°C. Baixas conversões foram reportadas com razão molar de 42:1 em condições subcríticas num período de 1h, por exemplo, 68% a 200°C e 70% a 230°C.

Metanol líquido é um solvente polar que possui pontes de hidrogênio originando aglomerados de moléculas de metanol. Como as pontes de hidrogênio diminuem com a elevação da temperatura, a polaridade do metanol diminui no estado supercrítico. Isto significa que o metanol supercrítico tem constante dielétrica mais baixa e exhibe comportamento hidrofóbico. Como resultado, os triglicerídeos apolares podem ser satisfatoriamente solvatados com o metanol supercrítico formando uma mistura

homogênea. Neste caso o fluido supercrítico exerce a função fundamental de manter a homogeneidade da mistura reacional o que promove a transesterificação do óleo. Deve-se enfatizar que a solubilidade dos óleos vegetais em metanol aumenta com a temperatura da mistura reacional seguindo uma taxa de aproximadamente $2 \pm 3\%$ (base mássica) por 10°C conforme foi reportado por MA e colaboradores (1998b).

A cinética da reação global foi assumida como sendo pseudohomogênea, irreversível, de primeira ordem em relação à concentração de óleo. As constantes cinéticas calculadas no intervalo de temperatura analisado ($200\text{-}287^\circ\text{C}$) demonstram que há uma diferença considerável entre aquelas obtidas com metanol subcrítico (muito baixas) e supercrítico. A 270°C obteve-se uma constante cinética de $0,0007\text{ s}^{-1}$.

Foi observada uma descontinuidade na curva que representa a variação do logaritmo da constante cinética com o inverso da temperatura absoluta (curva de Arrhenius) no intervalo $210\text{-}280^\circ\text{C}$. A modificação na tendência da curva coincidiu com a temperatura crítica do metanol ($\pm 239^\circ\text{C}$). Duas curvas distintas com tendências aproximadamente lineares foram obtidas. Resultado semelhante foi encontrado por HE e colaboradores (2007) que reportou valores de energia de ativação $56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a região supercrítica ($240\text{-}280^\circ\text{C}$) e $11,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a região subcrítica ($210\text{-}230^\circ\text{C}$). Tais resultados levaram à conclusão de que em condição subcrítica deve haver duas fases líquidas onde a taxa de transferência de massa pode limitar a taxa observada de reação devido à baixa solubilidade do óleo no metanol no início da reação. A taxa da reação aumenta conforme a reação progride em decorrência da formação dos compostos intermediários, assim como os produtos da reação, que promovem a solubilização do metanol no óleo.

Num estudo posterior, KUSDIANA e SAKA (2004a), o efeito da presença de água foi investigado na síntese de ésteres metílicos a partir de óleo residual de fritura, óleo de dendê e seus resíduos contendo ácidos graxos livres e água com metanol supercrítico (350°C e 430 bar) usando razão molar álcool:óleo $42:1$. Observou-se que a presença de água não influenciou na cinética da reação, pois conversões praticamente completas foram obtidas independentemente do teor de água na mistura reacional. Segundo os autores, uma certa quantidade de água melhora a formação de ésteres metílicos, pois neste caso três reações ocorrem simultaneamente o que contribui para o aumento no rendimento: transesterificação e hidrólise dos triglicerídeos seguida de esterificação dos

ácidos graxos correspondentes. Comparando-se com os processos que usam catálise ácida ou alcalina, que sofrem influência negativa da presença da água, ficou demonstrado que na presença de metanol supercrítico pode-se usar óleo vegetal cru, bem como seus resíduos, para a produção de biodiesel. Adicionalmente, a presença de água favorece a etapa de separação do processo, pois a glicerina é mais solúvel em água do que em metanol. Um aspecto relevante neste artigo é o fato de ter sido mostrado um mecanismo proposto para a transesterificação com álcool supercrítico. Entretanto, não foi usado o etanol que, sem purificação prévia, já contém água.

WARABI e colaboradores (2004a) pesquisaram a reatividade dos álcoois nas reações de transesterificação de triglicerídeos (óleo de canola) e de esterificação alquílica de ácidos graxos com metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-octanol, no estado supercrítico a 300°C em reator batelada. O artigo mencionou que por tratar-se de regime batelada, onde o reator (5 mL) foi imerso num banho contendo um fluido térmico, a pressão não pôde ser controlada e não reportou valores desta variável operacional. Usando etanol com razão molar álcool:óleo 42:1 obteve-se rendimento em ésteres de aproximadamente 94% após 40 minutos de reação. Os resultados revelaram que a taxa da reação de transesterificação deste óleo foi mais baixa do que a de esterificação dos ácidos graxos correspondentes com todos os álcoois testados. Além disso, foi observado que os ácidos graxos saturados palmítico e esteárico reagem mais lentamente que os insaturados oleico, linoleico e linolênico.

Um aspecto relevante destacado pelos autores é que nos primeiros seis minutos ambas as reações mostraram taxas similares, mas num período de reação mais longo a transesterificação de triglicerídeos (óleo de canola) exibiu taxas menores que a esterificação alquílica de ácidos graxos. Duas causas podem ser atribuídas a tal comportamento. Em primeiro lugar, os ácidos graxos são mais solúveis em metanol que os triglicerídeos e, de acordo com KUSDIANA e SAKA (2001), no estado supercrítico o álcool atua como um catalisador ácido tornando a mistura mais ácida o que acelera a reação. A segunda causa está relacionada aos mecanismos das reações de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação alquílica com álcool supercrítico. A reação de transesterificação consiste em três etapas distintas e a formação de ésteres alquílicos a partir de monoglicerídeo é tida como a etapa determinante da taxa de reação. Por sua vez, a esterificação alquílica de ácidos graxos é um tipo de reação de

apenas uma etapa sendo, portanto, mais fácil alcançar uma conversão praticamente completa. O resultado deste estudo revelou que no tratamento com álcool supercrítico, os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais são completamente convertidos em ésteres alquílicos.

Num estudo subsequente, WARABI e colaboradores (2004b) investigaram a transesterificação com os álcoois metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol supercríticos a 300 e 350°C com o objetivo de sintetizar biodiesel a partir do óleo de canola. Os resultados mostraram que na transesterificação a reatividade está fortemente ligada ao tamanho da cadeia do álcool. Quanto mais longa for a cadeia mais difícil será a reação. Nos experimentos realizados com um reator batelada, a 350°C e razão molar 42:1, obteve-se conversão acima de 90% com metanol em aproximadamente 2 min. Com etanol, 1-propanol e 1-butanol foram gastos 8 minutos para obter a mesma conversão. Para atingir conversão completa com etanol, 1-propanol e 1-butanol foram necessários de 8 a 14 minutos, enquanto que 20 minutos foram utilizados no caso do 1-octanol.

Analisando os resultados das reações efetuadas em 20 minutos, a 300°C, em pressões diferentes (100-400 bar), concluiu-se que nesta faixa de pressão um aumento nesta variável não causa um aumento significativo na taxa de reação e que com a diminuição da cadeia do álcool há uma diminuição na pressão ótima requerida para a reação. Embora haja dados de conversão de óleo versus tempo para todos os álcoois supercríticos pesquisados a 300°C, o artigo não reporta a modelagem cinética das reações investigadas.

MADRAS e colaboradores (2004) investigaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de girassol com metanol e etanol sob condição supercrítica (de 250 até 400°C, a 200 bar) num reator batelada mantido dentro de uma fornalha. As constantes críticas do metanol são 239,5°C e 80,9 bar e as do etanol são 240,8°C e 61,4 bar. Altas conversões (80–98%) foram alcançadas com ambos os álcoois no intervalo 30-40 minutos. Em metanol a conversão, após 40 minutos, aumentou de 78 para 96% com a elevação de temperatura de 250 para 400°C. A mesma tendência foi observada para a reação com o etanol, mas as conversões foram maiores com este álcool (85 para 98%) devido à maior solubilidade do óleo no etanol supercrítico. A elevada solubilidade destes álcoois no óleo, sob condição supercrítica, promoveu a homogeneidade da mistura reacional. O

parâmetro de solubilidade, definido como uma função da densidade coesiva, do etanol é menor que o do metanol e é mais próximo do óleo [MADRAS e colaboradores, 2004 *apud* BARTON, 1985]. Como a interação entre duas substâncias aumenta quando os parâmetros de solubilidade são próximos, a mistura do óleo com etanol é mais homogênea em comparação com metanol o que favorece a conversão. Os autores mencionaram que isto pode explicar a maior conversão obtida para a reação com etanol.

A cinética da reação global foi investigada para razão molar de álcool:óleo fixa no valor de 40 e a constante cinética foi determinada em função da temperatura assumindo-se a expressão para a taxa de reação pseudohomogênea irreversível de primeira ordem e dependente apenas da concentração do óleo. No mesmo estudo investigou-se a síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol com metanol e etanol subcríticos em condições subcríticas (200 bar e 200°C). Diferenças em conversão de aproximadamente 10-15% foram detectadas, em ambos os álcoois, após 30 minutos de reação, quando a temperatura variou de 200 a 400°C. De acordo com os autores, os experimentos foram conduzidos em triplicatas com variações de conversão de $\pm 2\%$. No caso da temperatura, as variações foram de cerca de $\pm 1^\circ\text{C}$. Deve-se observar que as temperaturas reportadas foram, na realidade, medidas na fornalha onde o reator foi mantido durante a reação. A pressão também não foi medida durante os experimentos. Os autores mencionaram que a quantidade de reagentes alimentada ao reator (um tubo de aço inox 316 de 8 mL) foi correspondente à pressão desejada na temperatura especificada.

A transesterificação do óleo de soja com metanol foi realizada por HAN e colaboradores (2005) usando CO_2 como cossolvente em reator batelada. A adição do cossolvente teve como objetivo reduzir a temperatura, pressão e razão molar metanol:óleo, tornando as condições da reação mais brandas comparadas com a reação com o álcool supercrítico. Como resultado, conversão de 98% foi alcançada em 10 minutos a 280°C e 143 bar nas condições ótimas de razão molar metanol:óleo, 24:1, e de CO_2 :metanol, 0,1:1, respectivamente. Foi mencionado que o fato do CO_2 ser um bom solvente para os óleos vegetais, em geral, a adição deste cossolvente promove a mútua solubilidade entre os reagentes e permite que a mistura atinja a homogeneidade em uma temperatura mais baixa o que requer uma menor razão molar álcool:óleo e uma menor pressão de operação. Os autores concluíram que, devido ao uso de CO_2 como

cossolvente, a temperatura e a pressão da reação são mais baixas, a razão molar metanol:óleo é também mais baixa e a facilidade de adição e remoção do CO₂ tornam a seção de purificação mais simples. Tais resultados levaram à conclusão de que a produção de biodiesel com metanol supercrítico pode ser viável em escala industrial e também favorável no que diz respeito ao impacto ambiental.

CAO e colaboradores (2005) sintetizaram biodiesel de soja com metanol supercrítico e obtiveram altas conversões num tempo razoavelmente curto usando propano como cossolvente. Os experimentos foram realizados num reator batelada equipado com sistema de controle de temperatura e pressão. O estudo envolveu temperaturas variando no intervalo 240-330°C e pressões de 80 a 260 bar. Partindo-se de uma razão molar metanol:óleo igual a 33:1, após 10 minutos, obteve-se conversão de 10% a 260°C. Nas mesmas condições e empregando propano como cossolvente na razão mássica propano:metanol igual a 0,1, observou-se conversão de aproximadamente 73%. As respectivas pressões não foram especificamente reportadas. Os autores constataram que o uso do cossolvente reduziu a temperatura crítica da mistura e permitiu que a transesterificação fosse conduzida na presença do fluido supercrítico em condições mais amenas. O artigo menciona flutuações de $\pm 5^\circ\text{C}$ na temperatura.

CASTIGLIONI (2006), autor da patente brasileira (PI 0503215-6A), reportou o processo de produção de biodiesel usando triglicerídeos com álcool supercrítico e mistura álcool+cossolvente. A patente menciona que o estudo foi feito em reator contínuo, utilizando tanto etanol como metanol, mas não especifica o tipo de óleo. Conversão de 95% foi alcançada com ambos os álcoois utilizando-se razão molar metanol:óleo igual a 40:1 nas condições referentes aos pontos críticos relatados. A adição de cossolventes (ex. etano, propano) é sugerida como uma alternativa para aumentar a solubilidade do álcool no triglicerídeo e amenizar as condições críticas. Entretanto, a patente não reporta valores de pressão, temperatura, razão molar, proporção cossolvente:álcool nem resultados de conversão obtidas.

Utilizando um processo contínuo, HE e colaboradores (2007) apresentaram um estudo sobre a transesterificação não catalítica de óleo de soja utilizando metanol supercrítico. O trabalho em questão reportou o efeito da razão molar metanol:óleo, temperatura, pressão e tempo de residência sobre a conversão da reação. A 280°C e 250

bar e utilizando razão molar metanol:óleo de 42:1 obteve-se 90% de conversão com tempo de residência 30 minutos.

Os resultados da investigação sobre a influência do tempo de residência na reação mostraram um efeito positivo desta variável rendimento em ésteres saturados. No caso dos insaturados, observou-se um decréscimo no rendimento em tempos longos devido à existência de reações indesejáveis. A perda de rendimento foi maior no caso dos insaturados com duas duplas ligações na cadeia.

Com relação ao efeito da pressão na transesterificação, foi demonstrada uma influência significativa desta variável no rendimento. Em pressões inferiores a 155 bar, a 280°C, com razão molar 42:1 e tempo de residência igual a 30 minutos houve aumento substancial de rendimento com a pressão. Rendimentos de 56% a 82% foram alcançados para as pressões de 87 e 155 bar, respectivamente. A 250 bar obteve-se 91% de rendimento e acima desta pressão os acréscimos foram desprezíveis.

VARMA e MADRAS (2007) utilizaram os óleos de mamona e linhaça para investigar a síntese de biodiesel com metanol e etanol subcríticos e, também, sob condição supercrítica (de 200 até 350°C a 200 bar) em reator batelada. As temperaturas reportadas foram, na realidade, medidas na fornalha onde o reator foi mantido durante a reação. O artigo cita flutuações de $\pm 2^\circ\text{C}$ na temperatura. De modo similar a MADRAS e colaboradores (2004), a pressão também não foi medida durante os experimentos. Os autores mencionaram que a pressão (200 bar) foi calculada com a equação de estado de Peng-Robinson com base na quantidade de reagentes alimentada ao reator (um tubo de aço inox 316 de 11 mL) e na temperatura especificada.

O efeito das variáveis razão molar álcool:óleo, temperatura e tempo de reação com cada álcool no estado supercrítico foi avaliado e todas elas influenciaram positivamente na conversão. Com relação à razão molar álcool:óleo, observou-se que a conversão aumenta e atinge um máximo em torno de 40:1 o que confirma os resultados obtidos por SAKA e KUSDIANA (2001) e DERMIBAŞ (2002). A 300°C e 200 bar e razão molar 40:1, após 40 minutos, obteve-se aproximadamente 84% e 80% de conversão para óleo de linhaça com metanol e etanol respectivamente. Na reação com o óleo de mamona obteve-se cerca de 85% e 82% em metanol e etanol, respectivamente. Os dados experimentais foram ajustados a um modelo cinético de reação global irreversível de

primeira ordem em relação ao óleo e a constante cinética e a energia de ativação foram calculadas. As conversões obtidas após 1 hora de reação, usando os álcoois sob condições subcríticas (200°C e 200 bar) e razão molar álcool:óleo de 40:1, foram 55% e 27% para a transesterificação do óleo de mamona com metanol e etanol, respectivamente. No caso do óleo de linhaça, foram alcançadas conversões de 29% e 11% utilizando-se metanol e etanol, respectivamente. Os autores afirmaram que em temperaturas superiores a 350°C ocorreu decomposição dos produtos.

A decomposição dos produtos em altas temperaturas foi também reportada por IMAHARA e colaboradores (2008) que demonstraram a instabilidade térmica dos ésteres metílicos derivados de ácidos graxos insaturados em temperaturas superiores a 300°C. Em altas temperaturas os ácidos graxos oleico e linoleico tendem à decomposição via isomerização das duplas ligações mudando do tipo *cis* para o tipo *trans*.

RATHORE e MADRAS (2007) estudaram a transesterificação de óleos comestíveis (dendê e amendoim) e não comestíveis (*Pongamia pinnata* e pinhão manso) com metanol e etanol supercríticos, sem catalisador, em temperaturas variando de 200 a 400°C a 200 bar. As variáveis que afetam a conversão da reação com metanol e etanol supercríticos tais como razão molar álcool:óleo e temperatura foram avaliadas e influenciaram positivamente a cinética da reação. Em geral, conversões acima de 80% foram alcançadas em 10 minutos de reação com razão molar variando de 40 a 50 enquanto que conversões praticamente completas foram observadas em 40 minutos. Os resultados mostraram que a reação global, considerada irreversível, é de primeira ordem em relação à concentração de óleo e de ordem zero em relação ao álcool. A ordem da reação global, a constante cinética e a energia de ativação foram determinadas.

Neste trabalho a influência da composição do óleo na constante cinética da taxa da reação global de transesterificação em metanol supercrítico foi investigada e os autores enfatizaram o mérito desse estudo ter sido pioneiro na tentativa de correlacionar a composição dos óleos com as constantes cinéticas das taxas das reações de transesterificação. A Tabela 3.2.1 contém a composição média dos óleos vegetais sob investigação. As constantes cinéticas foram calculadas para cada óleo nas seguintes condições: 300°C, 190-200 bar e razão molar metanol:óleo entre 40 e 50. Os resultados revelaram que as constantes cinéticas decrescem com a redução do teor de triglicerídeos

saturados (óleo de dendê < caroço de dendê < côco). Para os mono-saturados, a mesma tendência foi observada (óleo de girassol < soja < amendoim). O mesmo se aplica aos diinsaturados. O óleo de linhaça, que contém o maior teor de triinsaturados apresentou a menor constante cinética, dentre todos os óleos investigados. Logo, constatou-se que a transesterificação de óleos ricos em triglicerídeos saturados ocorre mais rapidamente que os ricos em insaturados. Dentre os óleos contendo triglicerídeos insaturados, os triinsaturados reagem mais lentamente que os diinsaturados ou monoinsaturados. Tais resultados divergem daqueles obtidos por WARABI e colaboradores (2004a) que constataram que os triglicerídeos saturados apresentaram menor reatividade que os insaturados.

Tabela 3.2.1. Composição média dos constituintes de alguns óleos vegetais (% massa acima de 8%). Adaptação a partir de RATHORE e MADRAS (2007).

Óleo	Total saturados	Ácidos Monoinsaturados (oleico)	Ácidos Diinsaturados (linoleico)	Ácidos Triinsaturados (linolênico)
Côco	88,5	8,8	-	-
Caroço de dendê	85,0	12,6	-	-
Pinhão manso	26,7	40,8	32,2	
<i>Pongamia</i>	29,6	49,4	19,0	
Dendê	42,6	40,5	10,1	-
Amendoim	11,4	48,3	32,0	-
Soja	14,9	22,1	55,0	-
Girassol	-	17,7	72,9	-
Linhaça	-	18,9	18,1	55,1

Os experimentos foram conduzidos em triplicatas com variações de conversão de $\pm 2\%$. As variações na temperatura foram de cerca de $\pm 1^\circ\text{C}$. As temperaturas reportadas foram, na realidade, medidas na fornalha onde o reator foi mantido durante a reação. A quantidade de reagentes alimentada ao reator (um tubo de aço inox 316 de 11 mL) foi tal que a pressão de 200 bar seria atingida na temperatura desejada. Assim, a pressão não foi medida durante os experimentos.

No intuito de diminuir os elevados consumos de energia para aquecimento e para bombeamento no processo contínuo de produção de biodiesel com álcool supercrítico, D'IPPOLITO e colaboradores (2007) sugeriram e analisaram um processo em duas etapas usando dois reatores com remoção intermediária de glicerina. Tal arranjo consiste de um reator de mistura perfeita seguido de um reator tubular, um conjunto de

trocadores de calor para fazer integração energética e tambores de *flash* adiabáticos para promover a vaporização do excesso de metanol.

O estudo foi realizado através de modelagem computacional, desenvolvida pelos autores, com base em dados experimentais da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol e outros dados obtidos da literatura. Os resultados indicaram que seguindo o processo proposto há redução substancial na razão molar, carga térmica dos reatores e trabalho de bombeamento, conforme mostra a Tabela 3.2.2 que compara variáveis de processo da transesterificação contínua convencional com aquela proposta no trabalho.

Tabela 3.2.2. Comparação dos processos de produção contínua de biodiesel metílico de soja com tecnologia supercrítica com uma e duas etapas. Adaptação a partir de D'IPPOLITO e colaboradores (2007).

	Um reator	Dois reatores
Razão molar álcool:óleo	42:1	10:1
Conversão (%)	≈100	≈100
Temperatura da reação (°C)	300	285-290
Pressão da reação (bar)	140	100-110
Vazão de reagentes (L.h ⁻¹)	2,74	1,41
Recuperação de calor	Não	Sim
Remoção intermediária de glicerina	Não	Sim
Remoção de excesso de metanol	Não	Sim
Energia para bombeamento (kW.h.L ⁻¹)	8,3	6,4
Carga térmica para reação (kJ.L ⁻¹)	2166	1382

Entretanto, é necessário enfatizar que as limitações da modelagem devem ser devidamente avaliadas para considerar os resultados como potencialmente promissores. O uso de compostos puros (trioleína e oleato de metila) para representar óleo de soja e biodiesel metílico de soja oferece grandes limitações devido ao fato de que a concentração média da trioleína na mistura de triglicerídeos que formam o óleo de soja é 25% (massa). Assim, as propriedades físicas e os parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos não condizem com aqueles oriundos das misturas que são óleo e biodiesel de soja.

SILVA e colaboradores (2007) desenvolveram um processo contínuo para realizar a reação de etanolise do óleo de soja com etanol puro supercrítico produzindo os ésteres etílicos correspondentes por meio de um reator tubular que oferece a vantagem do

controle da pressão e da temperatura independentemente. Os experimentos foram feitos em intervalos de temperatura e pressão de 200-375°C e 70-200 bar, respectivamente, e com razão molar etanol:óleo variando de 10 a 100. A temperatura foi controlada com flutuações de $\pm 5^\circ\text{C}$. No intervalo de pressão avaliado, verificou-se que esta variável teve apenas uma leve influência sobre a conversão. Todavia, tanto a temperatura quanto a razão molar influenciaram positivamente a reação, pois um aumento nestas variáveis causou aumento na conversão. Um modelo cinético pseudohomogêneo de primeira ordem foi empregado para a reação global irreversível e conseguiu representar satisfatoriamente os dados experimentais. A maior conversão (80%) foi observada a 350°C e 200 bar com razão molar em torno de 40 com um tempo de residência de aproximadamente 15 minutos. Analisando a influência da temperatura na conversão, os autores observaram a existência de um máximo na curva conversão versus tempo de residência a 375°C e reportaram tal fato como estando de acordo com os trabalhos de MINAMI e SAKA (2006) e HE e colaboradores (2007) que reportaram o favorecimento da reação inversa da transesterificação e degradação térmica dos ésteres alquílicos em temperaturas acima de 350°C. Neste mesmo trabalho os autores ainda investigaram a etanólise do óleo de soja com etanol puro subcrítico a 200°C e 200 bar, e razão molar igual a 20, e os resultados mostraram que sob tais condições conversões abaixo de 2% foram alcançadas.

Um outro processo contínuo de produção de biodiesel em meio supercrítico sem catalisador foi estudado por VIEITEZ e colaboradores (2007) usando como matérias-primas o óleo de soja e etanol. Com o reator tubular operando a 200 bar e 350°C, utilizando-se razão molar etanol:óleo de 40:1 e vazão de mistura óleo+etanol de 1,5 mL.min⁻¹, obteve-se conversão máxima de 77,5% na ausência de água. Variando-se a concentração de água no meio reacional, mantendo-se constante as condições de pressão e temperatura, constatou-se que o teor de água tem efeito negativo na conversão da reação, pois com 10% de água e vazão de 1,0 mL.min⁻¹ a máxima conversão obtida foi 68,1%.

Um reator batelada cilíndrico (aço inox de 33 mL), com dois visores de vidro nas extremidades, foi utilizado por HEGEL e colaboradores (2007) para de avaliar experimentalmente as transições de fases na transesterificação do óleo de soja com metanol supercrítico na presença de propano que foi usado como cossolvente. O

objetivo de estudo foi determinar como as fases, homogêneas ou heterogêneas, influenciam na cinética e na conversão do processo de transesterificação com metanol supercrítico. Neste contexto, foi feita uma determinação experimental das fronteiras das regiões monofásicas e de múltiplas fases da mistura metanol+óleo sob diferentes condições de pressão e temperatura com adição de propano. A precisão na medida de temperatura foi $\pm 2^\circ\text{C}$ e de pressão ± 3 bar.

Como os experimentos foram feitos em reator batelada, a pressão não pôde ser controlada independentemente da temperatura. A densidade global do sistema reacional, definida como sendo a razão entre a massa de reagentes e o volume do reator, exerceu influência marcante no comportamento das fases, juntamente com a temperatura, a pressão e a composição que varia no decorrer da reação.

Os resultados da observação visual durante a transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico na presença de propano demonstraram que, dependendo das condições de pressão e temperatura, razão molar, teor de cossolvente e densidade global do sistema, as seguintes fases podem ser identificadas: heterogênea líquido-líquido-vapor, heterogênea líquido-vapor e fase homogênea de fluido supercrítico. Operando com densidade global elevada ($0,8 \text{ g.cm}^{-3}$) houve um aumento substancial de pressão quando a fase líquida ocupou completamente o reator. Já em densidade global moderada ($0,55 \text{ g.cm}^{-3}$), o equilíbrio líquido-vapor prevaleceu até 290°C .

Com relação ao efeito da existência de fases heterogêneas na produção do biodiesel, foi concluído que conversões elevadas foram alcançadas na maioria dos casos estudados, mesmo quando operou-se em regiões bifásicas. Os autores afirmaram que provavelmente, a transesterificação ocorre principalmente na fase leve supercrítica onde o óleo, os monoglicérides e os diglicérides estão parcialmente dissolvidos e a concentração de metanol é alta. Conversões elevadas (88-99%) foram obtidas, após 10 minutos, em todas as condições avaliadas em que as temperaturas foram superiores a 270°C . Adicionalmente, a redução na temperatura crítica da mistura devido à presença de propano promoveu a formação da fase homogênea supercrítica numa temperatura mais baixa o que resultou em altas conversões.

van KASTEREN e NISWORO (2007) elaboraram um projeto conceitual de processo para a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura e metanol

supercrítico sem uso de catalisador. Como os óleos de fritura residual contêm água e ácidos graxos livres, a transesterificação com fluido supercrítico oferece uma grande vantagem ao eliminar o pré-tratamento do óleo o que reduz custos de capital. O processo contínuo de produção de biodiesel via transesterificação supercrítica a partir de óleo residual de fritura foi investigado para três capacidades de produção de biodiesel (125000, 80000 e 8000 toneladas por ano). Os resultados revelaram que o processo pode ser realizado em escala industrial obtendo-se alta pureza de ésteres metílicos (~99,8%) e glicerina (~96,4%). A avaliação econômica das plantas mostrou que o biodiesel pode ser vendido a US\$ 0,17 por litro (125000 ton/ano), US\$ 0,24 por litro (80000 ton/ano) e US\$0,52 por litro (8000 ton/ano), considerando-se 15 anos de ciclo de vida do projeto. No caso do uso de (bio)etanol o biodiesel pode ser vendido a US\$ 0,18 por litro (125000 ton/ano), US\$ 0,25 por litro (80000 ton/ano) e US\$0,54 por litro (8000 ton/ano). Os fatores mais importantes para a viabilidade econômica da planta foram identificados como sendo o preço da matéria-prima e da glicerina, o custo do investimento fixo e a capacidade da planta. O estudo levou à conclusão de que o processo pode competir com aqueles existentes que empregam as catálises alcalina e ácida. Os autores ressaltaram que no caso da síntese de biodiesel a partir de óleo de fritura residual o processo em meio supercrítico é uma alternativa técnica e economicamente atrativa.

O projeto conceitual foi executado com o simulador de processos AspenPlus® com as propriedades físicas existentes no banco de dados considerando apenas a trioleína e o oleato de metila para representarem o óleo vegetal e o biodiesel, respectivamente. O modelo termodinâmico utilizado não foi mencionado.

A ausência de etapas tais como pré-tratamento do óleo, remoção de espuma, e catalisador pode diminuir sensivelmente o custo de investimento fixo de uma planta de biodiesel que usa álcool supercrítico, mas o alto custo operacional devido à alta temperatura e pressão representa uma desvantagem para esta tecnologia. Entretanto, o fato de que conversões elevadas são obtidas em tempo muito curto tem levado à conclusão de que o processo pode ser economicamente viável com o custo de US\$ 0,17 por litro e que o processo pode competir com aquele comumente usado industrialmente que usa catálise alcalina. Considerando-se que este estudo foi feito com base em um cenário específico da Europa, tal afirmação não pode ser generalizada, visto que

matérias-primas diferentes e o preço do barril de petróleo no mercado internacional atual poderiam levar a resultados completamente diferentes.

A transesterificação do óleo de dendê com metanol supercrítico foi investigada por SONG e colaboradores (2008), em reator de batelada, com ênfase na avaliação da influência dos parâmetros temperatura e razão molar álcool:óleo na conversão da reação. Alta taxa de reação foi detectada em temperatura próxima da temperatura crítica do metanol, mas acima de 350°C observou-se a decomposição térmica do óleo o que levou a uma grande diminuição na formação de biodiesel. Usando-se razões molares acima de 30:1 e 350°C obteve-se biodiesel com alto teor de ésteres metílicos. Como o excesso de álcool é bastante elevado, os dados experimentais foram utilizados para a modelagem da cinética através de um modelo de reação global irreversível que usa a expressão da taxa como função da concentração do álcool e do óleo. A constante cinética e os expoentes das concentrações dos dois reagentes, metanol e óleo, foram ajustadas aos dados experimentais e os resultados da modelagem mostraram-se satisfatórios. A avaliação da cinética segundo este modelo é inovadora, visto que outros autores, por exemplo, SAKA e KUSDIANA (2001), usaram a expressão da taxa como função apenas da concentração do álcool.

VALLE e colaboradores (2008) estudaram a produção de biodiesel usando álcoois supercríticos em reatores contínuo e batelada. Foram utilizados óleo de soja comercial e óleos vegetais crus de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) e girassol. Os experimentos com reator batelada, cilíndrico provido com duas janelas de vidro adaptadas nas extremidades, serviram para observar diretamente a transição das fases durante a reação e determinar a conversão da etanolise do óleo de nabo forrageiro. A quantidade de reagentes alimentada ao reator corresponde a uma densidade global do sistema de aproximadamente 0,61 g.cm⁻³. O intervalo de pressão utilizado foi 95-150 bar e o de temperatura 295-325°C. A razão molar etanol:óleo variou de 32 a 52 e o tempo de reação entre 15 e 29 minutos.

Uma avaliação estatística possibilitou a otimização das variáveis operacionais mais relevantes (tempo de residência, temperatura e razão molar álcool:óleo). Os resultados revelaram que altos rendimentos em ésteres podem ser alcançadas após 15 minutos usando-se razão molar 39:1 com pressões entre 100 e 150 bar e temperaturas no

intervalo 297-327°C. A precisão na medida de temperatura foi mencionada como sendo $\pm 2^\circ\text{C}$.

Ainda com o reator batelada, foram feitos experimentos com óleo de soja comercial e óleo de girassol cru utilizando etanol supercrítico. O único resultado relatado no artigo refere-se genericamente a ambos os óleos: rendimentos superiores a 96% após 25 minutos de reação a 328°C e com razão molar etanol:óleo igual a 37:1.

Os experimentos com reator contínuo foram feitos com os diferentes óleos visando melhorar o controle da temperatura, pressão e tempo de residência. Foi avaliada também a influência do tipo do álcool (metanol ou etanol) na taxa da reação e na conversão. Foram empregadas as melhores condições operacionais determinadas nas reações com o reator batelada, isto é: tempo de residência 15 minutos, razão molar álcool:óleo 39:1, temperatura 327°C e densidade global do sistema $0,61 \text{ g.cm}^{-3}$. No caso específico do óleo de soja comercial, usou-se o etanol como álcool e para razão molar 40:1, densidade global $0,431 \text{ g.cm}^{-3}$, vazão de mistura $3,2 \text{ g.min}^{-1}$, volume do reator 93 mL, a 130 bar e 320°C obteve-se concentração de ésteres 60%.

No que diz respeito à avaliação do comportamento das fases, detectou-se fase homogênea de fluido supercrítico no final de todas as reações realizadas. A Figura 3.2.1 apresenta as mudanças no comportamento das fases do sistema reacional durante um processo de aquecimento de 25 até 317°C. A elevação apenas moderada da pressão ao longo do aquecimento foi considerada como possível consequência da moderada densidade global utilizada ($0,615 \text{ g.cm}^{-3}$) que evitou um aumento brusco de pressão, conforme sugeriu HEGEL e colaboradores, 2007. As Figuras 3.2.1 (a) e (b), referentes às condições de temperaturas baixa e moderada, mostram que a mistura exibe equilíbrio líquido-líquido-vapor (LLV). Com o aumento de temperatura, as duas fases líquidas se tornam completamente miscíveis e a mistura passa a ter equilíbrio líquido-vapor (LV), conforme mostra a Figura 3.2.1 (c). Acima de 300°C a mistura tem comportamento de uma fase homogênea indicativo de fase fluida supercrítica, o que pode ser observado na Figura 3.2.1 (d).

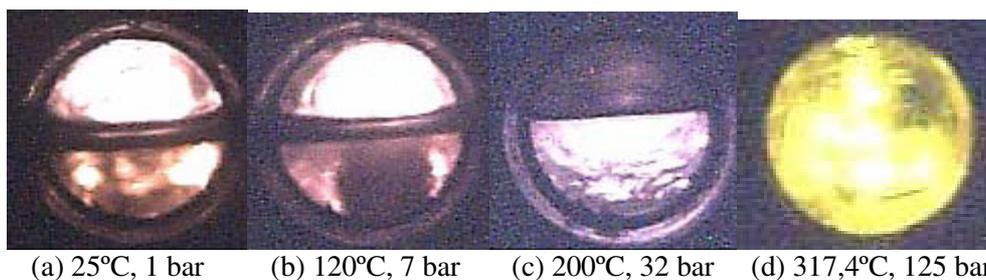


Figura 3.2.1. Transição de fases durante o aquecimento de uma mistura contendo óleo de nabo forrageiro e etanol por 29 minutos, com densidade global do sistema $0,615 \text{ g.cm}^{-3}$, razão molar etanol:óleo 42. Conversão de óleo 95,5%. Adaptação a partir de VALLE e colaboradores (2008).

É importante ressaltar que este foi o único trabalho encontrado na literatura aberta, até o presente momento, que inclui algo sobre a etanolise de óleo de soja em reator batelada com etanol supercrítico. Infelizmente, não foram mostrados especificamente os dados de pressão operacional nem de conversão versus tempo tampouco. Poucas informações foram reveladas e os únicos resultados divulgados são referentes aos experimentos feitos com óleo de girassol cru.

Um estudo de otimização do processo de produção de biodiesel de dendê com etanol supercrítico foi conduzido por GUI e colaboradores (2009). Utilizando um reator batelada foi realizada uma análise estatística para avaliar o efeito da temperatura, da razão molar etanol:óleo e do tempo de reação, que variaram nos intervalos $300\text{-}400^\circ\text{C}$, 5:1 a 50:1 e 2 a 30 minutos, respectivamente. As condições ótimas de operação, determinadas via metodologia de superfície de resposta, foram identificadas como sendo: temperatura de reação 349°C , tempo de reação 30 minutos e razão molar etanol:óleo 33:1. Nestas condições a conversão obtida foi 79,2%.

Um dos aspectos importantes deste trabalho foi a investigação de possibilidade de ocorrência de decomposição dos ésteres etílicos em condições de temperatura e razão molar etanol:óleo elevadas. Através de espectroscopia infravermelho foi detectada a presença de isômeros do tipo *trans* em ligações duplas existentes nas cadeias carbônicas dos ésteres etílicos produzidos na reação conduzida a 375°C usando-se razão molar 40:1. Tal observação confirma a decomposição térmica dos ésteres etílicos devido à conversão isômeros do tipo *cis* em *trans* o que está de acordo com IMAHARA e colaboradores (2008).

Apesar de mencionar que os experimentos foram realizados em condições de pressão e temperatura acima do ponto crítico do etanol (240,8°C e 61,4 bar), o artigo não relata os valores das pressões utilizadas. Além disso, não deixa claro se a pressão foi medida já que o reator (um tubo de 11 mL) foi mantido dentro de uma fornalha para garantir a temperatura desejada. Não foram reportadas as precisões das medidas realizadas.

BERTOLDI e colaboradores (2009) avaliaram o efeito do uso de CO₂ como cossolvente sobre na produção contínua de biodiesel de soja via transesterificação com etanol supercrítico. Para o estudo foi usado um reator tubular com intervalos de temperatura e pressão de 300-350°C e 75-200 bar, respectivamente. A razão molar etanol:óleo variou de 10:1 até 40:1 e a razão mássica CO₂:substratos de 0:1 até 0,5:1. Os resultados demonstraram que o rendimento em ésteres etílicos diminui com o aumento do teor de CO₂ na mistura reacional. Com relação à conversão, observou-se um decréscimo com a redução na vazão de mistura reacional devido ao aumento do tempo de residência que resulta em decomposição do óleo. Os melhores valores de rendimento em ésteres (46-60%) foram obtidos a 350°C, 100 bar, razão molar etanol:óleo 40:1, razão mássica CO₂:substratos 0,05 com tempo de residência no intervalo 20-60 minutos. A precisão na medida de temperatura foi de $\pm 5^\circ\text{C}$. Os experimentos foram realizados em duplicatas com erro experimental inferior a 5%.

Um outro processo contínuo para produzir biodiesel de óleo de soja empregando etanol supercrítico com a adição de propano como cossolvente foi desenvolvido por SANTOS (2009). Os experimentos foram feitos numa unidade constituída de um forno contendo um reator tubular em seu interior. O reator era conectado a uma bomba que provia o fluxo da mistura reacional e a uma outra bomba para injetar a quantidade de propano desejada. Foram investigados os efeitos das seguintes condições operacionais na conversão da reação: temperatura (250-350°C), tempo de residência (3,5 a 50 minutos), razão molar etanol:óleo (10:1 a 100:1) e concentração de propano (0 a 20% molar em relação ao etanol). Avaliou-se também a influência das dimensões do reator tubular (1/4" e 1/8" de diâmetro externo com volumes de 15 e 30 mL) na separação das fases e agitação da mistura reacional.

Os resultados indicaram que a geometria do reator influencia nas conversões dos ésteres. Nos experimentos realizados com o reator de diâmetro externo 1/4" obteve-se

melhores conversões do que com 1/8". Dependendo do diâmetro do reator, fenômenos distintos estão envolvidos no meio reacional investigado. A temperatura apresentou influência substancial na conversão da reação e os melhores resultados foram alcançados a 350°C. Conversões máximas em ésteres de 92% foram encontradas nos experimentos realizados.

Notou-se também a existência de um tempo de residência crítico a partir do qual a conversão em ésteres decresceu. Conforme reportado por HE e colaboradores (2007), acima deste limite, em temperaturas elevadas, a conversão diminuiu possivelmente devido às reações paralelas de decomposição térmica, por exemplo.

No intervalo de razão molar etanol:óleo de soja analisado (10:1-100:1) observou-se aumento de conversão em ésteres até razão molar de 40:1. O autor ressaltou que o efeito positivo do aumento da razão molar na conversão é comumente relatado na literatura [VIEITEZ e colaboradores, 2008; SILVA e colaboradores, 2007; HE e colaboradores, 2007, KUSDIANA e SAKA, 2001; DEMIRBAS, 2002], mas reiterou que tais investigações foram realizadas em reatores batelada ou tubulares de 1/4" de diâmetro externo e que os resultados de seu trabalho indicaram que há fenômenos diferentes decorrentes de escoamento bifásico, turbulência, distribuição de reagentes e produtos entre fases distintas o que leva a deslocamentos indesejados do equilíbrio das reações envolvidas. Tais fenômenos podem conduzir a uma competição entre os regimes cinético e termodinâmico de modo que a conversão pode não apresentar um aumento sensível com um aumento na razão molar, ou sofrer um decréscimo.

A adição de cossolvente, propano, influenciou negativamente a conversão em ésteres etílicos. Foi observado que o decréscimo na conversão foi pouco pronunciado em comparação com outros estudos reportados na literatura que empregaram CO₂ como cossolvente.

GLIŠIĆ e SKALA (2009) analisaram os dados publicados na literatura aberta relacionados aos projetos de plantas para a produção de biodiesel, com capacidade industrial, em condições supercríticas. Utilizando-se o simulador de processos comercial AspenPlus® um fluxograma de processo foi elaborado para a produção contínua de 10000 toneladas por ano de biodiesel, considerando-se um total de 330 dias de operação por ano, a partir de triglicerídeos na presença de metanol sob condição

supercrítica (300°C e 200 bar) e foi avaliada a influência da conversão da reação de um reator tubular de 1,18 m³ no consumo total de energia do processo. A pureza estabelecida para o biodiesel foi 99,8% (massa) e para a glicerina 99,7%. Adicionalmente, é necessário enfatizar que o processo contemplou uma integração energética para obter melhor aproveitamento da energia disponível nas correntes de processo.

Como não foi designado um triglicerídeo específico, os autores usaram trioleína com razão molar metanol:trioleína 42:1 enquanto que oleato de metila foi escolhido para representar o biodiesel metílico. Tal medida possibilitou o emprego das contantes críticas e outras propriedades de componente puros disponíveis no banco de dados do simulador. Três modelos termodinâmicos foram utilizados: equação de estado RK-Aspen com regra de mistura quadrática de van der Waals para a área de reação em condição supercrítica, abordagem de coeficiente de atividade, UNIQUAC, para a seção de purificação onde opera-se em pressões baixas e especificamente para as separações envolvendo equilíbrio líquido-líquido o modelo de coeficiente de atividade via contribuição de grupos UNIFAC-LL. Os parâmetros de interação binária para a equação de estado RK-Aspen foram determinados num estudo anterior [GLIŠIĆ e colaboradores, 2007] em que foi observado um desempenho destacável desta equação de estado na reprodução de dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária metanol+trioleína em comparação com as equações de estado Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com diferentes regras de mistura. Os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC não foram mencionados no artigo, mas provavelmente foram preditos pelo modelo UNIFAC.

Os resultados indicaram que o consumo total de energia no processo, que é proveniente dos cálculos dos balanços de massa, energia e relações de equilíbrio executados pelo simulador, é bastante sensível ao modelo termodinâmico utilizado. Por exemplo, as cargas térmicas necessárias para preaquecer a alimentação do reator na condição supercrítica foram 1130, 956 e 780 kW calculadas com os modelos equação de estado RK-Aspen, UNIFAC-Equação de estado e UNIQUAC-Equação de estado, respectivamente.

Com relação à variação do consumo total de energia do processo de transesterificação supercrítica em função da conversão da reação, obteve-se uma

redução de aproximadamente 35,3% no consumo de energia quando a conversão foi elevada de 85 para 100%.

Um outro aspecto importante deste trabalho foi a comparação com os resultados obtidos para a simulação do processo convencional que usa catálise homogênea alcalina (com NaOH), considerando as mesmas bases de capacidade da planta, pureza dos reagentes e especificação dos produtos. O consumo total de energia foi muito semelhante em ambos os casos, isto é: 2326 kW no caso convencional e 2407 kW em condições supercríticas. Na seção de reação supercrítica uma quantidade considerável de energia é requerida para alcançar pressão e temperatura elevadas. Como a purificação dos ésteres e da glicerina é mais simples em comparação com o processo convencional, a integração energética promoveu a reutilização da energia de certas correntes nos processos de separação pós-reação.

A trioleína representa cerca de 25%, em massa, dos óleos comestíveis comumente empregados na produção de biodiesel e, por conseqüência, o oleato de metila representa aproximadamente o mesmo percentual do biodiesel correspondente. O fato do estudo ter usado estes compostos puros compromete a credibilidade dos resultados obtidos devido às incertezas inerentes aos parâmetros da equação de estado e de interação binária das regras de misturas, assim como dos parâmetros binários dos modelos de coeficiente de atividade. De qualquer modo, este trabalho foi o pioneiro em avaliar com detalhes o consumo de energia em partes específicas do processo global e, acima de tudo, comparar os valores obtidos com aqueles provenientes do processo de transesterificação alcalina. Os autores sugeriram que futuras pesquisas sejam conduzidas no sentido de determinar as melhores e mais moderadas condições de operação nas quais a conversão dos triglicerídeos seja praticamente completa.

Num outro trabalho, GLIŠIĆ e colaboradores (2009) avaliaram diferentes esquemas para produção industrial de ésteres metílicos em altas pressões e temperaturas, catalíticos ou não, com o objetivo de encontrar a melhor rota segundo o critério do consumo total de energia. Objetivando produzir 10000 toneladas por ano de biodiesel metílico a partir de triglicerídeos em processo contínuo, utilizou-se o simulador AspenPlus® na presença de metanol em condições supercrítica e subcrítica (com catalisador) e obteve-se o consumo total de energia do processo considerando-se integração energética ou não. Do mesmo modo que no artigo discutido imediatamente

acima, trioleína e oleato de metila foram usados para representar triglicerídeos e ésteres metílicos na simulação que usou os mesmos modelos termodinâmicos acima citados.

Os resultados mostraram que o consumo total de energia por unidade de ésteres metílicos produzidos depende principalmente do grau de conversão alcançado. Por outro lado, um decréscimo substancial do consumo de energia (aproximadamente 25%, comparando-se com o processo em condições supercríticas a 280°C, 350 bar e razão molar 42:1) mostrou-se possível em processos em condições subcríticas (200 bar e 150°C) contanto que se opere com razão molar metanol:triglicerídeo de aproximadamente 15 e que seja usado um catalisador heterogêneo apropriado. Neste estudo foram utilizados óxido de cálcio assim como carbonato de potássio suportado em sílica-alumina.

VALLE e colaboradores (2010) investigaram a produção de biodiesel a partir de óleo vegetal cru de nabo forrageiro (*Rhaphanus sativus L.*) usando metanol e etanol supercríticos em reatores batelada seguindo um procedimento similar ao utilizado num trabalho anterior [VALLE e colaboradores, 2008] inclusive avaliação visual do comportamento das fases durante a reação. Os resultados para ambos os álcools revelaram-se semelhantes. Tanto metanol quanto etanol apresentaram reatividades similares a 317°C e após 27-29 minutos de reação o teor de ésteres obtido foi 95-100%.

A avaliação estatística das variáveis de processo consideradas no estudo demonstraram que os valores ótimos de teor de ésteres etílicos foram obtidos em temperatura e tempo de reação elevados. Como o óleo de nabo forrageiro contém um percentual considerável de triglicerídeos derivados de ácidos graxos insaturados (27,9% de trioleína, 11,2% de gadoleína e 33,3% de erucicina, todos monoinsaturados) existe a possibilidade de haver decomposição térmica em temperaturas a partir de 350°C o que está de acordo com IMAHARA e colaboradores (2008).

VARMA e colaboradores (2010) produziram biodiesel com um reator batelada, feito de aço inox 316 (10 mL), a partir dos óleos de sesame e mostarda com metanol e etanol supercríticos e avaliaram a influência da razão molar álcool:óleo e temperatura. Conversões praticamente completas foram obtidas em 60 minutos nas condições operacionais de: razão molar álcool óleo 40:1, 350°C e pressão 200 bar. Os dados experimentais foram usados para ajustar parâmetros cinéticos ao modelo

pseudohomogêneo de primeira ordem para a reação global. Os experimentos foram feitos em triplicatas com variações de conversão de aproximadamente $\pm 3\%$. As variações na temperatura foram de cerca de $\pm 2^\circ\text{C}$. As temperaturas reportadas foram, na realidade, medidas na mufla onde o reator foi mantido durante a reação. Não foi mencionada qualquer medição de pressão durante os experimentos.

SILVA e colaboradores (2010) investigaram o processo contínuo de produção de biodiesel de etílico de soja em pressões (100-200 bar), temperaturas ($250\text{-}325^\circ\text{C}$) e razão molar etanol:óleo variando entre 10:1 e 40:1 num reator microtubo (diâmetro interno 0,76 mm). A influência da adição de CO_2 como cossolvente na reação foi avaliada. Rendimentos em ésteres de aproximadamente 70% (base mássica) foram alcançados juntamente com baixo percentual de decomposição térmica dos produtos formados (inferior a 5%, base mássica). Ficou demonstrado que a presença de CO_2 como cossolvente não afetou significativamente o rendimento em ésteres nos intervalos das variáveis operacionais considerados.

TAN e colaboradores (2010) investigaram os efeitos da concentração de ácidos graxos residuais, água e cossolvente na síntese do biodiesel de óleo de dendê com metanol supercrítico em um reator batelada. Os resultados da pesquisa mostraram que o rendimento da reação aumenta com o incremento no teor de água e ácidos graxos na mistura reacional. Tais resultados demonstraram o potencial de aplicabilidade da rota de produção de biodiesel, a partir de óleo de fritura residual, que usa álcool supercrítico. O uso do heptano como solvente mostrou-se efetivo no sentido de reduzir a temperatura, identificada como ótima, requerida pela reação que variou de 365°C para 280°C quando a razão molar heptano:metanol variou de zero até 0,2.

GLIŠIĆ e SKALA (2010) estudaram a reação de metanólise de óleo de girassol em intervalos de pressão e temperatura 11-280 bar e $150\text{-}270^\circ\text{C}$, respectivamente, e observaram visualmente a transição das fases na medida em que a reação progrediu em um reator batelada. O foco do trabalho foi a determinação do comportamento das fases e suas modificações durante a metanólise de triglicérides em condições sub- e supercríticas do metanol. A transição de fases durante a reação em todas as condições foi observada visualmente numa célula de equilíbrio e a composição de cada fase identificada foi determinada experimentalmente. Os resultados das análises confirmaram que metanol torna-se mais solúvel no óleo à medida que a pressão e a

temperatura do sistema aumentam. Em todos os casos estudados a fase vapor, contendo metanol praticamente puro (>99,7% em massa), esteve sempre presente em equilíbrio com as fases líquidas identificadas. Contudo, esta fase foi considerada desprezível devido à pequena quantidade em comparação com as demais.

O equilíbrio das fases em condições supercríticas foi calculado a 240°C (200 e 280 bar) e 270°C (200 e 280 bar) no simulador AspenPlus® usando a equação de estado RK-Aspen com regra de mistura quadrática de van der Waals. Os triglicerídeos (óleo de girassol) e o biodiesel metílico correspondente foram representados por trioleína e oleato de metila, respectivamente. Os demais componentes utilizados na simulação foram: dioleína, monooleína, metanol e glicerina. Os parâmetros de interação binária da equação de estado RK-Aspen para o par metanol-trioleína foram retirados de GLIŠIĆ e colaboradores (2007) enquanto os dos demais pares possíveis foram considerados nulos.

O perfil de composições globais da mistura reacional no decorrer da reação, em todas as condições analisadas neste estudo, foi determinado usando dados cinéticos de GLIŠIĆ (2009) correspondentes às três reações paralelas e consecutivas assumindo-se equações de taxa de reações reversíveis elementares onde as concentrações das espécies reagentes estão explicitamente presentes. Para cada tempo considerado foi simulada uma operação de separação com um único estágio de equilíbrio (*flash* rigoroso) cuja alimentação continha a composição global determinada pelo perfil de composição. O *flash* rigoroso no simulador permite cálculos de equilíbrio de uma fase vapor e diferentes fases líquidas.

Tanto os resultados dos experimentos quanto aqueles obtidos via simulação, mostraram que o sistema reacional inicial contendo metanol e triglicerídeos, com razão molar 42:1, apresenta duas fases líquidas em todas as condições analisadas até 270°C e pressões levemente inferiores à pressão de vapor do metanol nesta temperatura. De acordo com a Figura 3.2.2, partindo-se de razão molar inicial de 42:1, somente a 270°C e pressões acima da pressão de vapor deste composto nesta temperatura (200 bar) há a formação de uma única fase.

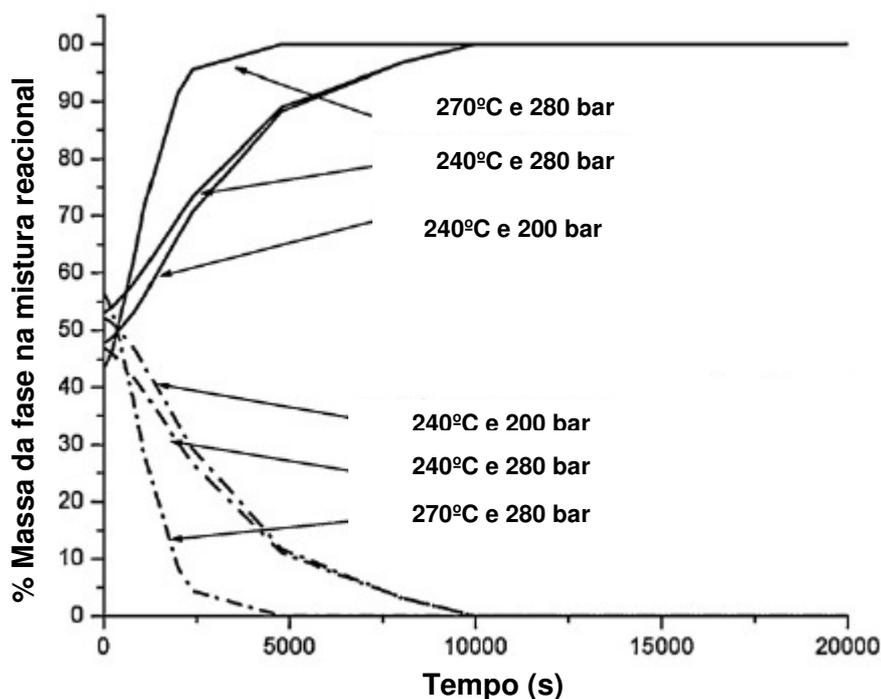


Figura 3.2.2. Distribuição de fases durante a reação de metanólise de triglicerídeos, razão molar etanol:óleo 42:1, a 240°C e 200 bar, 240 °C e 280 bar, 270°C e 200 bar e 270°C e 280 bar obtida pela simulação. Linhas contínuas: fase líquida. Linhas pontilhadas: fase densa ou supercrítica. Adaptação a partir de GLIŠIĆ e SKALA (2010).

De acordo com os autores, quando a pressão e a temperatura estão acima do ponto crítico do metanol a taxa da reação aumenta principalmente devido à influência da temperatura. Além da elevada solubilidade do metanol na fase óleo nas condições supercríticas, os autores ressaltaram que os produtos da reação são completamente solúveis em metanol e que a reação reversa entre glicerina e os ésteres metílicos também pode ter um efeito significativo no rendimento global em ésteres. Um outro fator importante citado foi o fato da metanólise dos monoglicerídeos ser a última, a mais lenta e, portanto, a etapa determinante da reação global. Neste caso, a distribuição da glicerina e dos ésteres entre as possíveis fases existentes é um fator decisivo para a definição da taxa da reação global assim como do rendimento em ésteres. As Figuras 3.2.3 e 3.2.4 mostram o perfil de composição de todos os componentes considerados no estudo nas fases fluido supercrítico e fase líquida, respectivamente, ao longo da reação, a 270°C e 280 bar, obtida pela simulação.

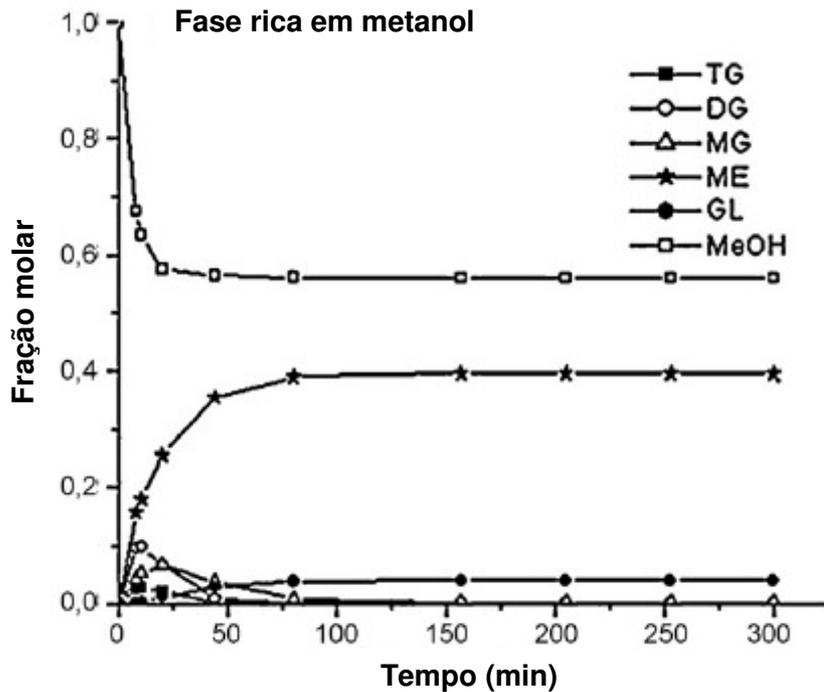


Figura 3.2.3. Perfil de composição (fração molar) da fase rica em metanol durante a reação de metanólise de triglicerídeos, com razão molar etanol:óleo 42:1, a 270°C e 280 bar obtido pela simulação. TG-triglicerídeo, DG-diglicerídeo, MG-monoglicerídeo, ME-ésteres metílicos, GL-glicerina, MeOH-metanol. Adaptação a partir de GLIŠIĆ e SKALA (2010).

Embora haja limitações com relação às considerações feitas na simulação, os resultados da parte experimental são compatíveis com os obtidos via modelagem. Este estudo apresentou informações e dados muito importantes para o entendimento mais detalhado sobre o mecanismo da reação de metanólise de triglicerídeos e a distribuição dos componentes entre as fases identificadas durante a reação.

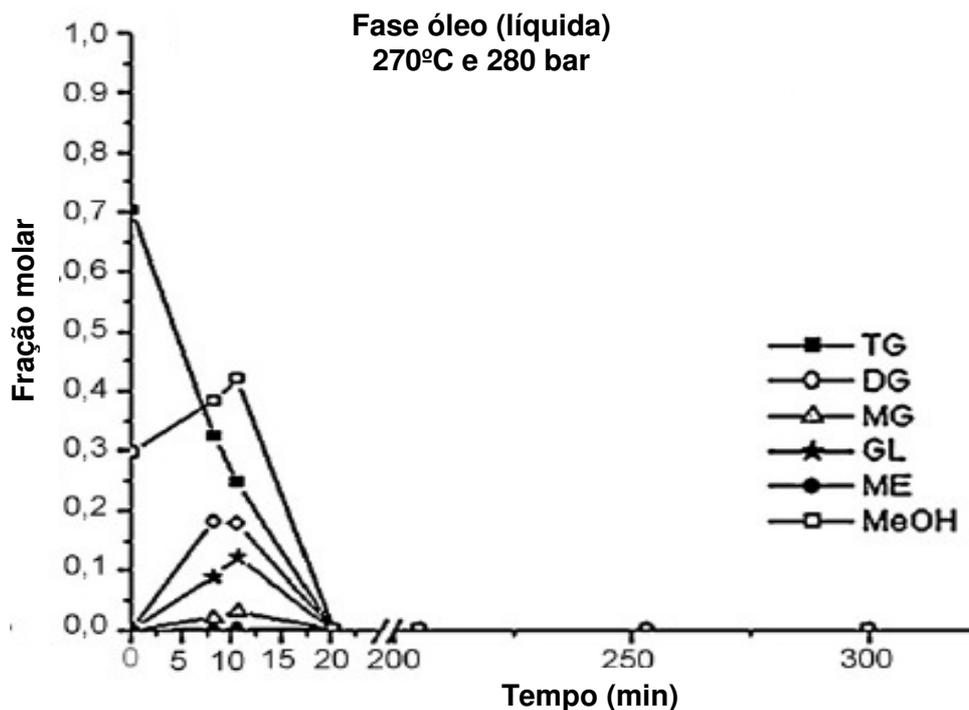


Figura 3.2.4. Perfil de composição (fração molar) da fase rica em óleo durante a reação de metanólise de triglicerídeos, com razão molar etanol:óleo 42:1, a 270°C e 280 bar obtido pela simulação. TG-triglicerídeo, DG-diglicerídeo, MG-monoglicerídeo, ME-ésteres metílicos, GL-glicerina, MeOH-metanol. Adaptação a partir de GLIŠIĆ e SKALA (2010).

Em resumo, uma quantidade razoável de trabalhos empregando álcoois supercríticos na reação de transesterificação surgiu na literatura nos últimos anos. Uma boa parte dos estudos teve ênfase em processo em regime batelada empregando metanol como álcool, mas há também estudos com reatores contínuos. Oleaginosas e fontes de matérias-primas distintas têm sido investigadas e os resultados apontam para dois pontos marcantes: conversões elevadas e tempos de reação curtos. Nos processos em batelada a pressão da mistura é consequência direta da temperatura da reação e o controle destas variáveis de modo independente é extremamente difícil.

Neste contexto, em geral temperaturas superiores a 300°C e pressões tipicamente maiores do que 200 bar têm sido reportadas como sendo requeridas para garantir a homogeneidade do meio reacional. Entretanto, há controvérsias em relação a estas condições conforme revelaram os trabalhos mais recentes que envolvem avaliação criteriosa do comportamento das fases e distribuição dos componentes entre elas no decorrer da reação. Está claro que a reação de transesterificação de triglicerídeos é

complexa devido à existência de três reações paralelas e consecutivas cujas expressões de taxa podem ser representadas por modelos cinéticos de reação reversível de segunda ordem. Monoglicerídeos e diglicerídeos são formados como produtos intermediários e no final da reação podem existir em concentrações desprezíveis, mas a geração destes intermediários ao longo da reação juntamente com os produtos finais (ésteres correspondentes e glicerina) faz com que o sistema exiba elevada complexidade para uma análise de equilíbrio de fases, sobretudo em condições supercríticas. Muito poucos trabalhos disponíveis na literatura aberta tratam este sistema reacional com tamanha variedade de desvios da idealidade. Torna-se necessário investigar muito mais sobre estes diversificados aspectos.

Como foi mencionado anteriormente, apesar de haver pesquisas com etanol, há supremacia de estudos sobre a produção de biodiesel metílico.

Existem poucos estudos com reações em regime contínuo e trabalhos usando mistura supercrítica etanol+CO₂ em reatores batelada não foram encontrados na literatura aberta.

Adicionalmente, os estudos de avaliação econômica ou de comportamento das fases na produção de biodiesel etílico são escassos.

3.3. Síntese de biodiesel com álcool supercrítico e catálise heterogênea

A introdução de catalisadores sólidos heterogêneos pode ser uma alternativa para a redução dos custos de produção de biodiesel, já que a etapa pós-reação é mais simples e a pureza da glicerina obtida é elevada. Assim sendo, muitos esforços em pesquisas têm sido dedicados à busca de catalisadores apropriados.

O uso de óxido de cálcio como catalisador heterogêneo para a transesterificação supercrítica é baseado no fato de que este composto é conhecido por catalisar reações que requerem um sítio alcalino. DERMIBAŞ (2007b) estudou a metanólise supercrítica do óleo de girassol catalisada com de óxido de cálcio e concluiu que a conversão melhora sensivelmente com a presença deste catalisador. Observou-se conversão praticamente completa em 6 minutos de reação a 252°C, razão molar álcool:óleo igual a

41:1 e 3% de óxido de cálcio em relação ao óleo. Não há informação sobre estudos similares com etanol.

No caso específico do biodiesel, DI SERIO e colaboradores (2008) fizeram uma revisão bibliográfica da tecnologia de produção com catálise heterogênea ácida ou básica. O artigo menciona a existência de uma planta industrial que iniciou a produção de biodiesel metílico usando uma mistura catalítica de óxidos de zinco e alumínio que pode operar num intervalo de 200-250°C gerando alto rendimento em ésteres metílicos e glicerina com 98% de pureza. Como em tais condições de temperatura a pressão requerida para a reação varia de 40 a 60 bar, o desafio de encontrar um catalisador que exija condições mais amenas e tenha atividade comparável com esta mistura de óxidos persiste. Vários tipos de catalisadores foram citados no trabalho, mas não há informação sobre testes para avaliar a estabilidade dos mesmos perante a água e outras espécies envolvidas na síntese do biodiesel que podem causar desativação por envenenamento ou mesmo estabilidade térmica.

3.4. Síntese enzimática de biodiesel com álcoois em estado subcrítico

A conversão enzimática de triglicerídeos em biodiesel tem obtido atenção considerável de pesquisadores devido às vantagens que oferece comparando-se com o processo catalítico convencional: recuperação mais fácil da glicerina, ausência restrições quanto ao teor de ácidos graxos residuais nos óleos e inexistência de tratamento de águas residuais o que torna o processo atrativo do ponto de vista ambiental.

SHIMADA e colaboradores (2002) fizeram uma revisão da literatura sobre a alcoólise enzimática até 2002 e as seguintes conclusões foram listadas:

- (i) lipases (de *Rhizomucor miehei* e *Rhizopus delemar*) catalisam alcoólises de triglicerídeos e as reações com álcoois de cadeia mais longa (ex. isopropanol, isobutanol e 2-butanol) são mais eficientes comparadas com aquelas que usam metanol e etanol, mesmo na presença de 20% de água;
- (ii) alcoólises de triglicerídeos com metanol e etanol catalisadas por lipase de *Candida antarctica* são efetivas na presença de solventes orgânicos (ex. *n*-

hexano), mas não na sua ausência. ISO e colaboradores (2001) reportaram que a reação da trioleína com metanol ou etanol catalisada por lipase de *P. fluorescens* imobilizada requer o uso de 1,4-dioxano como solvente;

- (iii) apesar da imobilização, o reuso satisfatório das lipases nem sempre é garantido.

As baixas conversões das alcoólises e a desativação das lipases foram atribuídas à inibição irreversível das enzimas pelo contato com o metanol ou o etanol insolúveis no óleo, pois, em geral, as lipases catalisam satisfatoriamente as reações quando os substratos se dissolvem entre si e é sabido que as proteínas geralmente são instáveis em álcoois de cadeia curta tais como metanol e etanol.

Baseados no fato de que um sistema com solvente orgânico não é adequado para a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura devido ao risco de explosão e há sempre a necessidade da recuperar o solvente, estes autores desenvolveram um processo enzimático usando lipase, num sistema isento de solvente orgânico, com o objetivo de obter conversões de triglicerídeos em ésteres metílicos acima de 90% com a possibilidade de reuso da enzima por um longo período. O processo sugerido consiste em realizar a metanólise em etapas com lipase imobilizada. Foi demonstrada a eficiência de uma reação de metanólise em duas etapas, para produzir biodiesel a partir de óleo vegetal (mistura de óleos de soja e canola) com lipase de *Candida antarctica* (Novozym® 435) imobilizada (4% em massa da quantidade de substrato) a 30°C. A primeira etapa foi conduzida com 1/3 molar equivalente à quantidade estequiométrica de metanol e a segunda com 2/3. Alcançou-se 97,3% de conversão em 40 h e a lipase foi usada por mais de 100 dias sem perda de atividade.

Um processo em três etapas foi também desenvolvido para casos em que há destruição do suporte de imobilização pela ação de um possível agitador num reator nas mesmas condições anteriores. Na primeira etapa 1/3 molar equivalente de metanol foi adicionado. Na segunda, após 10 h de reação, adicionou-se 1/3 molar equivalente de metanol. Após 14 h (total 24 h) a terceira etapa teve início com a adição de mais 1/3 molar equivalente de metanol. A conversão do óleo em biodiesel atingiu 97,3% em 48 h e a lipase permaneceu ativa por um período também superior a 100 dias.

Adicionalmente, a alcoólise em duas e três etapas foi testada com sucesso para a produção enzimática de biodiesel, com lipase de *Candida antarctica* imobilizada (4% em massa da quantidade de substrato), a partir de óleo de atum com etanol a 40°C. Em ambos os casos conversões acima de 95% foram observadas num período de 48 h.

Os mesmos autores também estudaram a produção de enzimática do biodiesel a partir de metanol e óleo residual de fritura e chegaram à conclusão de que o teor de água no óleo não afeta a metanólise, visto que a água adsorvida na lipase imobilizada atinge um valor constante depois de repetidas reações. No caso da metanólise em três etapas com lipase de *Candida antarctica* imobilizada (4% em massa da quantidade de substrato), a 30°C, obteve-se conversão de 90,4% num período de 48 h.

No mesmo estudo, ainda foi investigada a produção enzimática de biodiesel num processo de reação em fluxo contínuo em três etapas que foi desenvolvido por WATANABE e colaboradores (2000) a partir metanol e uma mistura de óleos vegetais (soja e canola), com lipase de *Candida antarctica* imobilizada a 30°C. Neste processo o óleo foi misturado com 1/3 molar equivalente de metanol e a mistura reacional foi alimentada no primeiro reator de leito fixo (coluna empacotada) numa vazão constante. Ao efluente da primeira coluna foi adicionada uma quantidade equivalente a 1/3 molar de metanol e a corrente resultante alimentou continuamente a segunda coluna na mesma vazão anterior. A corrente de saída da segunda coluna foi misturada com 1/3 molar de metanol gerando a corrente de alimentação da terceira coluna na mesma vazão que as anteriores. Como resultado, a conversão obtida foi de 93% e atividade da enzima foi mantida por 100 dias.

SOUMANOU e BORNSCHEUER (2003) investigaram a metanólise do óleo de girassol catalisada com diferentes tipos de lipases imobilizadas com e sem a presença de solventes orgânicos (*n*-hexano e éter de petróleo). A influência do tipo de solvente na taxa da reação foi avaliada e em ambos os solventes a máxima conversão alcançada foi 80%. Dentre as enzimas testadas com a reação na ausência de solventes, a melhor conversão (90%) foi obtida com a lipase de *Pseudomonas fluorescens* (Amano AK) com razão molar metanol:óleo igual a 4,5:1. O desempenho das enzimas também foi testado com a reação conduzida numa sequência de três adições de metanol com o objetivo de reduzir a inibição da enzima causada pelo contato com metanol. No caso da

lipase *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RM IM), conversões acima de 80% foram observadas.

TORRES e colaboradores (2004) estudaram a etanólise do óleo de borragem com duas lipases (de *Pseudomonas cepacia* e Novozym® 435) e fizeram modelagem cinética utilizando modelos derivados do mecanismo de Michaelis-Menten para a descrição da taxa de formação dos ésteres etílicos. Os resultados dos experimentos revelaram uma rápida inativação da lipase. Os autores sugeriram que pelo fato do período de meia-vida da Novozym® 435 ser comparável ao tempo de meia-vida da reação, a taxa de reação intrínseca e a desativação da enzima devem ser levadas em conta no modelo cinético. Este é um dos poucos trabalhos onde a modelagem cinética com modelo rigoroso é usada em conjunto com os resultados experimentais. Um estudo similar foi realizado por TORRES e colaboradores (2008) que usou um modelo cinético preditivo aplicado em reações de etanólise de óleos vegetais catalisadas com lipase de *Pseudomonas cepacia* visando otimizar a reutilização da enzima. O modelo foi aplicado para a etanólise do óleo de girassol levando em consideração a inibição da enzima pelo etanol e a desativação ao longo do tempo.

A recuperação de glicerina com elevada pureza como um subproduto é vital para reduzir o custo de produção do biodiesel. Neste contexto, HOOGENDOORN e colaboradores (2007) avaliaram o processo de produção de biodiesel via rota enzimática com ênfase na obtenção de glicerina de alta pureza que é uma das vantagens da aplicação da catálise heterogênea a este processo. Os autores mencionaram progressos em pesquisas sobre a síntese enzimática do biodiesel e citaram a existência de uma planta piloto em construção na Espanha. O estudo reportou que através da catálise enzimática espera-se obter glicerina com pureza de 90-95%, enquanto que no processo convencional a pureza alcançada é de 75-80% devido à presença das seguintes impurezas: metanol e triglicerídeos não convertidos, biodiesel, sabões e outros contaminantes. A eliminação de etapas como remoção de sabões e destilação para obter glicerina a 90-95%, que são comuns na rota convencional, é tida como responsável pela obtenção de glicerina com mais alta qualidade. Deste modo, especula-se que etapas adicionais de adsorção com carvão ativo e/ou adsorção com zeólitas ou resinas sejam tecnicamente suficientes para gerar glicerina com pureza de 99,5%. Entretanto, o estudo

sugere que experimentos e pesquisas adicionais sejam realizados para que conclusões mais fundamentadas sejam obtidas.

A cinética da síntese de biodiesel etílico a partir de óleo de dendê usando lipase de *Pseudomonas* imobilizada foi investigada por CHEIRSILP e colaboradores (2008) num reator batelada a 45°C. Além da parte experimental, o trabalho incluiu a modelagem computacional com o objetivo de elucidar o mecanismo da transesterificação dos substratos etanol e óleo de dendê. Um modelo cinético do tipo ping-pong bi-bi levando em consideração os efeitos da concentração de todas as espécies que participam da reação foi proposto e seus parâmetros ajustados aos dados cinéticos experimentais. A avaliação da influência da concentração de etanol na inibição da lipase foi realizada variando-se a concentração inicial deste substrato em cada reação. Os resultados da modelagem mostraram-se satisfatórios quando comparados aos dados experimentais.

RANGANATHAN e colaboradores (2008) fizeram uma revisão das tecnologias de produção enzimática de biodiesel reportadas na literatura e sugeriram métodos adequados para viabilizar a comercialização do processo levando-se em consideração o fato da atividade da enzima diminuir em decorrência de sua inibição pela presença de metanol e glicerina. As maiores conversões foram alcançadas no processo que adicionou metanol ao óleo em etapas o que manteve a concentração do álcool sempre baixa e amenizou a desativação da enzima. Os autores enfatizaram o uso do metanol como o álcool utilizado para a síntese do biodiesel, mas o etanol também causa inibição. Conforme foi demonstrado por SHIMADA e colaboradores (2002), razões molares etanol:óleo de atum elevadas causam desativação de lipases devido ao contato da enzima com a fase polar orgânica imiscível resultante da solubilidade parcial do etanol e da glicerina na fase óleo.

Vários métodos têm sido desenvolvidos e propostos para minimizar os efeitos da inibição do metanol e da glicerina e aumentar o rendimento global da reação. O uso do *tert*-butanol como um solvente comum ao óleo e ao metanol elimina os efeitos de inibição do metanol e a remoção contínua de glicerina através de diálise ou extração com solvente reduz os efeitos da inibição desse composto na atividade da enzima. O emprego do *tert*-butanol como solvente, a remoção contínua de glicerina do meio reacional e a adição de metanol em etapas foram listados na revisão como medidas para

combater os problemas de desativação e, portanto, aumentar a viabilidade econômica do processo.

Os autores da revisão afirmaram que combinando-se o processo biocatalítico com a adição de metanol em etapas espera-se que haja uma redução significativa nos custos de produção de biodiesel e este novo processo é tido como promissor para a produção enzimática de biodiesel em escala industrial. Entretanto, não consta nesta revisão bibliográfica qualquer informação sobre a existência de estudos em que a etanolise seja realizada com adição de etanol em etapas.

HERNÁNDEZ-MARTÍN e OTERO (2008) estudaram a síntese de biodiesel a partir de óleos de girassol, oliva, borragem e soja, com metanol e etanol, catalisada pelas enzimas lipases Novozym® 435 e Lipozyme TL IM no intervalo de temperatura de 25-60°C usando hexadecano como solvente. Comparando-se os resultados obtidos com os dois tipos de enzimas nas razões molares álcool:óleo ótimas (20,6:1 para Novozym® 435 e 1:1 para Lipozyme TL IM, respectivamente), observou-se que as reações catalisadas por ambas as lipases ocorreram em taxas similares e as duas permitiram alcançar aproximadamente 80% de conversão em 7 h com quantidade de enzima imobilizada de 17,5% em massa em relação ao óleo. Entretanto, a enzima Novozym® 435 possibilitou o uso da reação em uma única etapa em condições (razão molar 20,6 e 50% em massa de enzima imobilizada em relação ao óleo) com obtenção de conversões significativas no mesmo tempo (7 h) a 25°C. Sob tais condições, Novozym® 435, que não é estereoespecífica, reteve 85% de sua atividade inicial após 9 ciclos de reação num reator batelada. Ela mostrou-se mais robusta em relação à presença de álcool, mas requereu maiores razões molares (10,3:1-20,6:1) para atingir conversões significativas de óleo em biodiesel. Os autores observaram que a reação com lipase Lipozyme TL IM, que é estereoespecífica, foi rápida (7 h), utilizou um volume de álcool pequeno, mas não atingiu conversões acima de 84%. Logo, o uso da Novozym® 435 demonstrou-se o mais indicado. Ficou evidenciado que a desativação da enzima induzida por agente nucleofílico é maior em metanol do que em etanol e é mais severa na Lipozyme TL IM do que na Novozym® 435.

A adição sequencial de álcool ao óleo em quantidades molares estequiométricas em três etapas foi sugerida como uma estratégia apropriada, principalmente para o uso de Lipozyme TL IM porque esta enzima se desativa significativamente na presença de

álcoois de baixa massa molar e a taxa da reação não diminui substancialmente quando quantidades de etanol menores que as estequiométricas são empregadas.

A adição sequencial de etanol em três etapas foi testada com ambas as enzimas a 25°C, usando hexadecano como solvente. Com Novozym® 435 (20% em massa em relação ao óleo), adicionou-se 1/3 molar de etanol em 0, 4 e 8 h de reação e obteve-se 84% de conversão num total de 48 h de batelada. No caso da Lipozyme TL IM (10% em massa em relação ao óleo) adicionou-se 1/3 molar de etanol em 0, 4 e 7 h de reação e obteve-se 84% num total de 96 h.

No mesmo estudo, os autores também investigaram o processo de produção de biodiesel a partir dos óleos de girassol, oliva, borragem (flor estrela) e soja, usando etanol e lipase Novozym® 435, com o objetivo de avaliar o efeito da composição do óleo na taxa de reação e conversão. As reações foram realizadas usando 2 g de óleo, 1 g de enzima, 2 g de hexadecano e razão molar etanol:óleo igual a 20,6:1. O resultados com todos os óleos revelaram que conversões de praticamente 100% foram obtidas em 7 h, a 25°C, e os autores constataram que apesar dos óleos pesquisados terem diferentes composições de triglicerídeos diversos, não foram observadas diferenças significativas nas cinéticas das reações de etanolise sob investigação. No entanto, as propriedades do biodiesel como combustível (número de cetano, calor de combustão, ponto de fusão e viscosidade) são influenciadas pelas propriedades individuais dos ésteres etílicos constituintes de acordo com KNOTHE (2005).

TALUKDER e colaboradores (2008) estudaram a síntese do biodiesel metílico a partir do óleo de dendê catalisada por lipase Novozym® 435 e propuseram a adição de cloreto de lítio para contornar o problema de inibição da enzima devido ao metanol. A presença do sal propicia a formação de duas fases líquidas no meio reacional e o metanol se distribui entre elas. Como resultado, uma concentração aceitável de metanol é mantida na fase óleo reduzindo a inibição. Além disso, a glicerina formada na reação é dissolvida na fase sal, o que evita a deposição da glicerina na lipase imobilizada. Os resultados obtidos com o método proposto são comparáveis ao método que adiciona metanol em etapas sucessivas.

DU e colaboradores (2008) avaliaram as perspectivas para a produção biotecnológica de biodiesel e afirmaram que o fato do metanol e glicerina serem

solúveis em *tert*-butanol pode fazer com que os efeitos negativos de ambos os compostos no desempenho da lipase podem ser evitados com o uso do *tert*-butanol como solvente. Além disso, foi enfatizado que LI e colaboradores (2006) utilizaram uma mistura de Lipozyme TL IM com Novozym® 435 na presença de *tert*-butanol para produzir biodiesel e obtiveram rendimento máximo de 95% sem perda de atividade das enzimas após 200 ciclos de operação. Foi reportado também que esta tecnologia tem sido empregada comercialmente na produção de biodiesel em uma planta, na China, com capacidade anual de 20000 toneladas. Tal planta é citada como a primeira unidade para a produção de biodiesel com lipase em escala industrial no mundo.

WANG e ZHANG (2010) conseguiram melhoramentos na produção de biodiesel metílico de óleo de algodão via enzimática na ausência de solventes. A adição de ectoína à síntese de biodiesel com lipase immobilizada (Novozym® 435), a 40°C, mostrou-se eficaz num processo em que o metanol foi alimentado em três etapas remediando o efeito da inibição da enzima pelo metanol. A concentração de ésteres metílicos atingiu 95% na presença de 0,001 mol.L⁻¹ de ectoína o que representa um aumento de 20,9% comparando-se com o resultado obtido na ausência desta substância. De modo inverso, a concentração de ésteres decresceu com o uso excessivo de ectoína.

Segundo os autores ectoína demonstrou a possibilidade de melhorar o reuso da lipase immobilizada e promoveu substancialmente o aumento da concentração de ésteres em cada batelada com reutilização. Por exemplo, empregando-se razão molar metanol:óleo 4:1 observou-se aumento de 50% na concentração de ésteres durante cinco bateladas com reuso em comparação com o mesmo processo realizado sem adição de ectoína.

A avaliação dos parâmetros do modelo cinético ping-pong bi-bi aplicado a esta reação enzimática, mostrou que em concentrações de metanol e óleo variando nos intervalos 0,03-8 mol.L⁻¹ e 0,8-1,14 mol.L⁻¹, respectivamente, a adição de ectoína não afetou a taxa de reação com concentrações de metanol inferiores a 0,5 mol.L⁻¹. Utilizando-se concentração de metanol acima deste valor, a alimentação de ectoína equivalente a 0,8 mol.L⁻¹ resultou num aumento da taxa inicial de reação e a lipase exibiu baixa afinidade pelo metanol (alta constante de afinidade) e alta afinidade pelo óleo (baixa constante de afinidade). Em contraste, a taxa inicial de reação diminuiu significativamente quando se alimentou ectoína com concentração de 0,008 mol.L⁻¹.

Neste caso, houve decréscimo na constante de afinidade do metanol e elevação na constante de afinidade do óleo.

Em resumo, existem trabalhos em número considerável sobre a síntese enzimática com metanol e etanol disponíveis na literatura, principalmente com experimentos em regime de batelada. Há poucos estudos envolvendo processos em regime contínuo. A adição do álcool em etapas tem sido enfatizada para avaliar a influência do álcool na inibição da enzima, mas não foram encontrados estudos com reatores operando em regime semi-contínuo, ou seja; com adição contínua do álcool. Além disso, muitos trabalhos não tratam a modelagem da cinética como uma opção para avaliar a influência da quantidade de álcool na inibição das enzimas através de modelos rigorosos que levam em consideração efeitos específicos, por exemplo, ping-pong bi-bi, Michaelis-Menten, etc.

3.5. Síntese de biodiesel com álcoois em estado subcrítico com catálise enzimática na presença de CO₂ supercrítico

A viabilidade do uso dos fluidos supercríticos, particularmente CO₂, em reações enzimáticas foi demonstrada para esterificações por DUMONT e colaboradores (1992) e MARTY e colaboradores (1990), (1992) e transesterificações por van EIJS e colaboradores (1988), PASTA e colaboradores (1989), e KAMAT e colaboradores (1992). Nestas pesquisas a estabilidade da enzima em CO₂ supercrítico foi comprovadamente satisfatória e similar àquela obtida com solventes orgânicos líquidos. Com relação às taxas de reação, não foi detectada qualquer vantagem do CO₂ supercrítico em relação aos solventes orgânicos, já que algumas reações foram rápidas e outras lentas.

MARTY e colaboradores (1994) investigaram a esterificação do ácido oleico com etanol usando lipase *Mucor miehei* (Lypozyme) imobilizada em resina aniônica (Duolite) na presença de CO₂ supercrítico em reator tubular contínuo de leito fixo. O estudo da separação após a reação, que é um importante fator positivo quando se usa fluido supercrítico, foi realizado com várias séries de despressurizações para recuperar os produtos e substratos não convertidos, obtendo-se elevados rendimentos e seletividades.

GUNNLAUGSDOTTIR e SIVIK (1995) pesquisaram a etanólise de óleo de fígado de bacalhau catalisada com lipase Novozym® 435 num reator do tipo batelada com CO₂ supercrítico a 40°C e pressão variando de 90 a 240 bar. Observou-se que a enzima permaneceu ativa sob as condições experimentais. O objetivo principal do estudo foi avaliar a viabilidade técnica de combinar o processo de biocatálise com o fracionamento dos produtos via extração com CO₂ supercrítico. Os resultados mostraram que é possível extrair seletivamente os ésteres formados em pressões mais baixas. Em pressões mais elevadas outros componentes foram detectados no extrato.

Num trabalho posterior, GUNNLAUGSDOTTIR e colaboradores (1998) estudaram um processo de produção contínua de ésteres etílicos a partir de óleo de fígado de bacalhau catalisado com lipase imobilizada *Candida antarctica* na presença de CO₂ supercrítico e avaliaram o efeito das variáveis de processo tais como densidade do meio reacional e do CO₂, vazão de CO₂ e vazão de etanol na recuperação dos ésteres. Além disso, analisaram a possibilidade de separar os ésteres etílicos nutricionalmente valiosos uma vez que o objetivo principal deste tipo de processo que combina reação e extração é obter a recuperação eficiente de um produto com elevada pureza. Os resultados mostraram que vazões altas de etanol influenciaram mais na pureza do produto desejado do que na taxa da reação enzimática e o aumento na vazão de CO₂ não afetou fortemente a taxa de extração dos ésteres etílicos. Segundo os autores, há indícios de limitações devido à solubilidade e eluição no início do processo seguidas de limitações causadas pela cinética e dessorção da enzima. Portanto, a difusão dos reagentes e produtos dentro das partículas de enzima ou a cinética da reação enzimática em si foram reportados como sendo os maiores obstáculos para a eficiência deste processo. Por sua vez, a limitação de transferência de massa externa foi considerada desprezível devido à elevada razão mássica enzima:óleo.

OLIVEIRA (1999) obteve conversão máxima de 29,3% em 4 h a 51°C, 146 bar e razão molar etanol:óleo 10:1 com Lipozyme IM, enquanto que com Novozym® 435 atingiu-se conversão máxima de 60,99% em 4 h a 40°C, 73 bar e razão molar 9,8:1. A taxa de reação mostrou-se dependente da pressão e da razão molar etanol:óleo. Para uma batelada de 4 h usando-se Novozym® 435 atingiu-se conversão máxima de 63,2% a 40°C, 73 bar, razão molar 10:1 e concentração de água 10% (em relação à massa de substratos). No caso da Lipozyme IM, a máxima conversão alcançada foi 26,4% a 55°C,

136 bar, razão molar 6,5:1 e concentração de água 5%. O estudo não reportou, detalhadamente, a influência da concentração da água que diferiu em 5% na condição de máxima conversão de cada enzima.

De acordo com uma análise estatística, a comparação dos resultados revelou que comportamentos diferentes podem ser obtidos com as duas enzimas testadas afetando de modo diferenciado a conversão da reação realizada sob as mesmas condições de processo. Na reação catalisada por Lipozyme IM os resultados indicaram que a razão molar etanol:óleo foi a variável que mais positivamente afetou a conversão confirmando o fato de que em meio supercrítico o etanol tende a migrar da mistura reacional para a fase mais leve. No caso da enzima Novozym® 435, a pressão demonstrou ter influência fortemente negativa na conversão provavelmente por beneficiar a desativação desta enzima especificamente e a razão molar mostrou a mesma tendência observada na reação com a outra enzima. A temperatura teve efeito fortemente negativo na conversão causando desativação de ambas as enzimas. Neste trabalho os autores forneceram a faixa de temperatura onde as referidas enzimas exibem atividade ótima, isto é, 40-60°C para Novozym® 435 e 30-70°C para Lipozyme IM, segundo NOVO NORDISK (1992).

Um outro aspecto importante deste estudo foi a avaliação da influência da pressão na taxa de reação de etanolise enzimática que atingiu um máximo nas imediações do ponto crítico do solvente (CO₂). Observou-se que a taxa de formação de glicerina aumentou rapidamente na faixa de 60-73 bar, atingiu um valor máximo a 90 bar e depois diminuiu quando a pressão foi de 200 bar. Tal comportamento está de acordo com CERNIA e colaboradores (1999) que abordaram o fato de que a taxa inicial de reações catalisadas por enzimas em fluidos supercríticos é maximizada nas proximidades da região crítica do solvente. Segundo estes mesmos autores, apesar do papel das moléculas do CO₂ supercrítico durante as reações enzimáticas não ser bem entendido, há suspeitas de que a pressão pode provocar modificações na estrutura e na função da enzima o que resultaria numa mudança na atividade da mesma. Tais suspeitas têm fundamento, visto que a perda de atividade pode ser explicada pela formação de carbamatos por ação do CO₂ sobre a lipase.

OLIVEIRA e OLIVEIRA (2000) investigaram a etanolise do óleo de caroço de dendê catalisada com duas lipases (Lipozyme IM e Novozym® 435) em CO₂ supercrítico em intervalos de temperatura de 40-70°C e pressão de 60-200 bar variando

a concentração de água de 0 a 10% e a razão molar etanol:óleo de 3 a 10. Um modelo empírico simples relacionando conversão e tempo de reação foi proposto para a cinética e conseguiu representar os dados experimentais obtidos satisfatoriamente, apesar de não incluir especificamente o efeito de inibição da enzima pelo álcool. Neste trabalho também foi sugerido o uso de um reator semi-contínuo com injeção contínua de etanol como uma alternativa para minimizar o problema de inibição da enzima.

GODDARD e colaboradores (2000a) estudaram a cinética da esterificação do ácido oleico com etanol em reator contínuo de leito fixo com enzima Lypozyme IM60 imobilizada sobre uma resina de troca iônica (Duolite) na presença de CO₂ supercrítico para produção de oleato de etila. Os autores usaram o mecanismo ping-pong bi-bi para descrever a cinética. No entanto, devido à alta concentração do etanol comparada com a do ácido oleico, o sistema foi modelado como tendo um comportamento de um pseudosubstrato único com respeito ao ácido oleico. Logo, a cinética da reação foi modelada com a equação de Henri-Michaelis-Menten e os parâmetros cinéticos, que incluem a constante cinética de inibição, foram determinados. A influência da concentração inicial de água no sistema foi avaliada e constatou-se que a atividade inicial da enzima atingiu um valor máximo para cada concentração inicial de etanol decrescendo em seguida.

Detectou-se a inibição da enzima em altas concentrações de etanol devido ao ataque deste álcool à parte hidrofílica da enzima causando denaturação. A polaridade do sistema foi citada como outra possível explicação. Quando o álcool é adicionado ao sistema a polaridade da fase supercrítica aumenta e faz com que a distribuição da água entre as fases seja modificada. Então, a inibição ocorre como resultado da remoção de água da enzima imobilizada devido à natureza hidrofílica do álcool de cadeia curta.

MADRAS e colaboradores (2004) estudaram a síntese enzimática de biodiesel a partir de óleo de girassol com metanol e etanol em CO₂ supercrítico usando lipase Novozym® 435 e avaliaram o efeito de parâmetros tais como: razão mássica de enzima imobilizada:óleo, razão molar álcool:óleo e temperatura nestes sistemas. A maior conversão obtida na etanólise foi 27% em 6 h nas condições ótimas de temperatura, isto é: 45°C, razão molar etanol:óleo igual a 5, e quantidade de Novozym® 435 igual a 30% da massa de óleo utilizada. A baixa conversão foi atribuída à redução na atividade da enzima devido à inibição causada pelo álcool. No trabalho não consta a modelagem da

cinética segundo qualquer mecanismo. Os experimentos foram realizados em triplicatas com variações de conversão de aproximadamente $\pm 2\%$, enquanto que variações de $\pm 1^\circ\text{C}$ foram reportadas para a temperatura e $\pm 2\%$ para a pressão.

RATHORE e MADRAS (2007) sintetizaram biodiesel enzimaticamente com metanol e etanol a partir dos óleos de dendê, amendoim, *Pongamia pinnata* e pinhão manso com lipase Novozym® 435, na presença de CO_2 supercrítico, e investigaram a influência das variáveis: temperatura, razão molar álcool:óleo e massa de enzima na cinética da reação. As condições ótimas para a transesterificação enzimática com CO_2 supercrítico foram determinadas como sendo: razão molar igual a 5:1, quantidade de Novozym® 435 igual 30% da massa de óleo utilizada e temperatura de 45°C . Sob tais condições, conversões de 60 a 70% foram alcançadas em 8 h. Mesmo após várias horas de reação não foram observadas conversões acima de 70%. Métodos para melhorar a conversão foram sugeridos pelos autores, dentre os quais a alimentação sequencial de álcool e a remoção contínua de glicerina através de diálise. Ambos os métodos têm como objetivo amenizar o problema de inibição da enzima por ação do álcool e da glicerina.

VARMA e MADRAS (2007) investigaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de mamona e linhaça com metanol e etanol em CO_2 supercrítico usando lipase Novozym® 435 como catalisador e avaliaram a influência de parâmetros tais como: massa de enzima, razão molar álcool:óleo e temperatura nestes sistemas. As condições ótimas foram identificadas: razão molar álcool:óleo igual a 5:1, quantidade de Novozym® 435 igual a 20% da massa de óleo utilizada, temperatura no intervalo $45\text{-}50^\circ\text{C}$ e pressão 200 bar. As maiores conversões, em 20 h de reação, foram obtidas para o óleo de mamona, isto é; 50% e 37% com metanol e etanol, respectivamente. Conversões abaixo de 7% foram observadas com óleo de linhaça em ambos os álcoois, provavelmente devido à alta concentração de trilinolenina cuja cadeia carbônica contém três insaturações. Conforme mencionado anteriormente, os resultados do trabalho de RATHORE e MADRAS (2007) mostraram que, em metanol supercrítico, a transesterificação de óleos ricos em triglicerídeos saturados ocorre mais rapidamente que os ricos em insaturados. Um modelo simplificado baseado no mecanismo ping-pong bi-bi, que contempla a inibição competitiva da enzima, foi proposto para descrever a cinética da reação de transesterificação e representou satisfatoriamente os dados experimentais.

VARMA e colaboradores (2010) produziram biodiesel num reator batelada, feito de aço inox (7 mL), a partir dos óleos de sesame e mustarda com metanol e etanol em CO₂ supercrítico usando lipase Novozym® 435 como catalisador e avaliaram a influência da quantidade de enzima, razão molar álcool:óleo e temperatura. A conversão máxima obtida foi de 70%, ao final de 24 horas, nas condições operacionais de: razão molar álcool óleo 5:1, quantidade de enzima imobilizada de 5-10% da massa de óleo utilizada, 50°C e pressão acima de 100 bar. Os dados experimentais foram usados para ajustar parâmetros cinéticos ao modelo ping-pong bi-bi.

Um breve resumo sobre a revisão bibliográfica desta rota revela que há trabalhos disponíveis na literatura sobre a síntese enzimática de óleos vegetais com metanol e etanol na presença de CO₂, em reatores batelada, excetuando-se o óleo de soja. Há poucos estudos com reações em regime contínuo. Nenhum trabalho com reatores operando em regime semi-contínuo com adição de álcool foi encontrado. A inibição da enzima tem sido mencionada como uma das causas das dificuldades para se obter conversões significativas em menor tempo de reação. Adições sucessivas do álcool têm sido sugeridas em muitos trabalhos como uma opção para remediar o efeito nocivo do álcool na síntese do biodiesel. Além disso, poucos estudos usaram a modelagem cinética através de modelos rigorosos como uma opção para avaliar a influência da quantidade de álcool e glicerina no desempenho das lipases nas reações de transesterificação.

3.6. Propriedades físicas e equilíbrios de fases de misturas formadas pelos compostos envolvidos na síntese do biodiesel incluindo CO₂ supercrítico

Tanto o projeto quanto a avaliação de qualquer processo químico requer o uso das propriedades físicas dos compostos puros, de suas misturas, bem como do comportamento das fases. Portanto, uma análise criteriosa do sistema em estudo (intervalos de temperatura, pressão e composição) é necessária para a definição dos métodos de obtenção das propriedades termodinâmicas e de transporte a serem utilizadas. Vários dados de propriedades físicas dos compostos envolvidos são requeridos, mas infelizmente nem sempre todos os dados de cada componente estão disponíveis nos bancos de dados existentes ou em outras fontes de literatura. A ausência

das propriedades sugere que elas deveriam ser medidas em laboratório. Entretanto isto nem sempre é possível por uma série de motivos e as propriedades têm que ser estimadas. Adicionalmente, uma estimacão das propriedades físicas dos compostos puros é requerida antes de qualquer tentativa de cálculo do equilíbrio de fases.

As propriedades críticas dos compostos relacionados com a síntese de biodiesel são desconhecidas e podem ser consideradas como quantidades hipotéticas. Outra dificuldade provém do fato de que a maioria dos compostos envolvidos nos processos de produção de biodiesel (ácidos graxos, triglicerídeos, e ésteres alquílicos correspondentes) sofre decomposição térmica em temperaturas inferiores ao ponto normal de ebulição. No que se refere à degradação térmica dos triglicerídeos, glicerina e ésteres etílicos, há poucos detalhes na literatura sobre esta reação bem como os compostos dela resultantes. KHAN (2002), por exemplo, relatou que glicerina e triglicerídeos são decompostos termicamente produzindo acroleína que é um produto altamente tóxico.

Uma fonte importante de propriedades físicas e dados de equilíbrio dos compostos relacionados ao processamento de biodiesel é o banco de dados DORTMUND DATA BANK (DDB), Biodiesel Related Data (2006) que contém uma coletânea de dados de compostos puros e misturas retirados da literatura.

A aplicabilidade dos dados existentes para lipídios torna-se limitada pelas discrepâncias entre os dados da literatura e pela falta de informações sobre o comportamento das fases que é primordial para a interpretação precisa dos dados.

A pressão de vapor dos triglicerídeos de ácidos graxos varia inversamente com o comprimento da cadeia carbônica. Conseqüentemente os óleos vegetais, que consistem basicamente de triglicerídeos de longa cadeia, apresentam pressões de vapor extremamente baixas. Por exemplo, o óleo de soja tem pressão de vapor igual a 0,001 mmHg a 254°C e o óleo de oliva a 308°C tem pressão de vapor igual a 0,05 mmHg [MUJUMDAR,2006]. WEBER e colaboradores (1999) determinaram experimentalmente a pressão de vapor da trioléina de 173°C até 239°C e encontraram valores no intervalo 0,0039-0,0187 bar. Os monoglicerídeos são mais voláteis e os ácidos graxos são ainda mais leves. No caso dos ésteres alquílicos correspondentes, suas pressões de vapor são muito baixas e, portanto, também difíceis de serem medidas

experimentalmente. Enquanto valores experimentais estão disponíveis para ésteres metílicos de ácidos graxos, pouquíssimos dados são encontrados para os ésteres etílicos. Com relação aos métodos preditivos, MACKNICK e PRAUSNITZ (1979) afirmaram que a equação AMP [ABRAMS e colaboradores, 1974] é particularmente adequada para líquidos contendo moléculas grandes e para representar dados de pressão de vapor com limites entre 10^{-6} e 2 atm.

NDIAYE e colaboradores (2005) mediram a pressão de vapor dos óleos de soja e mamona e seus respectivos ésteres etílicos no intervalo de temperatura entre 21 e 80°C e ajustaram as constantes de Antoine aos dados experimentais. ACOSTA e colaboradores (1996) determinaram experimentalmente o comportamento *PVT* de gorduras, óleos naturais e dos triglicerídeos trilaurina e trioleína no intervalo de temperatura 30-80°C em pressões variando de 1 a 150 MPa.

Alguns pesquisadores tais como ÖZLEM e TEMELLI (2000) atribuem à ausência de dados confiáveis de equilíbrio de fases, principalmente, a comercialização limitada de processos empregando tecnologia com fluidos supercríticos. Adicionalmente, podemos enfatizar a importância do comportamento das fases em equilíbrio nas etapas de separação dos produtos, sub-produtos e excesso de reagentes. Na transesterificação com álcoois supercríticos, sem catalisador, usam-se razões molares álcool:óleo elevadas (38:1-42:1) o que demanda energia para recuperar o excesso de álcool e reciclá-lo para a etapa de reação.

As misturas presentes no processo de transesterificação em meio supercrítico são caracterizadas pela presença de compostos assimétricos formando os óleos vegetais, seus derivados e compostos em condições nas vizinhanças da região crítica. De acordo com as observações de HEGEL e colaboradores (2007), a depender das condições de pressão e temperatura, razão molar, teor de cossolvente e densidade global do sistema, durante a transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico na presença de propano foram detectadas transição entre as fases: homogênea de fluido supercrítico, líquida e heterogênea líquido-vapor.

PINNARAT e SAVAGE (2008) ressaltaram que para determinar o ponto crítico real da mistura é necessário usar um modelo termodinâmico adequado. No caso do sistema reacional de uma transesterificação deve-se levar em consideração que a

temperatura e a pressão da mistura variam no decorrer da reação, visto que as espécies envolvidas são transformadas em outras e, como consequência, a composição do sistema também varia. Os autores frisaram que para investigar ou usar condições supercríticas para uma transesterificação não basta somente escolher a temperatura e a pressão de reação que sejam superiores àquelas correspondentes ao ponto crítico do álcool utilizado. Na realidade é necessário conhecer as condições críticas do sistema ao longo da reação e garantir que as condições operacionais superem tais valores.

Dados de equilíbrio líquido-líquido para os componentes envolvidos na produção de biodiesel etílico foram medidos por BATISTA e colaboradores (1999a) para o sistema ternário óleo de canola, ácido oleico e etanol, em pressão ambiente, a 10, 20 e 30°C e utilizaram os modelos de NRTL e UNIQUAC para correlacionar os resultados obtidos. Tais modelos representaram adequadamente os dados medidos. Num outro trabalho, BATISTA e colaboradores (1999b), foram medidos os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários trioleína+etanol+ácido esteárico e trioleína+etanol+ácido oleico com a temperatura variando de 20 a 45°C. Os resultados foram correlacionados com os modelos de contribuição de grupos UNIFAC e ASOG que mostraram uma predição qualitativa satisfatória dos dados experimentais. FRANÇA (2008), por sua vez, mediu o equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de mamona+glicerina+etanol a 25°C e correlacionou os dados obtidos satisfatoriamente com o modelo UNIQUAC.

Para modelar o equilíbrio de fases em mistura multicomponentes contendo CO₂ supercrítico e triglicerídeos é necessário levar em consideração as interações intermoleculares entre os triglicerídeos. A maioria dos trabalhos sobre equilíbrio de fases envolvendo tais misturas usa as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) com regras de misturas diversas. Poucos estudos usam equações de estado como SAFT e suas modificações. No que diz respeito à predição da solubilidade dos componentes em CO₂ supercrítico, muitos autores fazem uso da equação de Chrastil.

Sistemas binários de vários lipídios puros com CO₂ supercrítico têm sido estudados por muitos pesquisadores, porém dados experimentais de sistemas multicomponentes são raros. Diagramas de fases completos dos sistemas binários CO₂ supercrítico+lipídios puros não são disponíveis e informações sobre os pontos de fusão

dos lipídios quando em contato com CO₂ supercrítico são escassas. De acordo com CONIGLIO e colaboradores (1995), a maioria das informações disponíveis é baseada na observação visual das fases durante investigações de equilíbrio de fases e na observação indireta de um aumento expressivo da solubilidade numa determinada faixa de temperatura devido ao efeito da mudança de fase no comportamento da solubilidade.

BAMBERGER e colaboradores (1988) mediram a solubilidade dos triglicerídeos trilaurina, trimiristina e tripalmitina e seus ácidos graxos correspondentes em CO₂ a 30°C em pressões variando de 80 a 300 bar e concluíram que as solubilidades de componentes mais voláteis aumentam quando eles são extraídos das soluções onde espécies menos solúveis estão presentes. Eles notaram elevação nas solubilidades dos triglicerídeos trimiristina e tripalmitina quando foram extraídos por ação do CO₂ supercrítico na presença da trilaurina. Os dados foram correlacionados com a equação de estado baseada no modelo látice. Esta equação de estado foi deduzida a partir da teoria do campo médio e não pode ser utilizada para correlacionar com precisão o comportamento das fases na vizinhança da região crítica. Deste modo, tal modelo representou satisfatoriamente os dados experimentais de solubilidade apenas fora da região crítica. Segundo KUMAR e colaboradores (1985) e KUMAR e colaboradores (1987) esta equação de estado foi desenvolvida para correlacionar dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários contendo moléculas de tamanhos muito diferentes.

BHARATH e colaboradores (1989) mediram o equilíbrio de fases dos binários CO₂+etil linoleato, +etil oleato e +etil estearato e usaram a equação de estado de Peng-Robinson para modelar os dados obtidos a 40, 50 e 60°C. Não foi observada uma diferença significativa entre as solubilidades destes ésteres em CO₂ a baixas pressões, mas em pressões acima 150 bar, os ésteres que apresentam moléculas com maior grau de insaturação exibiram maior solubilidade.

NILSSON e colaboradores (1991) estudaram o comportamento da mistura quaternária monooleína+dioléína+trioleína+CO₂ a 50°C e 60°C no intervalo 172-309 bar. Os coeficientes de partição (razão entre a concentração de cada componente *i* na fase rica em solvente supercrítico e a concentração dos mesmos componentes na fase rica em glicerídeos) medidos a 60°C na mesma faixa de pressão demonstraram que, comparadas com suas solubilidades em misturas binárias com CO₂ supercrítico, as solubilidades da monooleína e da dioléína, aumentaram quando estas espécies estavam

presentes na mistura quaternária. Porém a solubilidade da trioleína não variou. Os coeficientes de partição aumentaram na dioleína e, principalmente, na monooleína provavelmente devido à presença de pontes de hidrogênio intermoleculares entre moléculas de monooleína na fase líquida e também, em menor extensão, de dioleína. A diluição da mono- e da dioleína (solutos) com trioleína (solvente) diminui a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas dos solutos deixando-os mais livres para passarem para a fase vapor o que aumenta a concentração dos mesmos no CO₂. Neste caso os glicérides atuam como cossolventes. A ocorrência de pontes de hidrogênio intermoleculares foi também reportada em soluções de monoglicérides e solventes não aquosos tais como benzeno [NILSSON e colaboradores, 1991 *apud* DEBYE e PRINS, 1958 *apud* DEBYE e COLL, 1962].

NILSSON e colaboradores (1992) investigaram a influência das estruturas moleculares de uma mistura complexa de óleos de peixe na solubilidade em CO₂ supercrítico e observaram que o comprimento da cadeia carbônica, o número de insaturações bem como suas posições são os fatores que mais afetam a solubilidade. Os coeficientes de partição em CO₂ supercrítico foram determinados a 60°C e 125 bar para uma mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos. O mesmo experimento foi feito com a mesma mistura, nas mesmas condições, exceto pela adição de etanol numa concentração de 5% em massa. Concluiu-se que a presença do etanol causou aumento nos coeficientes de partição, mas diminuiu a seletividade em determinados componentes.

Num outro estudo, NILSSON e HUDSON (1993), mediram a solubilidade de uma mistura de triglicérides contendo tripalmitoilglicerol (PPP), trioleoilglicerol (OOO) e vários isômeros de palmitoil-dioleoil-glicerol (POO) e oleoil-dipalmitoil-glicerol (PPO) a 40°C e 60°C no intervalo 172-310 bar. Foi observado que PPP dissolveu-se muito mais facilmente em CO₂ supercrítico quando estava presente na mistura com triglicérido do que como componente puro. As espécies mais solúveis não exibiram melhoramentos na solubilidade, entretanto elas atuaram como promotoras de solubilidade para os componentes menos solúveis. Estes resultados revelam que numa mistura multicomponente muitos fatores podem afetar a solubilidade dos lipídios presentes e ajudam a entender a razão da dificuldade da predição do comportamento de fases de uma mistura com tamanha complexidade.

Uma busca exaustiva na literatura sobre dados de sistemas binários e multicomponentes envolvendo os componentes do óleo de peixe foi conduzida por STABY e MOLLERUP (1993), que mediram a solubilidade de alguns ésteres de ácidos graxos em CO₂, dentre eles etil oleato, palmitato e miristato a 10, 40 e 70°C num intervalo de pressão 20-220 bar. Apesar de limitadas, as informações obtidas numa pesquisa detalhada de bancos de dados da literatura para misturas binárias simples são úteis para o estudo de misturas complexas. A tendência geral da solubilidade em misturas binárias contribui para o conhecimento dos fundamentos da solubilidade dos lipídios em fluidos supercríticos e, portanto, fornece uma base a partir da qual o comportamento da solubilidade de misturas multicomponentes complexas pode ser avaliado. Porém um estudo sistemático comparando o comportamento da solubilidade de diferentes classes de lipídios não foi conduzido até que CONIGLIO e colaboradores (1995) correlacionaram dados de solubilidades de lipídios de vários tipos através da correlação de Chrastil que é um modelo empírico simples usualmente empregado e seus parâmetros podem ser utilizados para avaliar o efeito das condições operacionais de pressão e temperatura na solubilidade. Os resultados foram satisfatórios.

YOU e colaboradores (1993) estudaram o equilíbrio de fases dos sistemas CO₂+trioleína a 40, 50 e 60°C e aplicaram a equação de estado de Nonrandom Lattice-Fluid Theory (NLFT) que é tida como apropriada para a representar o comportamento de sistemas envolvendo fluidos supercríticos e moléculas com formas e tamanhos diversificados, incluindo polímeros, usando somente um parâmetro de interação binária. Os resultados da modelagem concordaram adequadamente com os dados experimentais de composição da fase vapor, mas divergiram bastante daqueles medidos para a composição da fase líquida.

CRAMPON e colaboradores (1999) avaliaram experimentalmente o comportamento das fases dos sistemas CO₂+etil palmitato e +etil estearato e modelaram os dados obtidos a 40, 50 e 60°C com a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática. Com respeito aos triglicerídeos, WEBER e colaboradores (1999) mediram o equilíbrio líquido-vapor das misturas CO₂+triestearina, +tripalmitina e +trioleína a 60 e 80°C e modelaram os resultados com a equação de estado Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) e regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz. Os

resultados da modelagem revelaram desvios absolutos relativamente baixos na composição da fase vapor em comparação com os valores experimentais.

VASCONCELLOS e CABRAL (2001) sugeriram um método simples para correlacionar os parâmetros de Chrastil via contribuição de grupos. Porém o método assume que os mesmos grupos, por exemplo, o metil ou o metileno, em diferentes moléculas contribuem da mesma forma para a obtenção dos parâmetros. Deste modo, a precisão fica comprometida, já que o efeito destes grupos em misturas distintas é desprezado.

A adição de um outro solvente, o cossolvente, tem sido considerada como uma alternativa interessante para aumentar a solubilidade em fluidos supercríticos. KIM e JOHNSTON (2004) demonstraram através de espectroscopia que a composição local nas vizinhanças do soluto é enriquecida no cossolvente comparada com a composição no seio da solução. Porém o uso do cossolvente deve ser controlado cuidadosamente para evitar que novas fases sejam formadas, já que a introdução de um outro componente na solução resulta no aumento de graus de liberdade do sistema.

LIM e colaboradores (2003) modelaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários formados por componentes do óleo de dendê (tripalmitina, trioleína, ácido oleico, α -tocoferol e β -caroteno) e CO₂ supercrítico com a equação de estado SRK-Aspen. Com o objetivo de melhorar a capacidade preditiva em misturas contendo compostos com grande diferença entre tamanhos, utilizou-se a regra de mistura quadrática de van der Waals com dois parâmetros dependentes da temperatura. Os parâmetros de interação binária foram determinados por meio do ajuste de dados experimentais coletados na literatura. Os resultados mostraram representação satisfatória dos dados experimentais.

HEGEL e colaboradores (2005) determinaram experimentalmente o equilíbrio de fases da mistura binária CO₂+óleo de girassol a 35°C, mas não correlacionaram os dados P - x - y obtidos com nenhum modelo termodinâmico. Esta lacuna será preenchida com esta tese.

NDIAYE e colaboradores (2006a) estudaram o comportamento das fases dos óleos de soja e oliva em propano e n-butano supercríticos em temperaturas variando de 30 a

70°C e composição global de solvente dentro do intervalo 5 a 98% em massa. As transições de fases líquido-vapor, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido foram observadas em pressões relativamente baixas. As equações de estado PR e SAFT, sem qualquer parâmetro de interação binária, foram utilizadas para reproduzir os dados experimentais. A equação de estado SAFT conseguiu reproduzir qualitativamente todas as transições de fases acima mencionadas, enquanto que PR foi capaz de prever qualitativamente apenas o equilíbrio líquido-vapor.

Num trabalho posterior, NDIAYE e colaboradores (2006b) investigaram o equilíbrio de fases das misturas binárias formadas pelos sistemas envolvendo CO₂, etanol, óleo de soja, óleo de mamona e seus ésteres etílicos correspondentes. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas variando de 30 a 70°C e composição global de CO₂ dentro do intervalo 5 a 45% em massa. As equações de estado PR, com regra de mistura quadrática de dois parâmetros de van der Waals, e SAFT, com regra de mistura baseada em fração de volume, foram utilizadas para modelar os dados experimentais. Os parâmetros de componente puro da equação SAFT foram ajustados via dados experimentais de densidade de líquido saturado. Os parâmetros de interação binária foram determinados mediante ajuste aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. O triglicerídeo derivado do ácido ricinoleico, componente do óleo de mamona, e seu éster etílico correspondente contêm um grupo hidroxila na molécula e, similarmente ao etanol, são espécies capazes de formar associações tais como as ligações de hidrogênio, mas estes compostos foram considerados não associativos devido à possibilidade de impedimento espacial que evitaria o contato entre as moléculas para a formação das pontes de hidrogênio. Os resultados da modelagem mostraram que as duas equações de estado reproduzem bem, qualitativamente, os dados experimentais dos sistemas binários envolvendo CO₂+éster etílico de ácido graxo. Já os sistemas binários CO₂+triglicerídeo são melhor representados pela equação de estado SAFT. Infelizmente a glicerina, que é um composto altamente associativo e um dos componentes responsáveis pela não idealidade da mistura, não foi incluída nos sistemas binários avaliados.

SOARES e colaboradores (2007) mediram a solubilidade triglicerídeos (óleo de milho e girassol refinados e gorduras de babaçu e ucuúba) em CO₂ supercrítico em faixas de temperatura de 40 a 80°C e pressão de 200 e 350 bar e observaram um

comportamento retrógrado da solubilidade. Dados experimentais de solubilidade em CO₂ supercrítico foram coletados na literatura e comparados com os valores obtidos neste estudo para os seguintes sistemas: tricaprilina, trilaurina, trimiristina, triestearina, trioleína, óleos de semente de cassis e canola. A equação de Chrastil foi empregada para correlacionar a solubilidades dos óleos em CO₂ supercrítico com a temperatura e a densidade do CO₂. A avaliação dos resultados demonstrou que a equação de Chrastil correlaciona satisfatoriamente as solubilidades dos triglicerídeos.

HEGEL e colaboradores (2007) modelaram o sistema reacional correspondente ao final da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol supercrítico na presença de propano como cossolvente usando um modelo que combina parâmetros de associação, obtidos via contribuição de grupos, com equação de estado cúbica (GCA-EOS) [ESPINOSA e colaboradores, 2002; FERREIRA e colaboradores, 2005]. Os resultados da predição foram considerados satisfatórios para a mistura quaternária metil oleato+metanol+glicerina+propano, apesar de terem usado apenas o metil oleato para representar o óleo de soja.

De modo similar, VALLE e colaboradores (2008), usaram o modelo GCA-EOS para calcular o envelope de fases do sistema reacional ao final da reação de transesterificação do óleo de nabo forrageiro com etanol supercrítico etil oleato+etanol+glicerina. Neste caso, o etil oleato foi usado para representar a mistura de ésteres etílicos derivados do óleo de nabo forrageiro.

LI e LI (2008) criaram um novo método para correlacionar e estimar a solubilidade de ácidos graxos, álcoois, ésteres, e triglicerídeos em CO₂ supercrítico com base na idéia dos índices de conectividade molecular em combinação com a equação de Chrastil cujos parâmetros foram expressos como funções lineares dos índices de conectividade molecular dos solutos. O método é preditivo e estima a solubilidade de um componente cuja estrutura molecular é semelhante à de um outro com solubilidade conhecida.

LIU e colaboradores (2008) mediram dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários biodiesel de soja+etanol+glicerina e biodiesel de soja+etanol+óleo de soja com temperatura variando entre 27 e 70°C, mas não usaram qualquer modelo termodinâmico para correlacionar os dados obtidos. Estes dados foram modelados nesta tese.

LANZA (2008) mediu o equilíbrio líquido-líquido e elaborou os diagramas de equilíbrio para sistemas contendo biodiesel de soja+etanol+glicerina e etanol+óleo de soja+biodiesel de soja com temperaturas variando entre 25 e 40°C, em pressão ambiente, e correlacionou as composições obtidas com o modelo de coeficiente de atividade NRTL. Todos os sistemas apresentaram desvios na correlação inferiores a 1,5% os quais foram considerados satisfatórios.

SHIMOYAMA e colaboradores (2008) utilizaram a equação de estado SRK com regra de mistura de Wong-Sandler (WS) baseada na teoria Conductor-like Screening Model (COSMO) para prever os equilíbrios líquido-vapor das misturas de álcoois supercríticos+ésteres de ácidos graxos superiores. As misturas binárias metanol+metil laurato, +metil miristato, etanol+etil laurato, +etil miristato foram modelados no intervalo de temperatura de 220 a 270°C que contém as temperaturas críticas dos dois álcoois. As energias livres de Gibbs para a regra de mistura foram determinadas a partir do modelo COSMO-Segment Activity Coefficient (COSMO-SAC). Os parâmetros universais do modelo COSMO-SAC foram ajustados aos dados de equilíbrio para os sistemas álcool+acetato de alquila a baixa pressão. Os resultados da modelagem foram considerados satisfatórios e superiores àqueles obtidos com o modelo SRK/WS/UNIFAC.

SHIMOYAMA e colaboradores (2008) mediram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários formados por etanol e ésteres etílicos derivados de triglicerídeos (etil laureato e etil miristato) em condições próximas à vizinhança do ponto crítico do etanol, em alta pressão, nas isothermas 220, 250, 270 e 290°C e correlacionaram os dados com a equação de Peng-Robinson usando as regras de mistura quadrática e Wong-Sandler. Com a regra de mistura quadrática foram obtidos desvios médios absolutos em frações molares das fases líquida e vapor de 0,012 e 0,010, respectivamente. No caso da regra de mistura de Wong-Sandler foram encontrados desvios de 0,005 e 0,036, respectivamente.

No intuito de analisar o comportamento das fases na etanolise de óleos vegetais usando CO₂ supercrítico como solvente, HERNÁNDEZ e colaboradores (2008) mediram o equilíbrio de fases do sistema pseudoternário óleo de girassol+etanol+CO₂ em duas condições: 313,15 K e 130 bar; 333,15 °C e 200 bar. Dependendo da composição de cada componente, três tipos de fases foram observadas visualmente

correspondendo aos equilíbrios líquido-líquido, líquido-fluido supercrítico e uma fase homogênea. As linhas de amarração experimentais foram determinadas para os equilíbrios líquido-líquido no intervalo de baixa concentração de CO₂ e líquido-fluido supercrítico no caso de moderada a alta concentração de CO₂. Trata-se do único conjunto de dados envolvendo os equilíbrios líquido-líquido e líquido-fluido supercrítico disponível na literatura aberta. Os desvios em fração mássica foram estimados como sendo inferiores a 1%.

Os autores do artigo modelaram o sistema com a abordagem contribuição de grupos combinada com equação de estado (GC-EOS) proposta por SKJOLD-JORGENSEN (1984) e reportaram representação satisfatória das linhas de amarração, mas constataram que o modelo subestimou a concentração de óleo de girassol na fase rica em etanol (fase leve). No equilíbrio líquido-fluido supercrítico obtiveram desvios relativos médios de 20,41%, 9,84% e 10,14% para, CO₂, etanol e óleo, respectivamente, na fase líquida (pesada) e 3,44%, 18,01%, and 30,62% para estes mesmos componentes na fase leve. Com respeito ao equilíbrio líquido-líquido, os desvios reportados foram: 10,15%, 13,77% e 4,09% para, respectivamente, CO₂, etanol e óleo na fase pesada e 18,03%, 7,36% e 45,90% na fase leve.

Os desvios foram atribuídos principalmente aos parâmetros do modelo de contribuição de grupos, que foram retirados da literatura ou estimados a partir de dados experimentais, e aos parâmetros de interação binária. Os autores enfatizaram que um conjunto mais extenso de dados da mistura binária etanol+óleo de soja é requerido para ajustar tais parâmetros.

CISMONDI e colaboradores (2009) modelaram o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários CO₂+triglicerídeos em altas pressões no intervalo 25-120°C com o modelo GC-EOS. Este artigo é interessante, pois contém dados experimentais do binário CO₂+tripalmitina a 70, 80 e 90°C, retirados de MÜNÜKLÜ e colaboradores (2006). Os resultados da modelagem foram considerados satisfatórios.

SHIMOYAMA e colaboradores (2009) mediram o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário etanol+glicerina, a alta pressões, nas isothermas 220, 250, 270 e 290°C e modelaram os dados com a equação de estado PRSV (Peng-Robinson Stryjek-Vera) com regra de mistura quadrática e com a equação de estado de Peng-Robinson com

parâmetros ASOG (PRASOG). Com relação à composição da fase líquida, os resultados da modelagem com regra de mistura quadrática foram melhores do que aqueles encontrados com PRASOG. O desvios médios foram 0,0213 e 0,0569, respectivamente. Porém, o desempenho do modelo PRASOG foi melhor na fase vapor com desvio médio de 0,0131 enquanto que 0,0182 foi obtido com PRSV.

PERDOMO e GIL-VILLEGAS (2010) utilizaram a termodinâmica molecular para modelar o equilíbrio de fases, de substâncias puras, de ésteres metílicos presentes no biodiesel tais como: metil oleato, metil palmitato e metil linolenato. Neste caso, as moléculas são representadas por cadeias de segmentos esféricos que podem ser associados devido à presença de sites de interação de curto alcance. É importante enfatizar que este foi o único trabalho encontrado envolvendo o éster linolenato. Não há dados de propriedades físicas de componente puro ou de misturas com este componente disponíveis na literatura aberta.

No que se refere ao sistema CO₂+etanol, há vários trabalhos, antigos e também recentes, disponíveis na literatura aberta. Os dados experimentais são geralmente do tipo P - x - y ou P - x , em temperaturas variadas. Os trabalhos de CHANG e colaboradores (1997), WU e colaboradores (2006), SECUIANU e colaboradores (2008), KATO e colaboradores (2009) e TOCHIGI e colaboradores (2010), por exemplo, listam dados de equilíbrio em um número considerável de isothermas o que possibilita a avaliação do desempenho das equações de estado de interesse nesta tese. O mais importante é a possibilidade de obtermos informações sobre o comportamento dos parâmetros de interação binária com a temperatura e fazermos possíveis extrapolações para usar nos cálculos dos processos de reação e separação via simulador. Embora não seja comum encontrarmos na literatura estudos de dependência dos parâmetros de interação binária com a temperatura, nesta tese foi realizado um estudo de variação dos parâmetros com a temperatura para algumas misturas cujos dados experimentais estão disponíveis em temperaturas diferentes.

Não foram encontrados dados de equilíbrio para a mistura CO₂+etanol a 45°C que é de particular interesse para os processos envolvendo etanólise enzimática na presença de CO₂ supercrítico. Esta tese inclui a modelagem dos dados experimentais P - x medidos, nesta temperatura usando os métodos visual e acústico simultaneamente, por NASCIMENTO (2010).

3.7. Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

A maioria dos trabalhos revisados está relacionada à síntese do biodiesel metílico, haja vista a utilização majoritária deste álcool para este fim. Eles foram incluídos na revisão porque há muitas informações importantes que podem servir de fundamentação para a síntese do biodiesel etílico que é o objetivo deste estudo.

Com base na revisão mostrada acima, ficou evidente a necessidade de um conhecimento mais profundo da cinética da reação e do comportamento das fases, sobretudo da localização das regiões de equilíbrios líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, assim como pressão e temperatura críticas, já que variam no decorrer da reação.

Há uma grande dificuldade em encontrar as propriedades físicas dos componentes puros mais incomuns nos bancos de dados dos simuladores. O mesmo se aplica aos parâmetros de interação binária e sua dependência da temperatura, requeridos para a modelagem das misturas multicomponentes. Em alguns casos, tais parâmetros são considerados nulos o que pode levar a resultados espúrios. No caso dos componentes envolvidos na síntese do biodiesel, é comum considerar os óleos vegetais e ésteres correspondentes como pseudocomponentes, mas alguns trabalhos usam um triglicerídeo e um éster correspondente conhecidos para representar o óleo vegetal e o biodiesel, respectivamente. Desta forma, é quase sempre necessário fazer uso dos métodos de predição de propriedades físicas dos componentes puros, geralmente via contribuição de grupos, e predição de dados de equilíbrio.

Com relação aos trabalhos com modelagem termodinâmica, merece destaque a ausência da glicerina nas misturas investigadas, bem como o uso de abordagens que não levam em consideração a alta complexidade das misturas envolvidas no processamento do biodiesel.

Estudos de avaliação econômica de rota enzimática com CO₂ supercrítico incluindo a etapa de purificação do biodiesel e glicerina formam outra lacuna a ser preenchida em trabalhos futuros. Comparando com a tecnologia convencional, há carência de avaliações mais detalhadas sobre aspectos econômicos, consumo de energia e impacto ambiental da produção de biodiesel com tecnologia supercrítica. Há muitos estudos onde foram utilizados simuladores comerciais diversos (ex. AspenPlus®, Hysys, etc)

visando obter a simulação do processo de produção de biodiesel e, a partir dos resultados, estimar os custos de investimento fixo e elaborar estudos de avaliação econômica.

A Tabela 3.7.1 lista uma compilação de trabalhos existentes na literatura diretamente relacionados com as rotas de produção de biodiesel de interesse nesta tese. As rotas identificadas com o rótulo “*Inexistente*”, são lacunas que serão preenchidas nesta tese.

Tabela 3.7.1. Produção de biodiesel etílico a partir de óleo de soja em meio supercrítico

Método	Estudos disponíveis na literatura aberta
Etanol supercrítico (batelada)	Inexistente
Enzima (Novozym® 435) + CO ₂ (batelada)	Inexistente
Etanol supercrítico (contínuo)	Conversão 77,5% a 350°C e 200 bar, 40:1 VIEITEZ e colaboradores (2007) Conversão 80% a 350°C e 200 bar, 40:1 SILVA e colaboradores (2007)
CO ₂ + etanol (batelada)	Inexistente

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais (reagentes e outras substâncias utilizadas), a descrição dos equipamentos e os procedimentos utilizados para conduzir as reações de transesterificação etílica de óleo de soja, em batelada, em meio supercrítico com e sem enzima.

4.1. Especificação dos reagentes e outras substâncias utilizadas

Síntese do biodiesel

Nas reações de transesterificação foram utilizados os reagentes óleo de soja comestível refinado (Marca Liza), sem nenhum tratamento prévio, e etanol P.A. ACS (Marca Vetec, fornecido pela Vetec Química Fina Ltda) com 99,9% mínimo de pureza.

CO₂ grau super seco, Marca Linde, fornecido pela Linde Gás Ltda, com 99,9% de pureza, foi utilizado como meio supercrítico para as reações envolvendo enzima.

CO₂ grau P.A., Marca Linde, fornecido pela Linde Gás Ltda, com 99,99% de pureza, foi utilizado como meio supercrítico para as reações não enzimáticas em que o CO₂ foi empregado como cossolvente.

A enzima lipase de *Candida antarctica* expressa em *Aspergillus niger* recombinante imobilizada em resina acrílica (Marca Novozym® 435), adquirida da Sigma-Aldrich, foi usada como catalisador.

Éter de petróleo P.A. (Marca Vetec) (30-60°C) e acetona P.A. ACS (Marca Vetec), 99,5% mínimo de pureza, foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda e utilizados como solventes para a lavagem da enzima após filtração a vácuo para separar a enzima da mistura retirada do reator.

Outras substâncias incluindo padrões analíticos, gás de arraste, etc, foram requeridas de acordo com os métodos analíticos utilizados listados a seguir.

Determinação do índice de acidez do óleo de soja

Solução de éter etílico-etanol (2:1) neutra, solução de fenolftaleína 1% e solução de hidróxido de sódio 0,01 M.

Determinação da atividade lipásica

Ácido cítrico P.A, goma arábica, hidróxido de sódio P.A, biftalato de potássio P.A, fosfato ácido de sódio, fosfato ácido de sódio, acetona P.A e etanol P.A 95%, foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. Azeite de oliva comercial (Marca Borges).

Determinação da concentração de glicerina nas amostras coletadas do reator

O kit de determinação de glicerina livre através de análise enzimática quantitativa de glicerina em serum ou plasma a 540 nm requer um reagente para glicerina livre fornecido pela Sigma-Aldrich e uma solução padrão de glicerina.

O reagente para glicerina tem a seguinte composição: trifosfato de adenosina (ATP) (0,75 mM), sal de magnésio (3,75 mM), 4-aminoantipirina (0,188 mM), sal de sódio de *N*-etil-*N*-(3-sulfopropil) *m*-anisidina (2,11 mM), glicerina kinase (microbial) (1250 unidades/L), glicerina fosfato oxidase (microbial) (2500 unidades/L), peroxidase (2500 unidades/L), solução tampão pH 7,0±0,1, sódio azida (0,05%), além de aditivos estabilizadores não reativos.

A solução padrão de glicerina tem concentração de 0,26 mg de glicerina por mL de solução o que equivale à concentração de trioleína de 2,5 mg.mL⁻¹.

4.2. Aparato Experimental

O aparato experimental utilizado neste trabalho foi totalmente montado em um dos laboratórios onde são realizadas as atividades de Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ) sob a supervisão do Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. O laboratório está situado nas dependências da Escola de Química da UFRJ, LADEQ, Sala 205.

O aparato contempla um reator de batelada para operar em condições supercríticas provido de um sistema de controle automático e outros equipamentos auxiliares. Na montagem dos equipamentos foram utilizados materiais adquiridos no mercado nacional (válvulas, conexões, tubulações, itens de instrumentação) e internacional (reator, sistema de controle e bomba de CO₂).

Foi utilizado um reator Marca Büchiglasuster, modelo limbo li2, de aço inox (CrNiMoTi) com capacidade de 100mL, sem abertura inferior. A temperatura máxima admissível é 350°C e a pressão 350 bar. O reator é equipado com os seguintes itens: agitador magnético com velocidade ajustável de 100-3000 rpm, aquecedor elétrico com serpentina integrada para resfriamento (2000 Watt), manômetro 0-400 bar, transdutor de pressão 0-400 bar e disco de ruptura (350 bar). O aquecedor elétrico e a serpentina para resfriamento constituem a camisa do reator cujo isolamento térmico também serve como proteção pessoal.

O sistema de controle da temperatura do reator, fornecido pela Büchiglasuster, modelo btc, contempla um controlador de temperatura do tipo Proporcional-Integral-Derivativo (PID) cascata programável. É provido de dois painéis de controle: um superior e outro inferior onde são indicadas as variáveis: temperatura da camisa e temperatura do reator (superior) e pressão e rotação do agitador magnético (inferior). As temperaturas indicadas têm precisão de $\pm 0,01^\circ\text{C}$, a pressão de $\pm 0,1$ bar e a rotação de ± 1 rpm.

O sistema de resfriamento do reator é constituído de um banho ultratermostático, Marca QUIMIS® que usa uma solução diluída de etanol em água. Contempla ainda uma bomba portátil, Marca Wilo, modelo PB-088JA, para permitir a circulação forçada do fluido de resfriamento, conexões metálicas e tubulações de silicone. O sistema é interligado ao controle de temperatura do reator durante todo o período de batelada. A temperatura mínima da solução refrigerante pode atingir -5°C . A bomba portátil só é ligada para prover o resfriamento quando o reator opera em temperaturas elevadas ($>100^\circ\text{C}$).

Na tomada do medidor de pressão foi instalado um filtro, Marca SWAGELOK, para evitar a passagem de enzima para os internos do transdutor de pressão.

Na tubulação de silicone que alimenta a serpentina existente na camisa do reator há uma válvula solenóide, Marca Jefferson, modelo 2026BA222. Acionada pelo sistema de controle, ela abre ou fecha promovendo o fluxo do fluido de refrigeração.

Para os experimentos com mistura supercrítica etanol+CO₂ foi utilizada uma bomba seringa, Marca ISCO, modelo 260D, série D, para injeção de uma quantidade previamente especificada de CO₂. Esta bomba opera em modo de fluxo constante (0,01 a 107 mL.min⁻¹) ou pressão constante (0 a 517,1 bar). Um banho ultratermostático, Marca Nova Ética, provê o resfriamento para a camisa da bomba seringa acondicionando maior quantidade de gás. Um conjunto de válvulas e acessórios é utilizado para promover um fluxo controlado de CO₂ líquido do cilindro onde está armazenado até a bomba e controlar a pressão e a despressurização do sistema.

Um cilindro de CO₂ liquefeito equipado com um conjunto de válvulas e acessórios fornece o CO₂ supercrítico para a reação enzimática.

Outros equipamentos incluem: vidraria em geral, balança analítica, Marca Adventurer™ Ohaus, com precisão de ±0,0001 g e bomba de vácuo, Marca Marte, que foi usada para separar a enzima imobilizada da mistura pós-reação.

A Figura 4.2.1 apresenta uma vista geral da unidade experimental para o estudo da produção de biodiesel etílico de soja, em batelada, utilizando alta pressão e temperatura. Em primeiro plano vê-se o reator isolado termicamente e os acessórios (cabos e conexões, agitador magnético e transdutor de pressão). O sistema de controle automático, com dois painéis, pode ser visto do lado direito da foto. Ao fundo e à esquerda da foto encontram-se o banho termostático e as tubulações de silicone que interligam o reator ao sistema de resfriamento. A tubulação de alimentação contém a bomba portátil. A linha de tomada do transdutor de pressão é provida de um filtro para evitar passagem de materiais sólidos tais como enzima imobilizada.

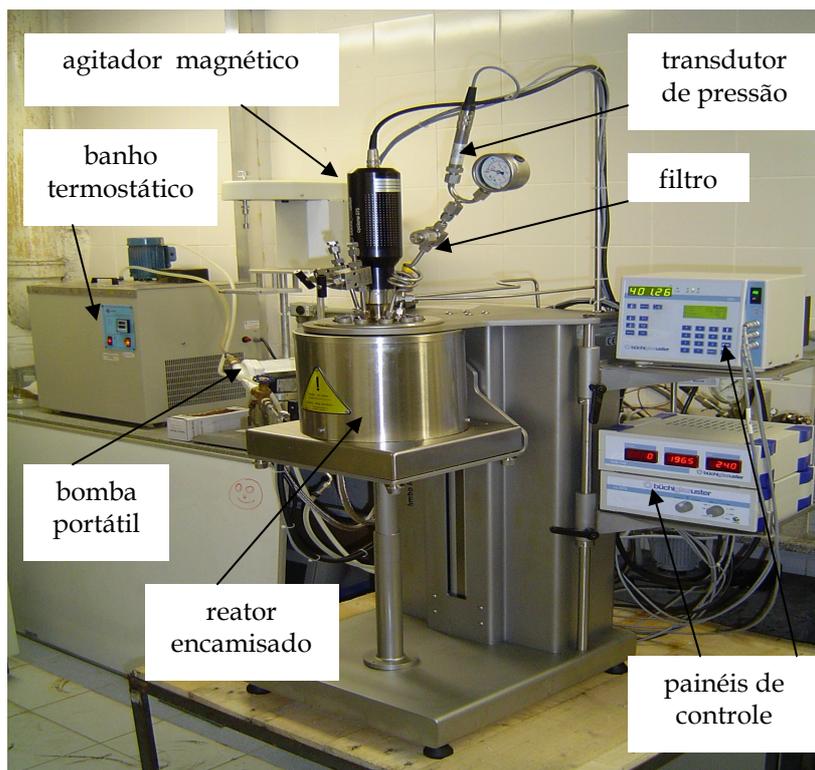


Figura 4.2.1. Aparato experimental para reação de transesterificação etílica de óleo de soja em meio supercrítico.

Uma vista frontal do reator com a camisa removida é mostrada na Figura 4.2.2 onde podem ser observadas as válvulas de coleta de amostra e de remoção de gases, os parafusos da tampa e partes do agitador magnético e da conexão do transdutor de pressão. Ao fundo e à esquerda encontra-se o cilindro de CO₂.

Já a Figura 4.2.3 mostra detalhes do reator aberto em cuja tampa estão conectados a tomada do termopar, a tomada para retirada de amostra, o elemento rotativo do agitador e o disco de ruptura.

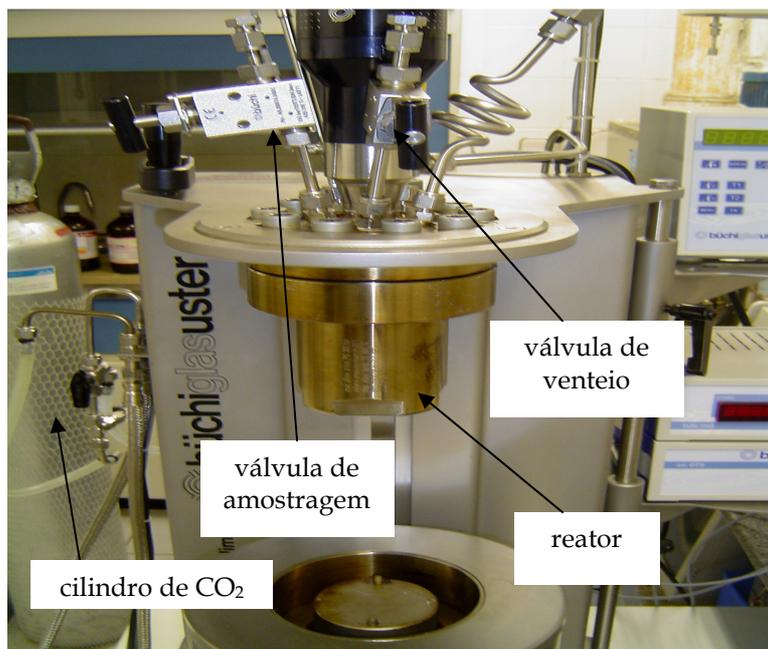


Figura 4.2.2. Vista frontal do reator fechado, mas sem o isolamento térmico.

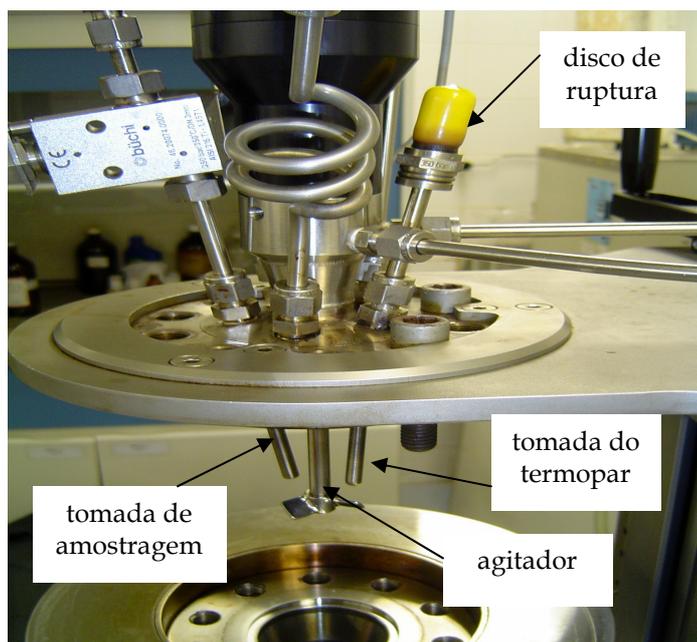


Figura 4.2.3. Vista do reator aberto, mostrando a tomada do termopar, a tomada de retirada de amostra, o agitador e o disco de ruptura.

4.3. Procedimento experimental

Os experimentos foram utilizados para a obtenção de dados de conversão versus tempo da reação de transesterificação etílica do óleo de soja nos seguintes casos:

a) na presença de CO₂ supercrítico usando lipase imobilizada Novozym® 435 a 45°C, pressão superior a 73 bar e razão molar etanol:óleo igual a 5;

c) com etanol supercrítico em temperatura dentro do limite 280-290°C, pressão superior a 64 bar e razão molar etanol:óleo igual a 40;

d) com mistura etanol+CO₂ em temperatura dentro do limite 230-240°C, pressão superior a 74 bar, razão molar etanol:óleo igual a 25 e razão mássica CO₂:etanol igual a 0,22.

Não foi utilizado um planejamento experimental específico, pois a influência das variáveis temperatura, pressão, razão molar álcool:óleo, tempo de reação e razão mássica enzima:óleo já foi largamente reportada em trabalhos disponíveis na literatura.

Com relação à temperatura, a grande maioria dos estudos que investigaram a produção de biodiesel metílico ou etílico não catalítico em meio supercrítico usaram temperatura variando no intervalo 250-350°C (por exemplo, MADRAS e colaboradores, 2004; VARMA e MADRAS, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004a,b; KUSDIANA e SAKA, 2001; HEGEL e colaboradores, 2007; SILVA e colaboradores, 2007, dentre outros) e observaram conversões elevadas no caso de reações não enzimáticas. O presente estudo optou pelo uso de uma temperatura neste intervalo, no caso 280°C. Vale à pena ressaltar que não há trabalhos anteriores, disponíveis na literatura aberta, com óleo de soja e etanol em reatores de batelada.

No tocante à pressão, muitos trabalhos da literatura têm mencionado pressão fixa de 200 bar, principalmente aqueles que utilizaram processos contínuos em reatores tubulares. Neste trabalho em que foi utilizado um reator batelada, a pressão de trabalho é ditada pela temperatura e neste caso optou-se por operar em condições que resultem em pressão acima de 73 bar que supera a pressão crítica do CO₂ e também do etanol.

Para avaliar experimentalmente a evolução da conversão da reação enzimática do óleo de soja com etanol na presença de CO₂ com o tempo foram realizados experimentos em triplicatas com bateladas de 1, 2, 3, 5 e 6 horas. A composição do óleo de soja comercial, mostrada na Tabela 4.3.1, não difere substancialmente daquela do óleo de girassol, que foi a matéria-prima usada por MADRAS e colaboradores (2004) em seus estudos sobre a transesterificação etílica em meio supercrítico com e sem enzima. Por isso, as condições de reação utilizadas neste trabalho foram as mesmas usadas para os experimentos com o óleo de girassol (45°C, razão molar etanol:óleo igual a 5 e razão mássica enzima:óleo 0,3:1), excetuando-se a razão mássica Novozym® 435:óleo. MADRAS e colaboradores (2004) avaliaram a influência da razão mássica enzima imobilizada:óleo e observaram que o aumento desta razão afeta positivamente a conversão de óleo e o valor ótimo nas condições do experimento foi reportado com sendo 30%. Nesta tese optou-se por usar 0,1:1 ao invés 0,3:1 para economizar enzima, uma vez que há perdas no processo e, além disso, há riscos de desativação da mesma. O volume total de reagentes adicionado ao reator foi de aproximadamente 50 mL (50% do volume total disponível) por razões de segurança, economia de enzima, para compensar a perda de produto na recuperação da enzima e também para obter um volume final de amostra que permitisse flexibilidade em termos de tipos de análises.

Tabela 4.3.1. Composição média dos óleos vegetais

Triglicerídeo	Óleo de girassol	Óleo de soja
	% massa	% massa
trioleína	25,00	23,60
trilinoleína	64,00	54,70
tripalmitina	7,00	11,30
tristearina	4,00	3,50
trilinolenina	-	6,90

Para a reação do óleo de soja com etanol supercrítico sem enzima foram realizados experimentos em triplicatas com bateladas de 10, 20, 30 e 40 minutos a 280°C, pressão superior a 64 bar e razão molar etanol:óleo igual a 40:1. Esta razão molar tem sido tipicamente utilizada nos trabalhos da literatura já mencionados. É importante ressaltar que SAKA e KUSDIANA (2001) e DERMIBAŞ (2002) avaliaram a influência desta variável operacional na transesterificação de óleos vegetais e observaram que a conversão aumenta e atinge um valor máximo em torno de 40:1.

A influência do CO₂ como cossolvente tem sido investigada para a produção de biodiesel com álcoois supercríticos em batelada conforme foi evidenciado por HAN e colaboradores (2005), CAO e colaboradores (2005) e HEGEL e colaboradores (2007) com razão molar de CO₂:álcool variando de 0 a 20%. O trabalho de PÖHLER e KIRAN (1997), que reportaram valores de pressão e temperaturas críticas de misturas binárias CO₂+etanol em função da fração mássica desta mistura binária, serviu de base para a determinação da condição de temperatura, pressão e razão mássica escolhida para os experimentos envolvendo a reação não enzimática do óleo de soja com a mistura supercrítica etanol+CO₂: ± 212°C, 105 bar e razão CO₂:etanol igual a 0,22 em base mássica. Optou-se por usar razão molar etanol:óleo igual a 25 para avaliar conversão em condições mais brandas de temperatura e razão molar álcool:óleo. O objetivo destes experimentos foi comparar os resultados da conversão após 30 minutos de batelada nestas condições com aquela obtida com etanol supercrítico a 280°C e pressão superior a 74 bar e razão molar etanol:óleo igual a 25:1. Neste caso, o experimento foi feito em triplicata considerando-se apenas o tempo de 30 minutos.

O procedimento utilizado para a determinação das rampas de aquecimento do reator foi testado previamente com base na sintonia do controle PID. O manual de operação do sistema de controle, fornecido pelo fabricante do reator, fornece apenas um valor recomendado para cada parâmetro ajustável de controle: ganho proporcional (x_p), constante de tempo integral (t_n) e constante de tempo derivativo (t_v). Como os valores recomendados não se mostraram adequados ao sistema em questão, os parâmetros utilizados neste trabalho foram obtidos por tentativas e erros após vários testes com água e misturas dos reagentes em proporções representativas das razões molares etanol:óleo de soja reais nas condições de temperatura e pressão desejáveis, mas obedecendo aos limites superiores de temperatura e pressão do reator que são 350°C e 350 bar, respectivamente.

No caso de reatores em batelada, a pressão depende basicamente da temperatura, mas o volume do reator ocupado pela mistura líquida após o carregamento tem influência na pressão a ser atingida na temperatura desejada. Alguns autores, tais como HEGEL e colaboradores (2007), variaram a densidade global, definida como a razão entre a massa de líquido e o volume do reator, em seus experimentos e observaram a influência desta variável na pressão do reator e, por consequência, na manutenção da

homogeneidade da mistura reacional ao longo do período de reação. No presente trabalho optou-se por carregar o reator visando obter densidade global em torno de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

O sistema de controle de temperatura contém duas opções: controlar a temperatura da camisa (T-J), estabelecendo o *set point* com um valor de temperatura da camisa, ou do reator (T-R), estabelecendo o *set point* com a temperatura do reator. A temperatura máxima que pode ser usada como *set point* no sistema de controle via temperatura da camisa é 350°C .

4.3.1. Procedimento experimental para a reação enzimática na presença de CO_2 supercrítico

Nas reações em temperatura branda, como nas reações com enzima, o controle de aquecimento via temperatura do reator mostrou-se menos efetivo do que aquele via camisa do reator. Ao contrário do controle via temperatura do reator, a temperatura da mistura reacional atingia o valor desejado num tempo adequado (cerca de 30 minutos) sem oscilações significativas o que é importante para manter a atividade da enzima. Mediante estabilização da temperatura do reator no intervalo $44\text{-}46^{\circ}\text{C}$, iniciava-se a contagem do tempo de batelada. Observou-se uma diferença média de aproximadamente 9 a 10°C entre a temperatura do reator e da camisa quando a temperatura desejada era atingida em todas as corridas realizadas. Portanto, para as reações enzimáticas foi usado o controle de temperatura da camisa do reator. Pequenas modificações nos valores de *set point* ao longo da batelada mostraram-se eficazes em manter a temperatura da mistura reacional em $45 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. A cada 5 minutos os dados de temperatura e pressão eram registrados manualmente e a média aritmética destes valores nos períodos de reação considerados era calculada. Os valores médios de ganho proporcional, constante de tempo integral e constante de tempo derivativo utilizados foram 23, 145 s e 12 s, respectivamente.

A Figura 4.3.1.1 mostra a indicação primária de temperatura do reator e da camisa no painel de controle superior durante uma reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO_2 supercrítico (razão molar etanol:óleo 5:1, a 45°C e $86,5 \text{ bar}$,

razão mássica Novozym® 435:óleo 0,1). A indicação secundária de temperatura do reator e de pressão no painel de controle inferior para a mesma reação é mostrado na Figura 4.3.1.2.



Figura 4.3.1.1. Indicação da temperatura do reator (T-R) e da camisa (T-J) no painel controle com o *set point* definido na camisa (T-J).



Figura 4.3.1.2. Indicação de temperatura e pressão do reator no painel de controle com o *set point* definido na camisa (T-J).

O procedimento operacional em etapas é apresentado a seguir:

- Carregamento do reator com quantidades previamente medidas de óleo de soja, etanol e enzima imobilizada Novozym® 435. As quantidades obedeceram aos seguintes critérios/limites: volume total de líquido 50 mL, razão molar etanol:óleo igual a 5 e massa de enzima imobilizada correspondente a 10% da massa de óleo;

- Fechamento do reator;
- Injeção de CO₂ diretamente do cilindro pressurizado até a pressão do reator atingir aproximadamente 68 bar. A temperatura do reator atingia cerca de 24°C.
- Aquecimento do reator até a temperatura de 45°C estabelecendo inicialmente 60°C como sendo o *set point* de temperatura na camisa do reator (T-J). O controlador PID atuava no aquecedor e também na válvula solenóide que alimentava o fluido refrigerante na serpentina de modo que as temperaturas do reator e da camisa aumentavam de acordo com uma rampa de aquecimento. A Figura 4.3.1.3 mostra a rampa de aquecimento de uma reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO₂ supercrítico (batelada de 5 h, razão molar etanol:óleo 5:1 e razão mássica Novozym® 435:óleo 0,1). Observou-se uma diferença média de aproximadamente 9°C entre a temperatura do reator e da camisa quando a temperatura desejada era atingida em todas as corridas realizadas. A temperatura de 45°C foi alcançada aos 19 minutos e foi obtida uma estabilidade considerável por 5 horas conforme se observa na Figura 4.3.1.4. A curva de elevação da pressão do reator, apresentada na Figura 4.3.1.5, é consequência direta da temperatura;
- A agitação não foi utilizada para evitar deformação na enzima imobilizada;
- Parada do reator, após o tempo de batelada desejado, estabelecendo 10°C como *set point* da temperatura da camisa. O sistema de controle reduzia imediatamente o aquecimento e atuava abrindo a válvula solenóide que alimentava a solução refrigerante proveniente do banho termoestático. Em aproximadamente 3 minutos a temperatura caía para 40°C;
- Remoção da camisa do reator e imersão imediata do mesmo num banho de gelo até atingir a temperatura de aproximadamente 12°C com o objetivo de paralisar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem;
- Despressurização até a pressão ambiente por meio da abertura da válvula de retirada de gases do reator;
- Abertura do reator e remoção do conteúdo do mesmo. Pode haver perda de enzima nas paredes do reator e também pelas tomadas e conexões da linha do transdutor de pressão. Para remediar este problema foi instalado um filtro na tubulação que interliga o transdutor ao reator;

- Filtração a vácuo para remoção da enzima. Após filtração a mistura apresenta o aspecto mostrado na Figura 4.3.1.7.
- Lavagens sucessivas da enzima recuperada com acetona e éter de petróleo;
- Secagem da enzima em temperatura ambiente com posterior armazenamento num refrigerador;
- Os frascos contendo as amostras foram mantidos sob refrigeração.

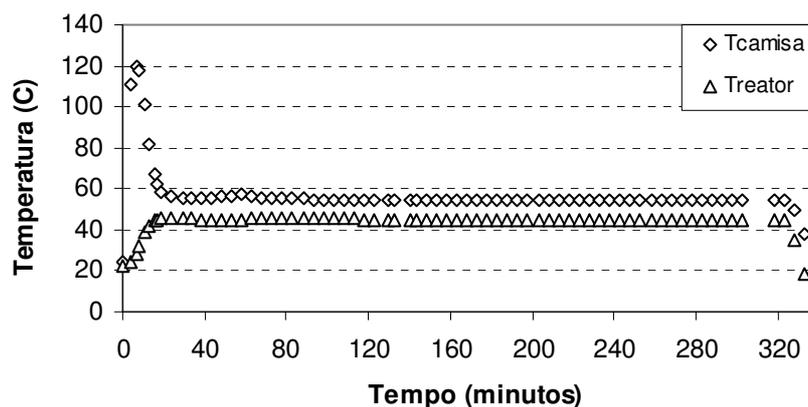


Figura 4.3.1.3. Rampa de aquecimento na reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO₂ supercrítico (razão molar etanol:óleo 5:1 e razão mássica Novozym® 435:óleo 0,1) em uma batelada de 5 h.

Apesar do reator conter uma válvula específica para amostragem, este dispositivo não foi utilizado para este fim. A heterogeneidade da mistura no reator despressurizado, após um período pré-fixado de reação, conforme ilustra a Figura 4.3.1.6, não permite que uma amostra representativa seja obtida via válvula de tomada de amostra. Portanto, a amostra decorrente de cada batelada foi obtida vertendo o conteúdo do reator num sistema de filtração a vácuo para a separação da enzima.

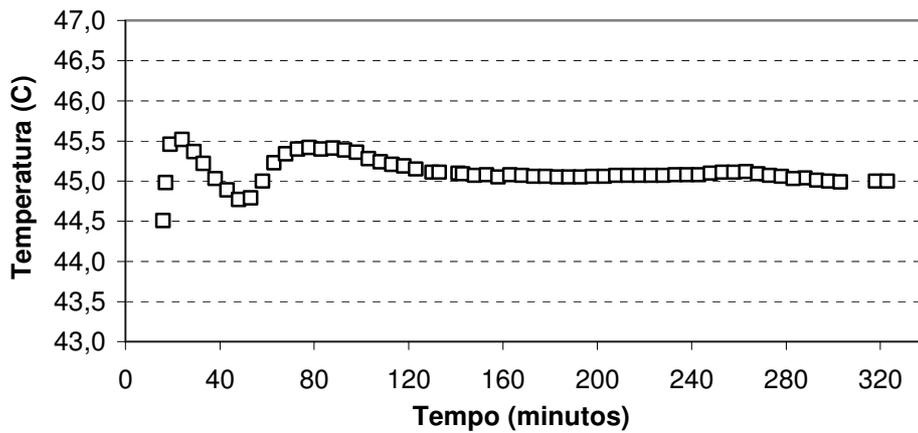


Figura 4.3.1.4. Perfil de temperatura do reator em torno da temperatura desejada (45°C) na reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO₂ supercrítico (razão molar etanol:óleo 5:1 e razão mássica Novozym® 435:óleo 0,1) em uma batelada de 5 h.

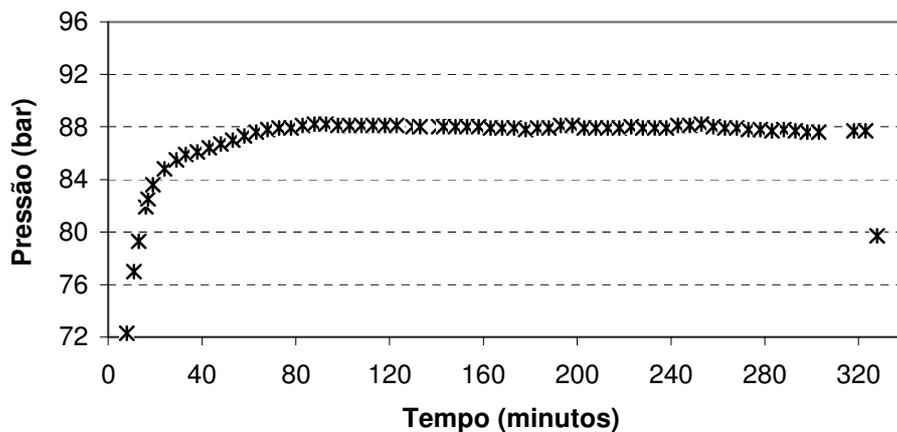


Figura 4.3.1.5. Curva de pressão em torno da temperatura desejada (45°C) na reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO₂ supercrítico (razão molar etanol:óleo 5:1 e razão mássica Novozym® 435:óleo 0,1) em uma batelada de 5 h.



Figura 4.3.1.6. Reator aberto após reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO₂ supercrítico a 45°C e 79,3 bar.

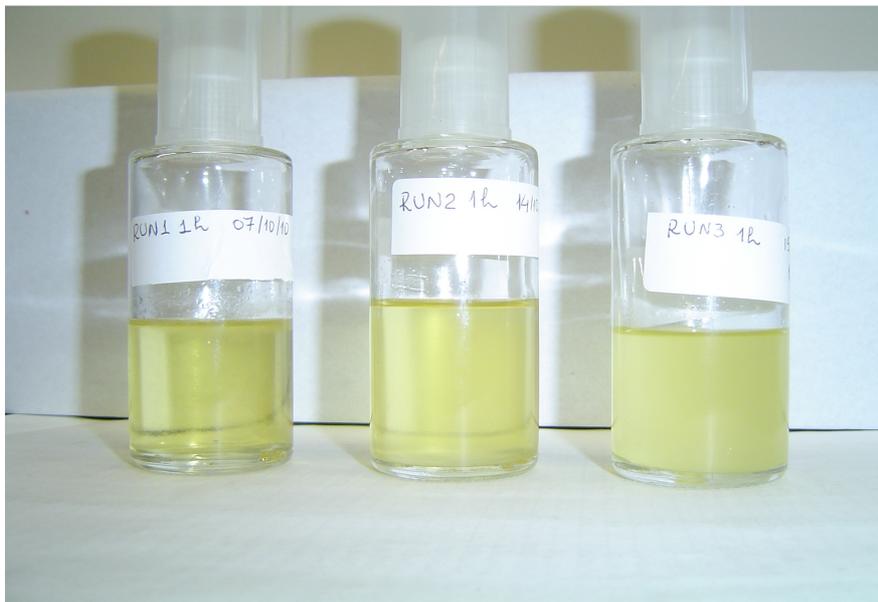


Figura 4.3.1.7. Amostras coletadas de triplicatas de reação enzimática de óleo de soja com etanol na presença de CO₂ supercrítico (razão molar etanol:óleo 5:1, 45,05°C e 79,2 bar, razão mássica Novozym® 435:óleo 0,1) após bateladas de 1 h.

4.3.2. Procedimento experimental para a reação com etanol supercrítico

Durante os testes operando o reator em temperaturas elevadas foi observada uma diferença média de aproximadamente 100-120°C entre a temperatura do reator e da camisa quando a temperatura desejada do reator era atingida em todas as corridas realizadas. No caso das reações com etanol supercrítico sem enzima, não é possível, com o modelo de reator utilizado, estabelecer o *set point* em temperaturas superiores a 250°C na camisa do reator, pois a máxima temperatura permissível do reator é 350°C. Assim, todos os testes foram feitos com o controle na temperatura do reator, estabelecendo o *set point* na temperatura da mistura reacional desejada.

O ajuste dos parâmetros de sintonia do controlador PID mostrou-se uma tarefa laboriosa. Atingir a temperatura desejada num tempo inferior a 60 minutos e evitar as oscilações é muito difícil. A maioria dos estudos da reação de transesterificação de óleos vegetais reportados pela literatura aberta [por exemplo, MADRAS e colaboradores, 2004, KUSDIANA e SAKA, 2004a,b; KUSDIANA e SAKA, 2001; VARMA e MADRAS, 2007] foram feitos com reatores batelada de pequenos volumes (cilindros de 7-15mL) que eram imersos em fornalhas cuja temperaturas eram mantidas contantes e reportadas como sendo as temperaturas das reações. Geralmente acima de 250°C, as temperaturas de reação eram reportadas como alcançadas instantaneamente e nada era mencionado sobre a dinâmica do sistema de controle. Raramente foram mencionados os tempos necessários para atingir a temperatura especificada. O mesmo se aplica ao resfriamento do reator. Se especificarmos, por exemplo 270°C, a temperatura da reação de transesterificação etílica num reator batelada, é óbvio que pode ocorrer reação a partir de 243°C e 64 bar (ponto crítico do etanol) e o tempo até atingir 270°C deve ser levado em conta quando se reporta a conversão da reação num tempo de batelada de 20 minutos, por exemplo. Se houver flutuações de temperatura até estabilização em torno do *set point* e o tempo de batelada for contabilizado a partir do momento em que a estabilização for atingida, os valores de conversão são, no mínimo, discutíveis. Logo, é imprescindível que o ajuste dos parâmetros do controlador forneça valores com os quais o máximo de estabilização de temperatura seja alcançado num período de tempo curto, pois sabe-se que a reação com álcoois supercríticos é rápida e os tempos de batelada geralmente utilizados para medir a conversão variam no intervalo 10-50 minutos.

A melhor estratégia de controle encontrada consiste em especificar a temperatura de 261°C estabelecendo este valor como *set point* no T-R do sistema de controle com parâmetros 5, 25 s e 10 s e acompanhar sua evolução até que a temperatura no reator atinja 200°C, o que leva cerca de 60 minutos. Mudando os parâmetros para 5, 100 s, e 12 s, uma temperatura de 20°C acima do *set point*, isto é 280°C, é alcançada em 30 minutos. Em média gasta-se um total de 85-90 minutos para que a temperatura desejada seja atingida. Foi observado que a temperatura do reator oscila de 278 a 285°C num período de aproximadamente 50 minutos. O sistema de controle estabiliza a temperatura em torno de 280°C numa de suas oscilações para atingir o *set point*. Registrando a temperatura e pressão do reator em cada dois minutos durante um período estável pode-se determinar a média aritmética e obter a pressão e a temperatura correspondente ao período de tempo investigado.

O procedimento operacional em etapas é apresentado a seguir:

- Carregamento do reator com quantidades previamente medidas de óleo de soja, e etanol. As quantidades obedeceram aos seguintes critérios/limites: volume total de líquido 60 mL, razão molar etanol:óleo 40:1 e densidade global de aproximadamente 0,50 g.cm⁻³. O volume total de reagentes adicionado ao reator foi de aproximadamente 60 mL (60% do volume total disponível) levando-se em conta economia de reagentes e também para prover um volume de amostra que permitisse flexibilidade em termos de tipos de análises do produto final;
- Fechamento do reator;
- Injeção de CO₂ diretamente do cilindro pressurizado até a pressão do reator atingir aproximadamente 1,5 bar para inertização do espaço disponível acima do nível de líquido. A temperatura do reator atinge cerca de 24°C;
- Aquecimento do reator até a temperatura de aproximadamente 280°C estabelecendo inicialmente 261°C como sendo o *set point* de temperatura do reator (T-R). O controlador PID atua no aquecedor e também na válvula solenóide que alimenta o fluido refrigerante na serpentina promovendo a elevação controlada de temperatura. A curva de aquecimento obtida para a reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1) em uma batelada de 30 minutos é mostrada na Figura 4.3.2.1 onde pode ser observada uma diferença de aproximadamente 100°C entre as temperaturas do reator e da camisa no período

correspondente à estabilização da temperatura do reator. A curva de elevação da pressão do reator, que é consequência direta da temperatura, é apresentada na Figura 4.3.2.2. Já as Figuras 4.3.2.3 e 4.3.2.4, exibem, respectivamente, as curvas de temperatura e pressão do reator no período de tempo correspondente à estabilização da temperatura nas vizinhanças do valor desejado (280°C) para a reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1) em uma batelada de 30 minutos. É importante ressaltar que este intervalo de tempo corresponde ao primeiro ciclo de oscilações até que a temperatura do reator seja estabilizada no valor do *set point*.

Circunstancialmente as variações de temperatura ao longo do período de 30 minutos não são significativas e um valor médio pode ser obtido no intervalo 278-284°C com valores de temperatura registrados a cada 2 minutos. Este valor médio representa a temperatura obtida para a batelada de 30 minutos. A pressão média é determinada de modo semelhante;

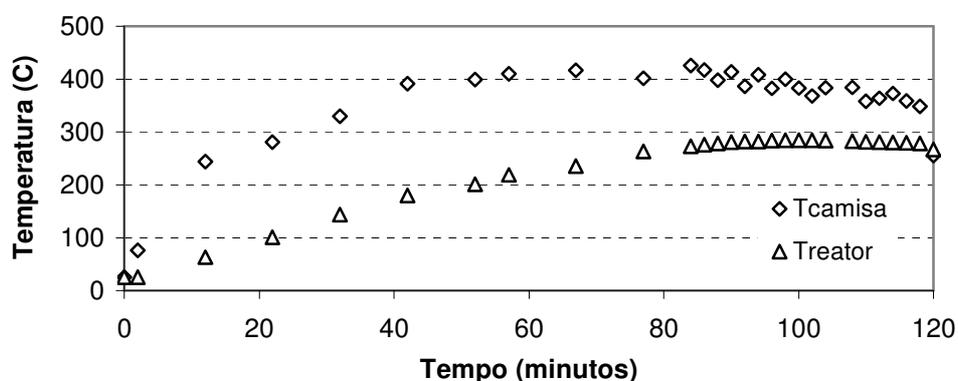


Figura 4.3.2.1. Rampa de aquecimento na reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1) em uma batelada de 30 minutos.

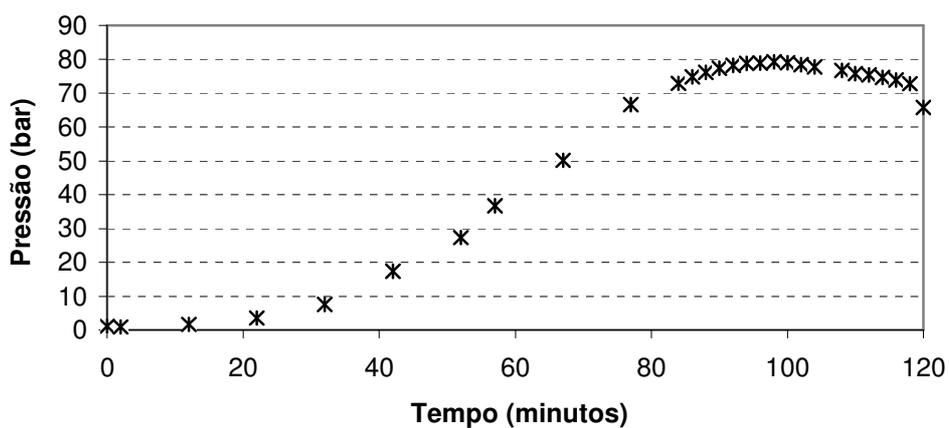


Figura 4.3.2.2. Perfil de pressão durante a reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1) em uma batelada de 30 minutos.

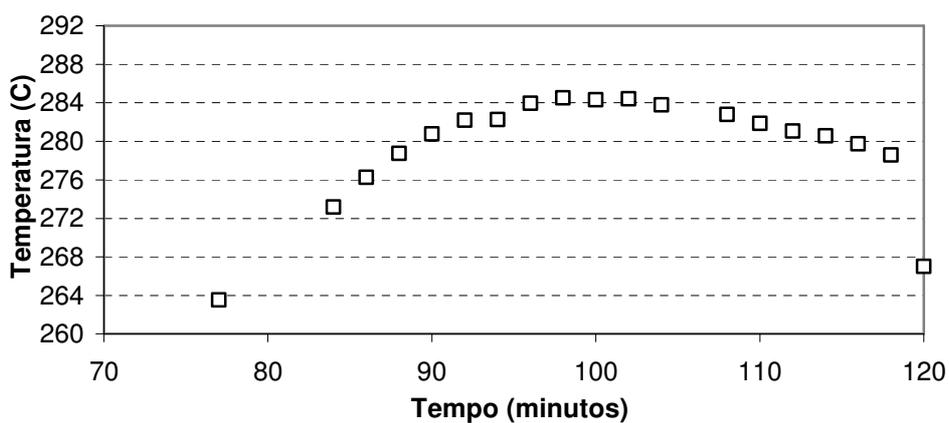


Figura 4.3.2.3. Curva de temperatura do reator no período de estabilização em torno do valor desejado (280°C) para a reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1) em uma batelada de 30 minutos.

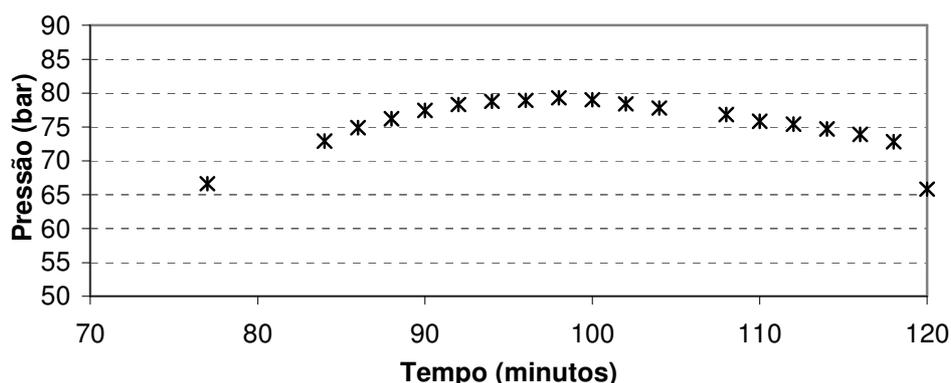


Figura 4.3.2.4. Curva de pressão do reator no período de estabilização em torno do valor desejado (280°C) na reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1) em uma batelada de 30 minutos.

Prosseguindo com o procedimento, vem:

- Agitação não foi utilizada. Com base em estudos em reatores batelada envolvendo a transição de fases durante o aquecimento de misturas metanol+óleo até a condição supercrítica desejada (por exemplo, GLIŠIĆ e SKALA, 2010; HEGEL e colaboradores, 2007), que não usaram agitação, evitou-se a agitação forçada para que a mesma não interferisse no equilíbrio de fases e, por consequência, no grau de conversão;
- Parada da batelada mudando o valor do *set point* para 10°C no reator (T-R). O sistema de controle atua na válvula solenóide que alimenta o fluido refrigerante na serpentina promovendo o resfriamento via banho termostático. Deve-se ligar a bomba portátil para forçar a recirculação e aumentar a remoção de calor;
- Remoção do isolamento e aplicação de banho de gelo no reator quando a temperatura atinge aproximadamente 60°C. O tempo de resfriamento até esta temperatura é cerca de 1 hora e meia;
- Despressurização do reator quando a temperatura do mesmo alcança cerca de 12-15°C e pressão 1,5 bar até a pressão ambiente por meio da abertura da válvula de retirada de gases;
- Abertura do reator;
- Remoção do conteúdo do mesmo sob filtração com papel de filtro. Após filtração a mistura apresenta o aspecto mostrado na Figura 4.3.2.5;
- Os frascos contendo as amostras foram mantidos sob refrigeração.

Similarmente ao procedimento adotado no caso da reação enzimática, a válvula de amostragem não foi utilizada para este fim. A depender do tempo de batelada e da condição da mistura reacional, observou-se que pode haver formação de duas fases líquidas no reator após o resfriamento e a despressurização, conforme ilustra a Figura 4.3.2.5.

Apesar da formação de duas fases só ter sido detectada após a drenagem da mistura reacional, não se pode garantir que uma amostra representativa seja obtida via válvula de tomada de amostra, mesmo que seja utilizado o sistema de agitação do reator. Para obter uma razoável padronização da quantidade de amostra entre os meios supercríticos utilizados (CO_2 , no caso da reação enzimática, e etanol) decidiu-se optar por não usar a válvula de amostragem e drenar o conteúdo do reator num sistema de filtração simples com papel de filtro e coletá-lo num frasco de coleta de amostra exibido na Figura 4.3.2.5.



Figura 4.3.2.5. Amostras coletadas de duas corridas do reator após 10 minutos de reação de óleo de soja com etanol supercrítico (razão molar etanol:óleo 40:1, a 280°C e 79 bar).

4.3.3. Procedimento experimental para a reação com mistura etanol+CO₂

Como não há trabalhos na literatura aberta que tratem da síntese de biodiesel etílico com mistura etanol+CO₂ em reatores batelada, foi necessário avaliar as condições supercríticas desta mistura para tentar empregá-la no reator levando-se em consideração os limites de temperatura e pressão do mesmo.

As avaliações, em forma de modelagem, de diversos trabalhos sobre o equilíbrio líquido-vapor desta mistura binária possibilitaram a obtenção de informações sobre alguns pontos críticos da mistura. Entretanto, devido à maioria dos dados de ELV disponíveis serem isotérmicos com temperaturas variando no intervalo 20-70°C, os pontos críticos calculados possuem temperaturas inferiores a 70°C e frações molares de CO₂ elevadas que não são condizentes com o propósito de usar o CO₂ apenas como cossolvente. PÖHLER e KIRAN (1997) reportaram graficamente dados de pontos críticos da mistura CO₂+etanol e a condição mais adequada ao reator utilizado nesta tese corresponde a 220-240°C, pressões superiores a 100 bar e 22% de CO₂, em massa, o que corresponde a uma fração mássica de CO₂ na mistura reacional de aproximadamente 15%.

De acordo com a Figura 4.3.3.1, os demais pontos reportados levam a frações molares de CO₂ superiores a 30%, em massa, na mistura CO₂+etanol. Levando-se em conta o volume útil do reator (\pm 90 mL) e a razão molar etanol:óleo a ser utilizada, perde-se a flexibilidade para obter as pressões desejadas. Considerando-se a composição, indicada na Figura 4.3.3.1 pelo ponto P, a temperatura e pressão críticas da mistura são aproximadamente 212°C e 105 bar, respectivamente. Partindo-se da composição de 22% em massa de CO₂ numa mistura binária com etanol, operando-se o reator em temperatura acima de 212°C e pressão superior a 105 bar pode-se garantir uma condição crítica para a mistura.

Após os testes realizados com o controle na temperatura do reator, estabelecendo o *set point* na temperatura da mistura reacional desejada, a melhor estratégia de controle encontrada consiste em especificar a temperatura de 220°C estabelecendo este valor como *set point* no T-R do sistema de controle com parâmetros do controlador 5, 25 s e 10 s e acompanhar sua evolução até que a temperatura no reator atinja 230-250°C.

Em média gastou-se um total de aproximadamente 80 minutos para que a temperatura desejada fosse alcançada.

Foi observado que a temperatura do reator oscilou de 222 a 246°C num período de aproximadamente 40 minutos. Registrando a temperatura e pressão do reator em cada dois minutos durante um período estável pode-se determinar a média aritmética e obter a pressão e a temperatura correspondentes ao período de tempo investigado.

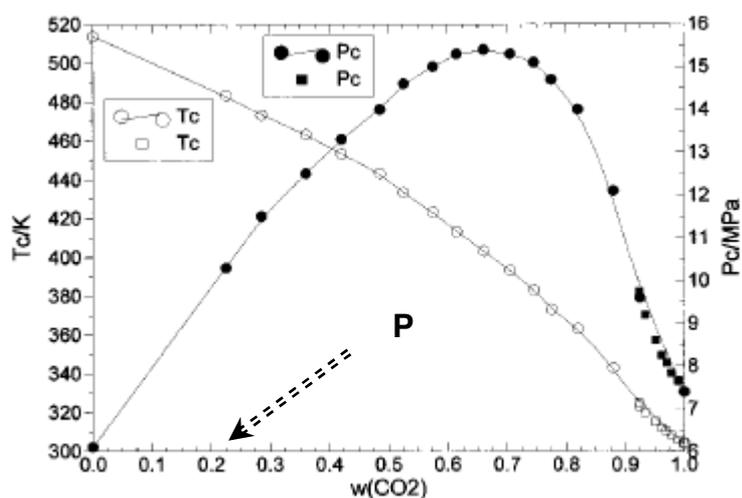


Figura 4.3.3.1. Temperatura e pressão críticas da mistura $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$. Dados de GURDIAL e colaboradores (1993) (quadrados) e ZIEGLER e colaboradores (1995) (círculos). Composições correspondentes aos dados de P_c e T_c de ZIEGLER e colaboradores (1995) foram calculadas a partir de previsões para temperaturas e pressões críticas destas misturas. Adaptado a partir de PÖHLER e KIRAN (1997).

As Figuras 4.3.3.2 e 4.3.3.3 mostram a aparelhagem utilizada na síntese do biodiesel etílico de soja com mistura etanol+ CO_2 .



Figura 4.3.3.2. Aparato experimental para reação de transesterificação de óleo de soja com mistura etanol+CO₂.

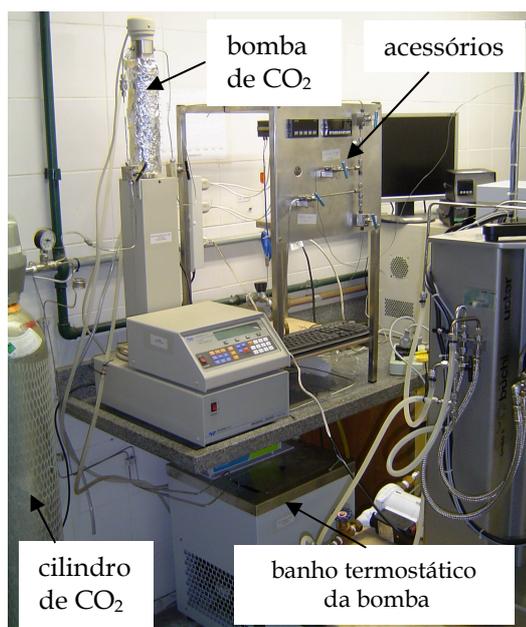


Figura 4.3.3.3. Aparato experimental para reação de transesterificação de óleo de soja com mistura etanol+CO₂.

O procedimento operacional em etapas é apresentado a seguir:

- Carregamento do reator com quantidades previamente medidas de óleo de soja e etanol. As quantidades obedeceram aos seguintes critérios/limites: volume total de líquido 80 mL, razão molar etanol:óleo 25:1. O volume total de reagentes adicionado ao reator foi de aproximadamente 80 mL (80% do volume total

disponível) para alcançar pressão acima de 74 bar. A densidade global média foi de aproximadamente $0,750 \text{ g.cm}^{-3}$;

- Fechamento do reator;
- Injeção de CO_2 via bomba seringa, através de uma linha de 1/16", de modo que a razão mássica CO_2 :etanol seja cerca de 0,22. Um banho termostático mantém a temperatura do CO_2 líquido em 15°C que é a temperatura em que este composto é alimentado ao reator. Com base na densidade conhecida nesta temperatura, a massa adicionada de CO_2 é obtida pela diferença entre os volumes antes e depois da injeção. A pressão alcançada no reator após a adição do CO_2 é de aproximadamente 37 bar. Um detalhe da linha de injeção de CO_2 no reator é apresentado na Figura 4.3.3.4.



Figura 4.3.3.4. Linha de injeção de CO_2 no reator de transesterificação de óleo de soja com mistura etanol+ CO_2 .

- Aquecimento do reator até a temperatura no intervalo $230\text{-}240^\circ\text{C}$ estabelecendo inicialmente 220°C como sendo o *set point* de temperatura do reator (T-R). O controlador PID atua no aquecedor e na válvula solenóide que alimenta o fluido refrigerante na serpentina possibilitando a elevação controlada de temperatura. A curva de aquecimento obtida para a reação de óleo de soja com mistura

etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) em uma batelada de 30 minutos é apresentada na Figura 4.3.3.5.

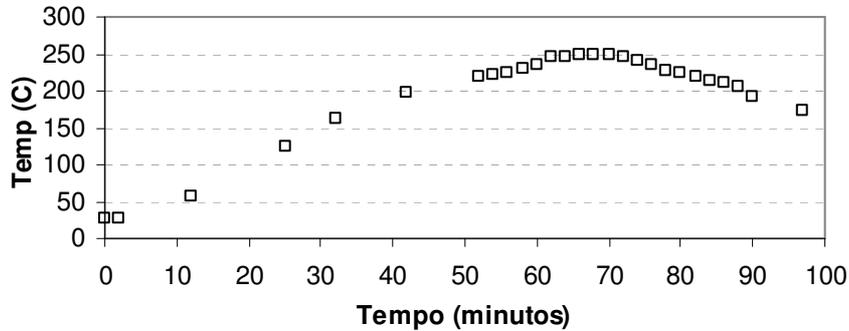


Figura 4.3.3.5. Rampa de aquecimento na reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) em uma batelada de 30 minutos.

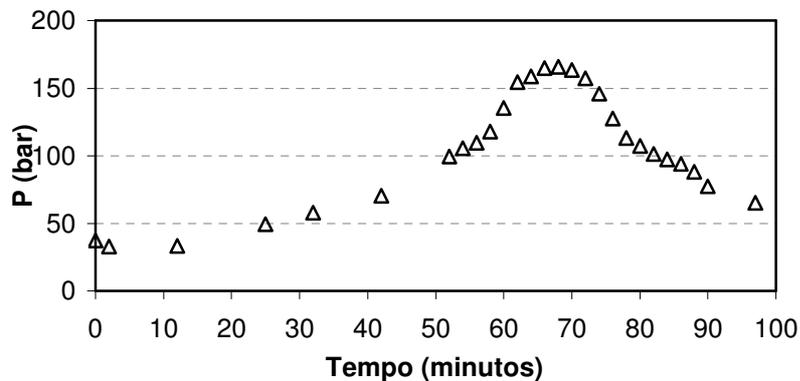


Figura 4.3.3.6. Perfil de pressão durante a reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) em uma batelada de 30 minutos.

A pressão do reator é elevada conforme mostra a curva apresentada na Figura 4.3.3.6. As curvas de temperatura e pressão no período de tempo correspondente à estabilização da temperatura nas vizinhanças do valor desejado dentro do limite 220-250°C, são exibidas nas Figuras 4.3.3.7 e 4.3.3.8, respectivamente.

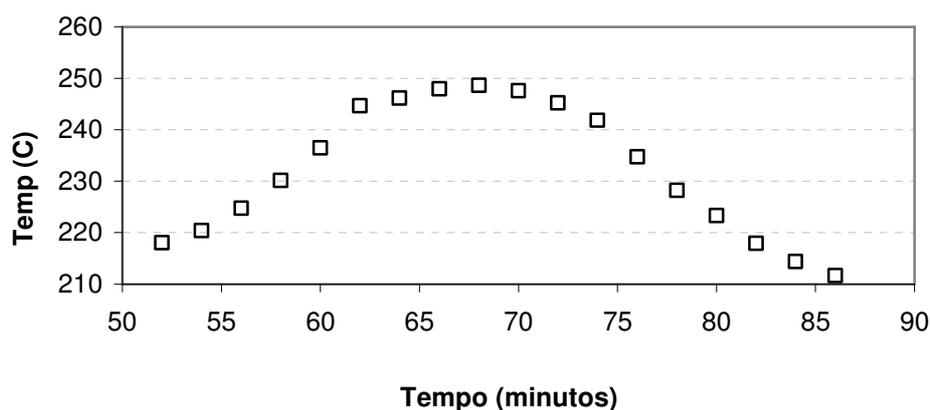


Figura 4.3.3.7. Curva de temperatura do reator no período de estabilização em torno do valor desejado (220-250°C) para a reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) em uma batelada de 30 minutos.

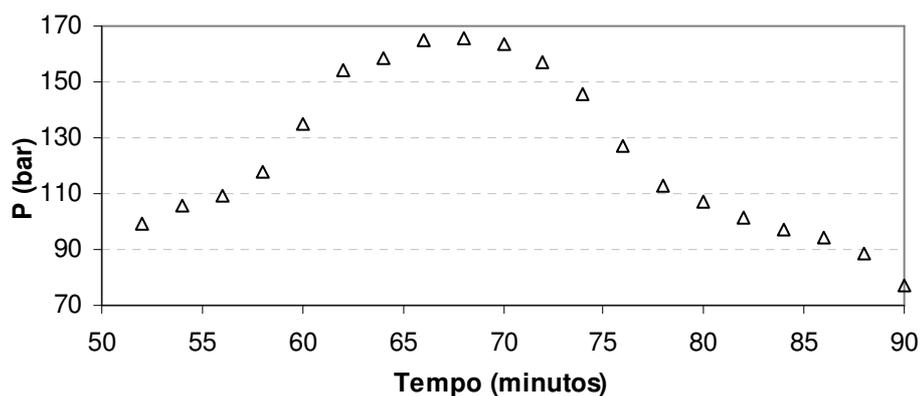


Figura 4.3.3.8. Curva de pressão do reator no período de estabilização em torno do valor desejado (acima de 110 bar) na reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) em uma batelada de 30 minutos.

O intervalo de tempo considerado corresponde ao primeiro ciclo de oscilações até que o *set point* de temperatura do reator seja alcançado. As variações de temperatura ao longo do período de 30 minutos não são significativas e um valor médio pôde ser determinado no intervalo 220-250°C com valores de temperatura registrados a cada 2 minutos. Este valor médio representa a temperatura obtida para a batelada de 30 minutos.

O mesmo procedimento foi empregado para obter a pressão média. A Figura 4.3.3.9 ilustra as indicações de pressão e temperatura do reator.

Dando continuidade ao procedimento, vem:

- Similarmente à reação com etanol supercrítico, agitação forçada não foi usada para interferência no equilíbrio de fases;
- Parada da batelada estabelecendo o valor de *set point* igual a 10°C no reator (T-R). O sistema de controle atua na válvula solenóide que alimenta o fluido refrigerante na serpentina promovendo o resfriamento via banho termostático. Deve-se ligar a bomba portátil para forçar a recirculação e aumentar a remoção de calor;
- Remoção do isolamento e aplicação de banho de gelo no reator quando a temperatura atinge aproximadamente 60°C. O tempo de resfriamento até esta temperatura é cerca de 1 hora;
- Despressurização do reator quando a temperatura do mesmo alcança cerca de 12-15°C e pressão 35 bar até a pressão ambiente por meio da abertura da válvula de retirada de gases;
- Abertura do reator;
- Remoção da mistura reacional. Como exemplo, a Figura 4.3.3.10a mostra a eliminação instantânea de CO₂ durante a drenagem. O aspecto da mistura líquida resultante, de uma batelada de 30 min da reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) a 240°C e 165 bar é exibido na Figura 4.3.3.10b;
- Os recipientes contendo as amostras foram mantidos sob refrigeração até serem analisados.



Figura 4.3.3.9. Reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol 0,22:1) em uma batelada de 30 minutos. Indicação de pressão e temperatura do reator no painel de controle com o *set point* definido na camisa (T-R).

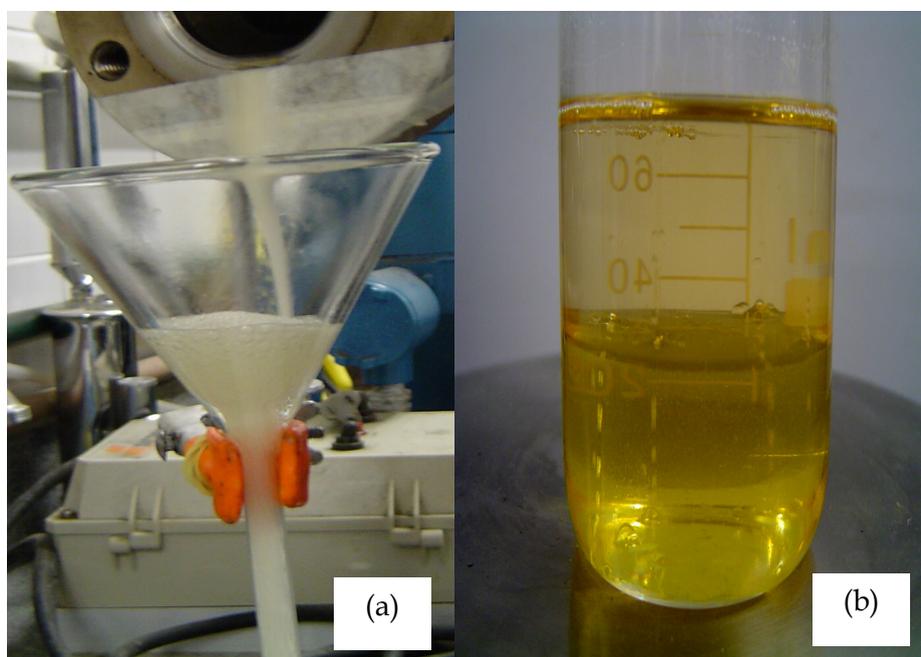


Figura 4.3.3.10. Batelada de 30 min da reação de óleo de soja com etanol+CO₂ (razão molar etanol:óleo 25:1 e razão mássica CO₂:etanol) a 240°C e 165 bar. (a) Drenagem do reator. (b) Mistura reacional após a drenagem.

4.4. Métodos Analíticos

Neste item são descritos os métodos analíticos utilizados no trabalho que são os seguintes:

- Caracterização química dos óleos por cromatografia gasosa. Usada para determinar a concentração dos triglicerídeos presentes no óleo de soja;
- Índice de acidez dos óleos para determinar o teor de ácidos graxos livres no óleo de soja;
- Atividade lipásica para determinar a atividade da enzima Novozym® 435 intacta e reutilizada;
- Teor de glicerina na amostra contendo os efluentes do reator.

4.4.1. Caracterização do óleo de soja

A composição química do óleo de soja foi determinada no Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Instituto de Química, UFRJ, sob a supervisão do Prof. Alexandre Guedes Torres. Utilizou-se cromatografia gasosa (Shimadzu GC-14B) com detector de ionização de chama e coluna de polietileno glicol modificada Omegawax-320 (15mm e 0,32mm i.d.). Nitrogênio foi usado como gás de arraste. A temperatura da coluna foi de 150°C (5 min) +3°/min até 210°C (7 min) sendo a temperatura do injetor igual a 260°C e a do detector 280°C.

4.4.2. Determinação do índice de acidez do óleo de soja

As análises foram conduzidas nas dependências da Escola de Química da UFRJ, LADEQ, Sala 210, de acordo com as NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

O índice de acidez é um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Os processos de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, alteram quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela ação da luz, sendo a rancidez quase

sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são frequentemente expressos em termos de índice de acidez. Outras formas incluem mL de solução normal, porcentagem e gramas do componente ácido principal, geralmente ácido oleico. As normas técnicas comumente adotam esta última forma de expressão da acidez. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama de amostra. O método pode ser aplicado para óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções padrões alcalinas, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios.

O procedimento consiste em pesar 2 g da amostra líquida em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, adicionar 25 mL de solução de éter-alcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína. Posteriormente deve-se titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea que deverá persistir por 30 segundos. No caso de produtos com baixo teor de ácidos graxos, por exemplo, óleos e gorduras refinados, deve-se usar solução de NaOH 0,01 M para a titulação.

O cálculo do índice de acidez é feito através da equação 4.4.2.1.

$$I.A = \frac{v \cdot f \cdot c}{P} \quad (4.4.2.1)$$

Onde v é o volume (mL) de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação, f é o fator da solução de hidróxido de sódio (0,8729), c é a concentração da solução de hidróxido de sódio (0,01 M) e P é a massa da amostra (g).

Conforme as NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985), para converter o índice de acidez em solução molar, deve-se dividir o resultado por 1,78. Para expressar o índice de acidez como acidez em ácido oleico, deve-se dividir o resultado por 1,99. Para transformar a acidez em ácido oleico em acidez em solução normal, deve-se dividir o resultado por 3,55.

4.4.3. Determinação da atividade lipásica (método titulométrico)

A atividade da enzima lipase pode ser medida através dos métodos espectrofotométrico e titulométrico. O primeiro é mais simples e rápido e, portanto, mais frequentemente adotado. Todavia, pelo fato do substrato utilizado ser um éster, a presença de outras esterases, além das lipases, pode ser detectada. Deste modo, o método titulométrico foi utilizado para a confirmação de que lipases, ao invés de esterases, estavam sendo medidas.

Preparo do tampão de fosfato de sódio 100 mM pH=7

Preparar as soluções A e B. Solução A: 0,2 M de fosfato diácido de sódio (27,8 g em 1000 mL de água destilada). Solução B: 0,2 M de fosfato ácido de sódio (28,39 g em 1000 mL de água destilada). Retirar uma alíquota de 39 mL da solução A e misturar com uma alíquota de 61 mL da solução B. Completar o volume do balão volumétrico (200mL) com água destilada.

Preparo da solução de NaOH 0,05 M

Pesar 2 g de NaOH e dissolver em água destilada. Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada. Calcular a concentração nominal de acordo com a equação 4.4.3.1.

$$C_{NOMINAL} = \frac{\text{massa de NaOH pesada}(g)}{MM_{NaOH} \cdot V(L)} \quad (4.4.3.1)$$

A solução preparada deve ser padronizada com biftalato de potássio. Para isso, três quantidades de biftalato de potássio, entre 0,03 g e 0,06 g, são pesadas. A cada um dos frascos são adicionados 50 mL de água destilada e a seguir são titulados contra a solução de NaOH a ser padronizada utilizando um titulador automático Metler Toledo DL50, obtendo-se o valor médio do título (t_m). A concentração real da solução de NaOH é dada pela equação 4.4.3.2.

$$C_{real} = C_{NOMINAL} \cdot t_m \quad (4.4.3.2)$$

Preparo da emulsão

Misturar 50 mL de água destilada com 7 g de goma arábica e 50 mL de azeite de oliva. Agitar a mistura em agitador mecânico a 1500 rpm por 3 min.

Procedimento da análise da atividade lipásica

Adicionar 100 mg de enzima a 4 mL de tampão fosfato de sódio 100 mM, pH=7 e 5 mL de emulsão anteriormente preparada. Deixar a mistura em banho térmico a 35°C por 15 min. Após esse período, interromper a reação adicionando 10 mL de uma solução acetona/etanol/água (1:1:1). Titular contra NaOH 0,05 M até pH final igual a 11.

Observação: o branco é feito da mesma forma que as amostras descritas, porém a enzima só é adicionada na hora da titulação.

A atividade (U/g) é obtida pela equação 4.4.3.3.

$$Ativ = \frac{(Va - Vb) \cdot C_{real} \cdot 1000}{t \cdot M_{enz}} \quad (4.4.3.3)$$

Em que $Ativ$ é a atividade lipásica, Va (mL) é o volume de NaOH gasto para titular a amostra, Vb (mL) é o volume de NaOH gasto para titular o ensaio em branco, t (min) é o tempo de reação e M_{enz} (g) é a massa de enzima utilizada.

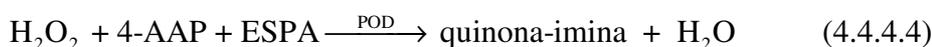
Uma unidade de atividade de lipase extracelular (U) foi definida como a quantidade de lipase que produz 1 μ mol de ácidos graxos livres por minuto nas condições do ensaio.

4.4.4. Determinação da concentração de glicerina na amostra contendo o efluente do reator

As análises do teor de glicerina nas amostras foram realizadas no Laboratório de Bioprocessos do PEQ-COPPE sob a supervisão do Prof. Tito Alves utilizando o Kit de Determinação de Serum Triglicerídeo (Número de catálogo TR0100), fornecido pela Sigma-Aldrich.

O kit de determinação de glicerina livre é utilizado na análise enzimática quantitativa de glicerina em serum ou plasma a 540 nm. Além de glicerina, pode-se determinar glicerídeos ou triglicerídeos totais. Os triglicerídeos, ésteres e glicerina não circulam livremente em plasma, mas são ligados às proteínas e são transportados como complexos moleculares chamados lipoproteínas. Os métodos analíticos para determinar a concentração de triglicerídeos usualmente empregam reações de hidrólise enzimáticas ou alcalinas de glicerina e ácidos graxos livres seguidas de análises químicas ou enzimáticas para quantificar a glicerina formada. Muitos dos reagentes comercialmente disponíveis para triglicerídeos não diferenciam entre glicerina endógena gerado a partir do catabolismo dos triglicerídeos (produto final do metabolismo das gorduras) e glicerina proveniente da ação hidrolítica de lipases em glicerídeos. O kit usado nesta tese determina glicerina endógena usando o mesmo conjunto de reações enzimáticas sem a reação de hidrólise inicial com lipase.

O procedimento adotado no kit consiste na hidrólise enzimática de triglicerídeos convertendo-os em glicerina e ácidos graxos livres usando lipase e a glicerina produzida é medida por análise baseada em reações enzimáticas. As reações enzimáticas da glicerina são representadas pelas equações 4.4.4.2, 4.4.4.3 e 4.4.4.4. A glicerina é fosforilada por adenosina-5'-trifosfato (ATP) formando glicerina-1-fosfato (G-1-P) e adenosina-5'-difosfato (ADP) numa reação catalisada por glicerina kinase (GK). G-1-P é então oxidado pela glicerina-fosfato oxidase (GPO) a fosfato de dihidroacetona (DAP) e peróxido de hidrogênio. Em seguida a peroxidase (POD) catalisa a reação entre o peróxido de hidrogênio, a 4-aminoantipirina (4-AAP) e sódio *N*-etil-*N*-(3-sulfopropil) *m*-anisidina (ESPA) para produzir uma tintura de quinona-imina que possui absorvância máxima a 540 nm. O aumento de absorvância a 540 nm é diretamente proporcional à concentração de glicerina livre na amostra.



Os equipamentos e acessórios requeridos para a análise incluem: espectrofotômetro UV mini modelo 1240, Marca Shimadzu, capaz de medir absorvância a 540 nm e vidraria em geral (tubos de ensaio para testes, pipetas volumétricas, cubetas, etc).

As instruções para preparação das soluções, procedimentos para o uso do kit e cuidados com amostras e soluções foram retiradas do SIGMA TECHNICAL BULLETIN (2010). Deve-se usar água deionizada ultrapura na preparação do reagente de glicerina livre. Água isenta de microorganismos é recomendada para assegurar um bom desempenho. As amostras não devem ser expostas em temperatura ambiente por mais de 48 horas para prevenir contaminação bacteriológica.

A estabilidade do reagente de glicerina livre é garantida por 24 meses após a data de fabricação. A solução do reagente de glicerina livre é estável durante 60 dias quando estocado no intervalo de temperatura 2-8°C ou 5 dias a 18-26°C.

Procedimento

1. Preparar a solução aquosa padrão de glicerina com concentração de 0,26 mg.L⁻¹. usando água deionizada ultra pura;
2. Preparar o reagente de glicerina livre misturando-o com 40 mL de água. Após a adição de água, tampar os recipientes, e misturar imediatamente várias vezes por inversão evitando agitação convencional. A solução final do reagente deve ser armazenado em recipientes de cor marrom para evitar degradação pela ação da luz;
3. Ligar o espectrofotômetro com comprimento de onda de 540 nm estabelecendo absorvância zero usando água como referência;

4. Aquecer o reagente de glicerina livre até a temperatura desejada, $\pm 37^{\circ}\text{C}$;
5. Identificar cubetas para branco, padrão de glicerina e amostra;
6. Pipetar 0,8 mL do reagente de glicerina livre em cada cubeta;
7. Adicionar 0,01 mL de água, padrão de glicerina e amostra às cubetas identificadas como branco, padrão de glicerina e amostra, respectivamente. Misturar gentilmente;
8. Incubar por 5 minutos a 37°C (as alíquotas em temperatura ambiente devem ser incubadas por 15 minutos e aquelas a 30°C por 10 minutos);
9. Medir a absorvância (A_{540}) do branco, do padrão de glicerina e da amostra versus a da água que é usada como referência.

A concentração de glicerina da amostra é calculada através da equação 4.4.4.5:

$$glicerina = \frac{(A_{amostra} - A_{branco}) \cdot padrão}{A_{padrão} - A_{branco}} \quad (4.4.4.5)$$

Onde,

$A_{amostra}$ denota a absorvância da amostra. A_{branco} representa a absorvância do branco é a variação de absorvância no intervalo de tempo Δt , em minutos, decorrido durante a fase de aumento linear dos valores de absorvância e *padrão* é a concentração da solução padrão de glicerina em mg.mL^{-1} .

O espectrofotômetro utilizado possui precisão de $\pm 0,005$ abs e a repetibilidade é de $\pm 0,002$ abs. Com relação ao comprimento de onda, a precisão é de $\pm 1,0$ nm e a repetibilidade $\pm 0,3$ nm.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados das partes experimental e computacional. A parte experimental contempla os resultados da caracterização do óleo vegetal utilizado, determinação do índice de acidez do óleo, determinação da atividade lipásica da enzima Novozym® 435 e das reações de transesterificação consideradas. A parte computacional contém os resultados da modelagem dos equilíbrios de fases envolvendo os compostos que participam da reação de síntese de biodiesel.

5.1.1. Parte Experimental - Determinação da caracterização química do óleo de soja

A composição aproximada do óleo de soja Liza, determinada por análise cromatográfica, está apresentada na Tabela 5.1.1.1.

Tabela 5.1.1.1. Composição média do óleo de soja Liza

Triglicerídeo (nomenclatura usual)	Ácido carboxílico associado	% (massa)	Massa molar	Fórmula molecular	Nomenclatura Oficial (ácido carboxílico ou triglicerídeo)
Tripalmitina	16:0	10,5840	807,32	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	1,2,3-Propanotriil trihexadecanoato
Tripalmitoleína	16:1	0,0766	801,27	C ₅₁ H ₉₂ O ₆	1,2,3-Tri (cis-9-hexadecenoil) glicerol
Tristearina	18:0	3,2111	891,48	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	1,2,3-Propanotriil trioctadecanoato
Trioleína	18:1	24,6059	885,43	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	1,2,3-Propanotriol tri (9-octanodecenoato)
Trilinoleína	18:2n-6	54,4948	879,38	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	1,2,3-Tri-([cis,cis]9,12-octadecadienoil)glicerol
γ-Trilinolenina	18:3n-6	0,0167	873,34	C ₅₇ H ₉₂ O ₆	Ácido 6,9,12 octadecatrienoico
α-Trilinolenina	18:3n-3	5,6458	873,3	C ₅₇ H ₉₂ O ₆	Ácido 9,12,15 octadecatrienoico
Triaraquidina	20:0	0,3554	975,64	C ₆₃ H ₁₂₂ O ₆	Ácido ticosanoico
Trigondina	20:1n-9	0,2422	969,59	C ₆₃ H ₁₁₆ O ₆	Ácido 11-eicosenoico
Delta 11-14 cis trieicosadienoína	20:2n-6	0,0340	963,54	C ₆₃ H ₁₁₀ O ₆	Ácido 11,14-eicosadienoico
Di-homo-γ-Trilinolenina	20:3n-6	0,0273	957,48	C ₆₃ H ₁₀₄ O ₆	Ácido 8,11,14-eicosatrienoico
Tri-timnodonina	20:5n-3	0,0706	945,40	C ₆₃ H ₉₂ O ₆	Ácido 5,8,11,14,17-eicosapentanoico
Tribehenina	22:0	0,4785	1059,80	C ₆₉ H ₁₃₄ O ₆	1,2,3-Tridocosanoilglicerol

A massa molar média do óleo de soja, 914,07 g·mol⁻¹, foi calculada pela ponderação das massas molares dos constituintes do óleo indicados na Tabela 5.1.1.1.

5.1.2. Parte Experimental - Determinação do índice de acidez do óleo de soja

A concentração total de ácidos graxos residuais no óleo de soja foi determinada por análise titulométrica realizada de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 4. O teor de acidez obtido para o óleo de soja foi de 0,46% o que representa um óleo de baixa acidez. Segundo a Resolução ANVISA N° 482 de 23/09/1999, o valor supera o teor máximo estabelecido para óleo refinado (0,3%) e se encontra abaixo do limite máximo para óleo semirefinado (0,5%). Neste caso, o óleo dispensa o uso de pré-tratamentos para ser empregado na síntese de biodiesel pelas rotas consideradas nesta tese em que foi assumido que as reações de esterificação decorrentes da presença de ácidos graxos são desprezíveis nas condições investigadas.

5.1.3. Parte Experimental - Determinação da atividade lipásica da enzima Novozym® 435

Os resultados da medida da atividade lipásica da enzima Novozym® 435 fresca e reutilizada foram 19,073 U.g⁻¹ e 3,543 U.g⁻¹, respectivamente.

5.1.4. Síntese de biodiesel etílico de soja via transesterificação enzimática na presença de CO₂ supercrítico

Os experimentos realizados nesta rota para produzir biodiesel foram conduzidos em triplicatas para bateladas de 1, 2, 3, 5 e 6 horas seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4 e os resultados correspondentes estão disponíveis no Anexo T.

Os valores médios das variáveis de processo, das condições experimentais utilizadas e dos resultados dos experimentos na síntese do biodiesel com a enzima imobilizada Novozym® 435 na presença de CO₂ supercrítico estão listados nas Tabelas 5.1.4.1, 5.1.4.2 e 5.1.4.3.

Tabela 5.1.4.1. Valores médios das variáveis operacionais por batelada na síntese enzimática do biodiesel na presença de CO₂ supercrítico.

Tempo (h)	T (°C)	Desvio Padrão (°C)	P (bar)	Desvio Padrão (bar)	Razão molar etanol:óleo	Desvio Padrão
1	45,17	0,30	87,6	7,7	4,9957	0,03
2	45,29	0,10	82,6	2,7	5,0135	0,04
3	45,15	0,04	86,8	6,1	5,0125	0,03
5	45,12	0,00	87,9	0,7	5,0346	0,04
6	45,09	0,05	92,1	1,0	4,9984	0,00

Tabela 5.1.4.2. Valores médios das variáveis operacionais por batelada na síntese enzimática do biodiesel na presença de CO₂ supercrítico.

Tempo (h)	Massa de óleo (g)	Desvio Padrão (g)	Razão mássica Novozym® 435:óleo	Desvio Padrão	Concentração de glicerina (mg.cm ⁻³)	Desvio Padrão (mg.cm ⁻³)
1	38,0858	0,60	0,0978	0,00	0,1978	0,03
2	35,1308	0,07	0,0998	0,00	0,8853	0,50
3	35,6901	0,70	0,0965	0,01	1,2257	0,30
5	35,9424	0,70	0,1001	0,00	1,3170	0,30
6	35,7797	0,50	0,0999	0,00	1,3142	0,10

De acordo com as Tabelas 5.1.4.1 e 5.1.4.2 os valores mais elevados de desvio padrão foram observados nas medidas de pressão do reator que, no caso do reator batelada, depende da pressão inicial oriunda da injeção de CO₂, e do controle de temperatura.

A conversão da reação foi calculada a partir da concentração de glicerina formada durante a reação e contida na solução coletada do reator ao final de cada batelada. Com base na concentração molar de glicerina, através da estequiometria da reação global obteve-se a quantidade de óleo reagida, a quantidade de biodiesel produzida e, como consequência, a conversão da reação.

A Figura 5.1.4.1 exibe o perfil de concentração de biodiesel e óleo no decorrer da reação indicando que a partir de 5 horas não houve mudança substancial nas concentrações destes componentes e, conseqüentemente, ocorreu a ausência de reação.

Perfil de concentração

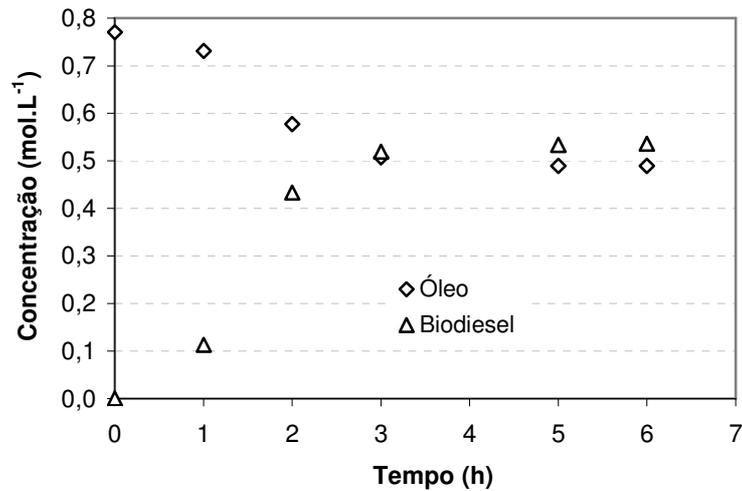


Figura 5.1.4.1. Perfil de concentração de óleo de soja e biodiesel ao longo da batelada na síntese enzimática do biodiesel na presença de CO₂ supercrítico a 45,16°C, 87,4 bar, etanol:óleo 5,01 em mol, Novozym® 435:óleo 9,9% em massa.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1.4.3 revelam que a conversão do óleo atingiu aproximadamente 36,37% em 5 horas de reação e este valor foi praticamente repetido em 6 horas de batelada com o reator operando com os seguintes valores médios de temperatura, pressão, razão molar etanol:óleo e razão mássica percentual enzima imobilizada:óleo: 45,16°C, 87,4 bar, etanol:óleo 5,0091 e 9,9%.

Tabela 5.1.4.3. Resultados por batelada na síntese enzimática do biodiesel na presença de CO₂ supercrítico

Tempo (h)	Conversão de óleo (%)	Concentração de óleo (mol.L ⁻¹)	Concentração de etanol (mol.L ⁻¹)	Concentração de glicerina (mol.L ⁻¹)	Concentração de biodiesel (mol.L ⁻¹)
0	0,00	0,7704	3,8520	0,0000	0,0000
1	5,16	0,7307	3,5372	0,0377	0,1130
2	25,01	0,5772	2,4608	0,1444	0,4331
3	34,09	0,5074	2,0244	0,1730	0,5189
5	36,37	0,4893	1,9297	0,1780	0,5340
6	36,46	0,4895	1,9112	0,1785	0,5354

A enzima foi reutilizada a partir da segunda batelada e a reposição de enzima fresca foi feita sem planejamento prévio para compensar as perdas nas lavagens, dentre outras. A atividade lipásica da enzima variou de 19,073 U.g⁻¹, quando fresca, para 3,543 U.g⁻¹ ao final de quinze bateladas o que representa um decréscimo de 79,5%.

Esta redução na atividade pode justificar a estabilização da conversão em um valor baixo a partir de cinco horas de batelada.

Conforme foi relatado na revisão bibliográfica, até o presente, não há trabalhos disponíveis na literatura sobre a síntese enzimática de biodiesel etílico de soja na presença de CO₂ em regime de batelada. A inibição da enzima pela ação do álcool tem sido mencionada como uma das causas das dificuldades para se obter conversões significativas em períodos de reação mais curtos em estudos realizados com metanólise ou etanólise de óleos vegetais diversos. No trabalho de MADRAS e colaboradores (2004), por exemplo, a conversão de óleo de girassol não ultrapassou 27% ao final de 6 horas e este valor foi mantido no tempo de 12 horas, na presença CO₂ operando a 45°C, razão molar etanol:óleo igual a 5 e quantidade de Novozym® 435 igual a 30% da massa de óleo. A pressão inicial de 68 bar foi atingida após a adição de CO₂ ao reator de 7 mL e, segundo reportaram os autores, com a elevação da temperatura até 45°C a pressão superou a pressão crítica do CO₂ (73,8 bar). Tais condições foram reportadas como ótimas após a avaliação de todos os parâmetros que influenciam a reação. A baixa conversão foi atribuída à redução na atividade da enzima devido à inibição causada pelo álcool. Outros estudos sobre esta rota com diferentes óleos em condições operacionais semelhantes [VARMA e MADRAS, 2007; VARMA e colaboradores, 2010; RATHORE e MADRAS, 2007] atestaram que são necessárias bateladas mais longas (até 24 horas) e pressões mais elevadas (até 200 bar) para se obter conversões de 37 a 70%. É importante enfatizar que em nenhum dos trabalhos citados houve reuso da enzima.

Na Figura 5.1.4.2 estão comparados os resultados dos experimentos realizados nesta tese com aqueles reportados por MADRAS e colaboradores (2004). As principais diferenças entre os dois estudos são: o tipo de óleo, o tamanho e tipo de reator, a razão mássica enzima imobilizada:óleo e o reuso da enzima. As conversões alcançadas são consideradas baixas se comparadas com as rotas convencionais de produção de biodiesel. Observa-se que a reação do biodiesel de soja, realizada nesta tese, apresentou taxa de reação mais elevada com conversão cerca de 10 pontos percentuais superior em relação àquela do biodiesel de girassol no final da reação.

Conversão do óleo

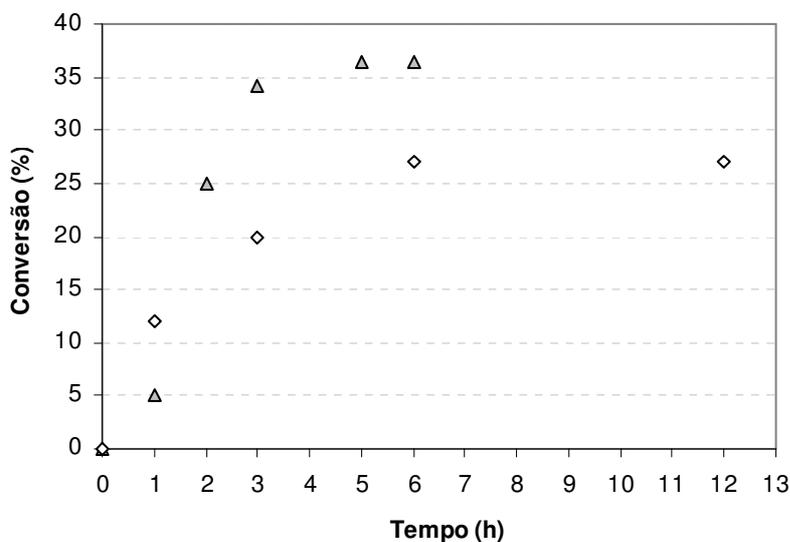


Figura 5.1.4.2. Conversão da síntese enzimática do biodiesel etílico na presença de CO₂ supercrítico. ▲ Este trabalho: óleo de soja, 45,16°C, 87,4 bar, etanol:óleo 5,01 em mol, Novozym® 435:óleo 9,9% em massa. ◊ MADRAS e colaboradores (2004): óleo de girassol, 45°C, 78,3 bar, etanol:óleo 5 em mol, Novozym® 435:óleo 30% em massa.

Apesar de ser difícil mensurar precisamente a influência do fator de escala do reator no desempenho da reação, é muito provável que haja diferença entre os resultados de uma reação catalítica heterogênea envolvendo um catalisador sólido na presença de um solvente em estado supercrítico e dois reagentes líquidos imiscíveis, realizada em um reator de 7 mL e outro de 100 mL. Adicionalmente, a composição dos óleos utilizados exerce influência sobre a conversão.

Na avaliação da influência da razão mássica enzima imobilizada:óleo realizada por MADRAS e colaboradores (2004) concluiu-se que o aumento desta razão afeta positivamente a conversão e 30% foi considerado como o valor ótimo nas condições do experimento. Neste trabalho um valor em torno de 10% foi usado basicamente para economizar Novozym® 435.

Cumprе ressaltar que o óleo de soja possui composição semelhante àquela do óleo de girassol, exceto pela presença da trilinolenina ($\pm 6\%$ em massa) que contém três duplas ligações nas ramificações das cadeias correspondentes ao ácido graxo associado. Conversões abaixo de 7% foram observadas por VARMA e MADRAS (2007) na síntese de biodiesel a partir de óleo de linhaça com metanol e etanol em CO₂

supercrítico usando lipase Novozym® 435 como catalisador em condições semelhantes às aquelas usadas nesta tese. A baixa conversão observada com ambos os álcoois teve origem supostamente na alta concentração de trilinolenina neste óleo. De fato, os resultados do trabalho de RATHORE e MADRAS (2007) mostraram que, em metanol supercrítico, a transesterificação de óleos ricos em triglicerídeos saturados ocorre mais rapidamente que os ricos em insaturados. Aparentemente este composto afetaria negativamente a reação, mas os resultados obtidos nesta tese estão em desacordo com este fato, já que maiores conversões foram alcançadas em tempos inferiores.

No que tange à modelagem computacional da cinética da reação enzimática com o modelo de taxa inicial de reação correspondente ao mecanismo do tipo ping-pong bi-bi, o ajuste dos parâmetros não foi satisfatório e por isso não foi apresentado neste trabalho. A própria definição do modelo requer o uso de velocidades iniciais da reação para o ajuste dos parâmetros que, na maioria dos casos, são medidas a partir de dados de variação de concentração de óleo com o tempo de batelada, geralmente inferior a 1 hora, usando-se diferentes concentrações iniciais de álcool o que não foi feito neste trabalho.

Alguns estudos realizados no decorrer desta tese reportados em PESSOA e colaboradores (2009) e PESSOA e colaboradores (2010) revelaram que quando a curva conversão ou concentração de óleo versus tempo contém dois ou mais pontos experimentais na primeira hora da batelada, às vezes é possível ajustar os parâmetros que possuem valores que indicam significado físico coerente, principalmente a velocidade máxima inicial e a constante de inibição da enzima pelo álcool. No presente caso, só há um ponto medido uma hora após o início da batelada e infelizmente a conversão correspondente não é condizente com a tendência dos demais pontos, conforme ilustra a Figura 5.1.4.2.

O Anexo M contém alguns resultados de estudos conduzidos ao longo período desta tese relacionados com modelagens da cinética de reação de transesterificação enzimática e engenharia de reatores com ênfase na remoção contínua de ésteres etílicos pela extração com CO₂ supercrítico com base em dados experimentais retirados da literatura aberta.

5.1.5. Síntese de biodiesel de soja via transesterificação com etanol supercrítico

Os experimentos realizados nesta rota de produção de biodiesel foram conduzidos, em triplicatas, com bateladas de 10 a 50 minutos com incrementos de 10 minutos, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 4. Os resultados de todas as triplicatas estão disponíveis no Anexo U. As Tabelas 5.1.5.1, 5.1.5.2 e 5.1.5.3 listam os valores médios das variáveis de processo, as condições experimentais utilizadas e os resultados dos experimentos na síntese do biodiesel com etanol supercrítico.

Tabela 5.1.5.1. Valores médios das variáveis operacionais por batelada na síntese do biodiesel com etanol supercrítico.

Tempo (min.)	T (°C)	Desvio Padrão (°C)	P (bar)	Desvio Padrão (bar)	Razão molar etanol:óleo	Desvio Padrão
10	282,01	2,00	79,7	6,0	40,0340	0,01
20	282,06	0,40	79,4	5,0	40,2058	0,30
30	281,60	1,00	75,4	7,0	40,0246	0,20
40	281,23	1,00	73,6	1,0	40,0657	0,06
50	280,11	2,00	97,3	14,0	40,1830	0,20

Tabela 5.1.5.2. Valores médios das variáveis operacionais por batelada na síntese do biodiesel com etanol supercrítico.

Tempo (min.)	Massa de óleo (g)	Desvio Padrão (g)	Densidade Global (g.cm ⁻³)	Desvio Padrão (g.cm ⁻³)	Concentração de glicerina (mg.cm ⁻³)	Desvio Padrão (mg.cm ⁻³)
10	16,7184	0,40	0,5193	0,01	0,4489	0,10
20	16,4261	0,60	0,5117	0,02	0,7119	0,20
30	17,0185	1,00	0,5286	0,04	0,6917	0,20
40	16,4460	0,30	0,5111	0,01	1,0200	0,30
50	21,7403	0,40	0,6770	0,01	1,3030	0,60

Conforme mostram as Tabelas 5.1.5.1 e 5.1.5.2, as medidas de temperatura e pressão do reator forneceram os valores mais elevados de desvio padrão. O limite máximo de temperatura do reator (350°C) juntamente com o controle de temperatura utilizado, descrito no Capítulo 4, causam variações de temperatura durante as bateladas que dificultam a reprodutibilidade nas triplicatas. No que diz respeito à pressão do reator, dois aspectos devem ser enfatizados: a dependência direta da temperatura e a influência do volume de líquido adicionado ao reator que está diretamente ligado à densidade global da mistura dada pela razão entre a massa de líquido adicionado ao reator e o volume útil disponível. À medida que se usa um maior volume inicial de líquido no reator, o espaço disponível para ser ocupado pela fase gasosa diminui e com

a elevação da temperatura maiores valores de pressão podem ser alcançadas. Esta opção foi utilizada na batelada de 50 minutos com o objetivo de manter a pressão do reator acima da pressão crítica do etanol (61,4 bar) por um tempo superior a 50 minutos na primeira oscilação de temperatura em torno do *set point* do controlador.

A conversão da reação foi calculada de modo semelhante ao descrito no item 5.1.4. As concentrações molares do óleo de soja consumido e do biodiesel produzido em cada tempo considerado estão mostradas na Figura 5.1.5.1 onde se nota uma tendência à estabilização nas concentrações obtidas a partir de 30 minutos de reação.

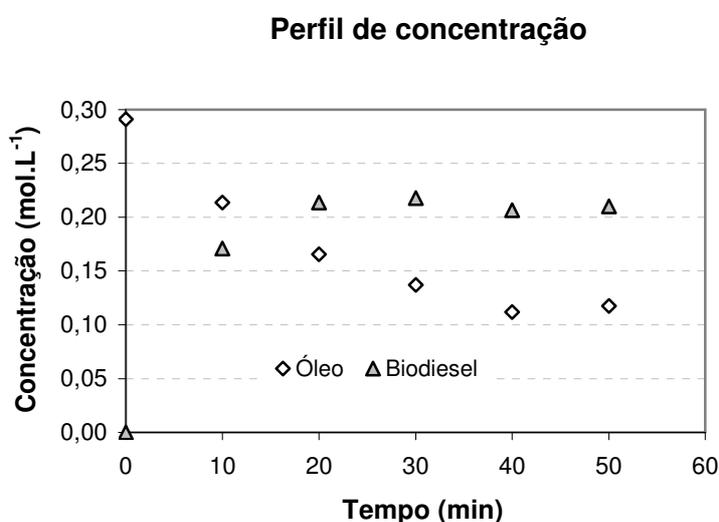


Figura 5.1.5.1. Concentração de óleo de soja e biodiesel na síntese do biodiesel com etanol supercrítico a 281,40°C, 81,1 bar, etanol:óleo 40,10 em mol.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1.5.3 revelam que a conversão do óleo atingiu aproximadamente 61,6% em 40 minutos e este valor foi praticamente mantido até 50 minutos de batelada com o reator operando com os seguintes valores médios de temperatura, pressão e razão molar etanol:óleo: 281,40°C, 81,1 bar e 40,10. Com base nos resultados de MINAMI e SAKA (2006) e HE e colaboradores (2007) que reportaram o favorecimento da reação inversa da transesterificação e a degradação térmica dos ésteres em temperaturas acima de 350°C, a ocorrência de reações paralelas de decomposição térmica é pouco provável em temperaturas inferiores a 290°C que foram utilizadas nesta tese.

Tabela 5.1.5.3. Resultados por batelada na síntese do biodiesel com etanol supercrítico.

Tempo (min.)	Conversão de óleo (%)	Concentração de óleo (mol.L ⁻¹)	Concentração de etanol (mol.L ⁻¹)	Concentração de glicerina (mol.L ⁻¹)	Concentração de biodiesel (mol.L ⁻¹)
0	0,00	0,2912	11,6480	0,0000	0,0000
10	26,65	0,2136	8,3805	0,0569	0,1708
20	43,02	0,1655	6,4405	0,0712	0,2136
30	52,96	0,1371	5,2695	0,0726	0,2178
40	61,56	0,1119	4,2767	0,0689	0,2066
50	59,48	0,1177	4,5196	0,0700	0,2100

Os resultados de conversão em cada tempo de batelada estão expostos na Figura 5.1.5.2. Apesar do aumento da solubilidade do etanol no óleo, sob condição supercrítica, que promove a homogeneidade da mistura reacional, a conversão não ultrapassou 62% nas condições especificadas na legenda da referida figura. As conversões alcançadas são consideradas baixas se comparadas com outros trabalhos sobre a rota supercrítica para produzir biodiesel publicados na literatura aberta. Em geral, temperaturas superiores a 300°C e pressões acima de 200 bar têm sido reportadas como sendo requeridas para propiciar a homogeneidade ao meio reacional seja com metanol ou etanol. Todavia, existem controvérsias em relação a estas condições, conforme revelam o trabalho de HEGEL e colaboradores (2007) e o de GLIŠIĆ e SKALA (2010) que incluiu uma avaliação criteriosa do comportamento das fases e da distribuição dos componentes entre elas no decorrer da reação. Portanto, as comparações devem ser criteriosas, pois há diferenças marcantes entre os estudos tais como: condições de pressão e temperatura, tipos de óleo, tamanhos, tipos e regime de operação dos reatores.

Em reatores contínuos, a pressão do reator é provida por uma bomba e o controle desta variável é independente da temperatura o que propicia a operação em pressões mais elevadas. SILVA e colaboradores (2010), por exemplo, estudaram a síntese do biodiesel de etílico de soja num reator contínuo do tipo microtubo (diâmetro interno 0,76 mm). Operando com pressões (100-200 bar), temperaturas (250-325°C) e razão molar etanol:óleo variando entre 10:1 e 40:1, foram reportados rendimentos em ésteres de aproximadamente 70% (base mássica).

Um outro processo contínuo de produção de biodiesel etílico de soja em meio supercrítico foi investigado por VIEITEZ e colaboradores (2007). Conversão máxima

de 77,5% foi alcançada em um reator operado a 200 bar e 350°C com razão molar etanol:óleo de 40:1 e vazão de mistura óleo+etanol de 1,5 mL.min⁻¹.

Não há trabalhos disponíveis na literatura que mostrem a variação de conversão de óleo de soja em biodiesel com o tempo usando etanol supercrítico em regime de batelada. VALLE e colaboradores (2008) estudaram a produção de biodiesel usando etanol supercrítico em experimentos com reator batelada usando óleo de soja comercial e óleo de girassol cru. O único resultado relatado no artigo refere-se genericamente a ambos os óleos: rendimentos superiores a 96% após 25 minutos de reação a 328°C e com razão molar etanol:óleo igual a 37:1. O termo rendimento não foi especificamente definido.

MADRAS e colaboradores (2004) em seus estudos com óleo de girassol investigaram a síntese de biodiesel com etanol em condição supercrítica (250-400°C e 200 bar) em um reator batelada de 8 mL mantido dentro de uma fornalha e reportaram conversões elevadas (80–98%) no intervalo 30-40 minutos usando razão molar etanol:óleo igual a 40. Após 40 minutos a conversão aumentou de 85 para 98% com a elevação de temperatura de 250 para 400°C. Os experimentos foram conduzidos em triplicatas com variações de conversão de $\pm 2\%$. No caso da temperatura, as variações foram de $\pm 1^\circ\text{C}$. Deve-se observar que as temperaturas reportadas foram, na realidade, medidas em um forno onde o reator foi mantido durante a reação. A pressão não foi medida durante os experimentos e foi mencionado que as quantidades iniciais dos reagentes foram tais que o reator atingiria 200 bar na temperatura desejada. Este valor de pressão está listado dentre as condições ótimas utilizadas no estudo e aparece em outros artigos realizados pelos autores. Por exemplo, VARMA e MADRAS (2007) produziram biodiesel etílico a partir dos óleos de mamona e linhaça nas mesmas condições de pressão e temperatura usadas por MADRAS e colaboradores (2004) e no artigo correspondente foi mencionado que as quantidades de óleo e álcool foram determinadas usando-se a equação de estado de Peng-Robinson de modo a obter 200 bar na temperatura desejada do reator. Não há informações disponíveis sobre os valores dos parâmetros de interação binária utilizados para a mistura óleo-etanol. O mesmo procedimento foi adotado por estes autores outros artigos publicados posteriormente [VARMA e MADRAS, 2007; VARMA e colaboradores, 2010; RATHORE e MADRAS, 2007]. De qualquer forma, o fator de escala deve ser levado em

consideração quando se compara os resultados da reação em questão realizada em um reator de 8 mL sem medição de pressão com aqueles obtidos em um reator de 100 mL com controle de temperatura e pressão.

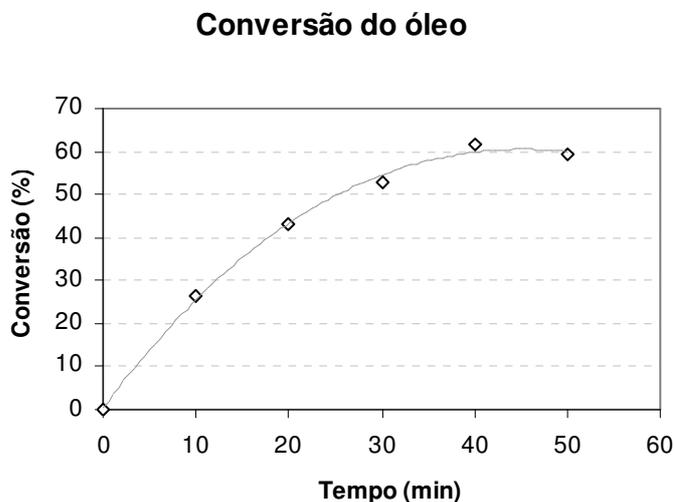


Figura 5.1.5.2. Conversão da síntese do biodiesel com etanol supercrítico a 281,40°C, 81,1 bar, etanol:óleo 40,10 em mol.

Quanto à reação de transesterificação em si, sob condições subcríticas duas fases líquidas existem e a taxa de transferência de massa dos componentes entre as fases pode limitar a taxa de reação. Os tipos de fases mudam no decorrer da reação devido à maior solubilidade dos compostos intermediários e produtos da reação no álcool e no óleo. Com relação ao comportamento das fases, pôde-se observar que a depender da composição do efluente do reator que depende do tempo de batelada, conduzida a 280°C e 80 bar, e da razão molar inicial etanol:óleo havia ou não havia formação imediata de duas fases líquidas após a coleta da amostra.

Além disso, é importante reconhecer que a temperatura crítica da mistura varia conforme a reação progride, pois há modificação nas espécies presentes, assim como em suas concentrações. Portanto, para examinar as condições supercríticas em uma reação de transesterificação não é necessário apenas escolher uma temperatura que exceda a temperatura crítica do álcool escolhido. A rigor, seria necessário conhecer a temperatura crítica da mistura ao longo do período da reação para garantir que a temperatura permaneça acima deste valor.

No que tange à modelagem cinética desta rota, observa-se praticamente uma generalização nas modelagens dos dados cinéticos disponíveis na literatura na direção da cinética de primeira ordem. MADRAS e colaboradores (2004), por exemplo, avaliaram a cinética da reação global do biodiesel etílico de óleo de girassol com razão molar de álcool:óleo igual a 40 e a constante cinética foi determinada em função da temperatura assumindo-se a expressão para a taxa de reação pseudohomogênea irreversível de primeira ordem e dependente apenas da concentração do óleo. Similarmente, os trabalhos de VARMA e MADRAS (2007), VARMA e colaboradores (2010) e RATHORE e MADRAS (2007) adotaram tal modelo para outros óleos.

Devido aos resultados insatisfatórios obtidos com a constante cinética ajustada aos dados de concentração de óleo de soja segundo um modelo de primeira ordem ($0,0190 \text{ min}^{-1}$), a modelagem da reação global do biodiesel etílico de soja nesta tese foi conduzida com um modelo pseudohomogêneo irreversível com ordem ajustável. A expressão da taxa do tipo exponencial contém dois parâmetros ajustáveis, k e n , é dada pela equação 5.1.5.1.

$$-r_{\text{óleo}} = -\frac{dC_{\text{óleo}}}{dt} = kC_{\text{óleo}}^n \quad (5.1.5.1)$$

Onde $r_{\text{óleo}}$ é a taxa da reação em relação ao óleo ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), t é o tempo (min), $C_{\text{óleo}}$ denota a concentração molar do óleo (mol.L^{-1}). k e n representam os parâmetros do modelo cinético.

O objetivo foi tentar reproduzir os dados experimentais de conversão desconsiderando, com base na elevada razão molar etanol:óleo, a reversibilidade da reação global e a influência das reações intermediárias que geram os mono e diglicerídeos. Apesar da elevada não-idealidade do sistema reacional, concentrações molares ao invés de atividades ou fugacidades foram utilizadas na expressão da taxa devido às dificuldades inerentes à modelagem termodinâmica para a inclusão de tais variáveis no modelo cinético.

Os parâmetros cinéticos foram ajustados aos dados experimentais de concentração de óleo e tempo de batelada com o auxílio da função *genfit* do aplicativo *Mathcad v.14*

usando o método numérico de Levenberg-Marquardt. Os valores dos parâmetros k e n obtidos são respectivamente, $0,2126 \text{ mol}^{-1,3264} \cdot \text{L}^{1,3264} \cdot \text{min}^{-1}$ e $2,3264$.

A comparação entre os valores de conversão experimental e aqueles obtidos pelos modelos de primeira ordem e de ordem n proposto está apresentada na Figura 5.1.5.3. Os desvios absolutos entre os valores de conversão, expressa em porcentagem, variaram de 0,0% a 3,5% para o modelo proposto e de 0,0% a 11,4% para o modelo de primeira ordem.

As principais limitações do modelo proposto incluem o uso do óleo e do biodiesel como pseudocomponentes, a inexistência de reações paralelas e suas irreversibilidades. A simplicidade do modelo pode ter levado a uma representação inadequada de efeitos tais como reversibilidade da reação, as reações intermediárias e gerado os desvios apresentados na Figura 5.1.5.3.

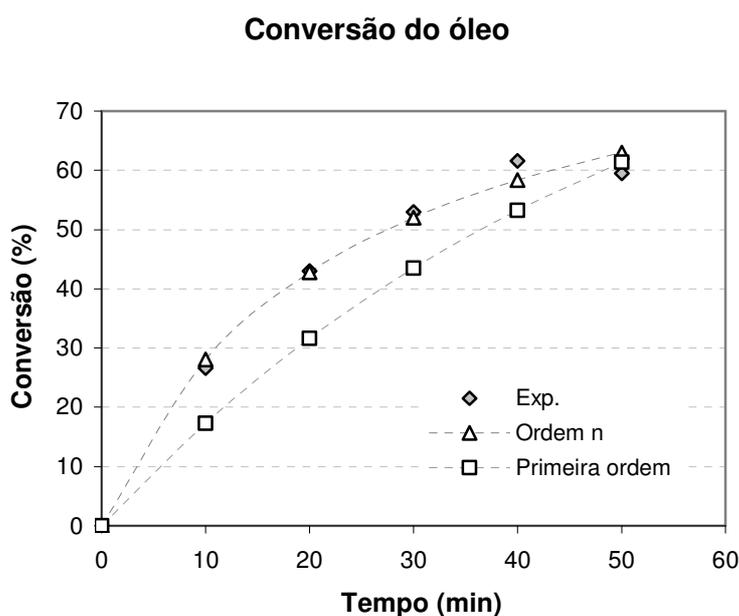


Figura 5.1.5.3. Resultado da modelagem da cinética de primeira e n -ésima ordens. Síntese do biodiesel com etanol supercrítico a $281,40^{\circ}\text{C}$, $81,1 \text{ bar}$, etanol:óleo 40,10 em mol.

A reação de transesterificação de triglicerídeos é complexa em decorrência das três reações paralelas e consecutivas cujas expressões da taxa deveriam ser representadas por modelos cinéticos de reação reversível de segunda ordem. Ao final da reação os

produtos intermediários, monoglicéridos e diglicéridos, podem existir em concentrações desprezíveis, mas a mistura destas espécies com os produtos, ésteres etílicos e glicerina, durante a reação faz com que o sistema exiba elevada complexidade para uma análise de equilíbrio de fases principalmente em condições supercríticas. Raros trabalhos publicados na literatura aberta tratam esta mistura reacional com tamanha variedade de desvios da idealidade.

5.1.6. Síntese de biodiesel de soja via transesterificação com etanol supercrítico na presença de CO₂ como cossolvente

O custo operacional da produção de biodiesel em meio supercrítico é elevado em decorrência das condições severas de pressão e temperatura sob as quais a reação é conduzida. Além disso, a alta razão molar etanol:óleo requer energia para recuperar e reciclar o etanol. Portanto, é necessário encontrar alternativas para manter a homogeneidade da mistura reacional e reduzir a temperatura, a pressão e razão molar etanol:óleo utilizadas. De acordo com os resultados de estudos como o publicado por HEGEL e colaboradores (2007), manter as temperaturas acima das temperaturas críticas dos componentes não é a única forma de promover a existência de fase única no meio reacional. A variação da composição dos componentes também influencia no comportamento das fases. Segundo HEGEL e colaboradores (2007) que investigaram visualmente o equilíbrio de fases para o sistema formado por óleo de soja, metanol e propano, à medida que a mistura é aquecida e a reação progride, há mudanças de equilíbrio líquido-líquido-vapor para líquido-vapor e, em seguida, para fase supercrítica.

Uma outra alternativa para manter fase homogênea em condições mais brandas é o uso de cossolventes, por exemplo CO₂ e propano. O efeito do cossolvente nas misturas entre soluto e solvente supercrítico foi estudado por WALSH e colaboradores (1987) que mostraram que o aumento de solubilidade do soluto no CO₂ na presença do cossolvente é causado pela existência de associação química entre o cossolvente e o soluto.

Devido à inexistência de trabalhos na literatura aberta sobre a síntese de biodiesel etílico com mistura etanol+CO₂ em reatores batelada, foram avaliadas as condições supercríticas desta mistura para serem usadas no reator obedecendo aos limites de

temperatura e pressão do equipamento. Com base nos dados de pontos críticos da mistura CO₂+etanol coletados de PÖHLER e KIRAN (1997), foi escolhida a condição mais adequada ao reator utilizado nesta tese: 220-240°C, pressões superiores a 100 bar e 22% de CO₂, em massa, o que corresponde a uma fração mássica de CO₂ na mistura reacional de aproximadamente 15%.

Neste contexto, o objetivo deste item da tese foi realizar a reação com razão mássica CO₂ em relação ao etanol de 22%, operando-se em temperatura superior a 212°C e pressão acima de 105 bar garantindo uma condição supercrítica para a mistura CO₂+etanol. Para avaliar a conversão da reação nesta rota, foi escolhida a razão molar etanol:óleo igual a 25:1.

Os experimentos realizados nesta etapa foram conduzidos, em triplicatas, com batelada de 30 minutos, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 4. Os resultados das triplicatas estão disponíveis no Anexo V.

Nas Tabelas 5.1.6.1, 5.1.6.2 e 5.1.6.3 estão listados os valores médios das variáveis de processo, as condições experimentais utilizadas e os resultados dos experimentos na síntese do biodiesel com mistura supercrítica CO₂+etanol.

Tabela 5.1.6.1. Valores médios das variáveis operacionais na síntese do biodiesel com mistura supercrítica CO₂+etanol em batelada de 30 minutos.

T (°C)	Desvio Padrão (°C)	P (bar)	Desvio Padrão (bar)	Razão molar etanol:óleo	Desvio Padrão	Massa de óleo (g)	Desvio Padrão (g)
233,31	1,00	121,0	10,0	25,1020	0,30	27,7815	2,00

Tabela 5.1.6.2. Valores médios das variáveis operacionais na síntese do biodiesel com mistura supercrítica CO₂+etanol em batelada de 30 minutos.

Razão mássica CO ₂ :etanol	Desvio Padrão	Densidade Global (g.cm ⁻³)	Desvio Padrão (g.cm ⁻³)	Fração massa de CO ₂ (%)	Desvio Padrão	Conc. glicerina (mg.cm ⁻³)	Desvio Padrão (mg.cm ⁻³)
0,2227	0,01	0,7503	0,06	14,02	0,60	0,6917	0,30

Conforme mostram as Tabelas 5.1.6.1 e 5.1.6.2, as medidas de pressão do reator e massa de óleo apresentaram os maiores desvios padrões. O controle de pressão do reator fica muito sensível com a mistura reacional contendo 14,02% em massa de CO₂ e para manter uma estabilidade razoável por trinta minutos foi necessário variar os valores de

set point de temperatura em cada uma das triplicatas e também o volume inicial de líquido do reator.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1.6.3 revelam que a conversão do óleo atingiu aproximadamente 26,31% em 30 minutos de batelada com o reator operando a 233,31°C, 121,0 bar, razão molar etanol:óleo 25,1020 e razão mássica CO₂:etanol 0,2227.

Tabela 5.1.6.3. Resultados da síntese do biodiesel com mistura supercrítica CO₂+etanol em batelada de 30 minutos.

Conversão de óleo (%)	Concentração de óleo (mol.L ⁻¹)	Concentração de etanol (mol.L ⁻¹)	Concentração de glicerina (mol.L ⁻¹)	Concentração de biodiesel (mol.L ⁻¹)
26,31	0,4145	10,0768	0,1090	0,3272

Comparando-se os resultados obtidos para as bateladas de 30 minutos nas rotas envolvendo etanol supercrítico e mistura supercrítica etanol+CO₂, como mostra a Tabela 5.1.6.4, observa-se que reduzindo a temperatura em aproximadamente 48°C, a razão molar de 40 para 25 e aumentando a pressão em aproximadamente 45 bar a conversão foi reduzida à metade no caso da reação realizada com 14% em massa de CO₂. Assim, é necessário realizar mais experimentos com outros períodos de batelada variando a razão molar etanol:óleo para tentar avaliar a possibilidade de obter conversões que tornem o uso de CO₂ como cossolvente vantajoso perante à rota que usa apenas etanol supercrítico.

Tabela 5.1.6.4. Comparação entre as variáveis operacionais e conversões das sínteses do biodiesel com mistura supercrítica CO₂+etanol e com etanol supercrítico em batelada de 30 minutos.

	T (°C)	P (bar)	Razão molar etanol:óleo	Fração mássica de CO ₂ (%)	Conversão de óleo (%)
Etanol+CO ₂	233,31	121,0	25,1020	14,02	26,31
Etanol supercrítico	281,60	75,4	40,0246	-	52,96

5.2. Parte Computacional - Modelagem do comportamento das fases

Neste item são apresentados os resultados da modelagem do comportamento de misturas de compostos envolvidos na produção de biodiesel no equilíbrio utilizando a equação de estado SAFT-ConvexBody (SAFT-CB) e a equação de estado cúbica Peng-Robinson com regra de mistura MKP (PR-MKP). Como estes modelos são derivados das equações de estado SAFT e Peng-Robinson com regra de mistura quadrática (PR), respectivamente, foram também incluídos os modelos com as equações originais para comparar o desempenho destes quatro modelos na reprodução dos dados experimentais relacionados ao comportamento das fases em diferentes intervalos de pressão, temperatura e composições .

Os componentes de interesse são: CO₂, etanol, glicerina, os principais triglicerídeos presentes nos óleos de soja e girassol (trioleína, trilinoleína, tripalmitina, triestearina e trilinolenina) e os ésteres etílicos correspondentes (etil oleato, etil linoleato, etil palmitato, etil esterato e etil linolenato). Em alguns casos, misturas envolvendo metanol, metil laurato, etil laurato e etil miristato foram também incluídas.

Dados experimentais isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor em pressões variando de moderadas a elevadas e de equilíbrio líquido-líquido em pressão ambiente foram modelados. Os sistemas investigados incluem misturas binárias e ternárias, a depender da disponibilidade de dados de equilíbrio na literatura aberta. Alguns conjuntos de dados de uma mesma mistura estão disponíveis em diferentes temperaturas o que possibilitou, em alguns casos, a avaliação da influência da temperatura nos parâmetros de interação binária estimados. De posse dos parâmetros de interação binária, os dados experimentais foram correlacionados com cada modelo na tentativa de reproduzi-los e avaliar o desempenho de cada modelo tomando como base os desvios absolutos entre as composições experimentais e calculadas.

Uma compilação de todos os resultados das modelagens do comportamento das fases, em forma de tabelas, está disponível no CD onde estão armazenados os Anexos referentes a esta tese.

5.2.1. Estimação de parâmetros das equações de estado para os componentes puros

Uma equação de estado deve representar corretamente o comportamento do equilíbrio de fases dos componentes puros, visto que qualquer imprecisão encontrada no cálculo do equilíbrio de fases dos componentes individuais é significativamente propagada nos cálculos da mistura. Conseqüentemente, a primeira etapa a ser seguida na aplicação das equações de estado SAFT e SAFT-CB é a determinação dos parâmetros dos componentes puros. Quando se usa a SAFT um total de seis parâmetros é requerido para cada componente associativo e quatro são requeridos para cada componente não associativo. No caso da SAFT-CB, usa-se um parâmetro adicional, ajustável apenas para o componente supercrítico, representando a não esfericidade das moléculas. Logo, o componente supercrítico possui um total de cinco parâmetros ajustáveis. Para os demais componentes este parâmetro adicional assume valor unitário.

Os parâmetros descritos no Capítulo 2 (item 2.6.2) foram determinados através do ajuste aos dados de pressão de vapor e volume/densidade molar de líquido saturado dos componentes de interesse. Para a estimação, foi utilizado o programa PE 2000, que emprega o algoritmo Simplex-Nelder-Mead para resolver o problema de otimização, isto é; minimização da função objetivo que contém a pressão de vapor e o volume molar de líquido como variáveis. De acordo com o manual do programa PE 2000, em geral, os dados de volume molar do vapor não são incluídos na otimização porque dependem, em grande extensão, da lei do gás ideal e porque eles não estão fortemente correlacionados com os parâmetros moleculares. Por isso, na ausência de dados de densidade ou volume molar de vapor, valores arbitrários destas variáveis (ex.1d-99) devem ser fornecidos ao programa.

A qualidade dos dados, experimentais ou estimados por correlações, é vital para um ajuste adequado dos parâmetros. Conseqüentemente, os dados devem ser selecionados cautelosamente. A maior dificuldade desta etapa é lidar com a escassez de dados experimentais e a variedade de dados de qualidade ignorada ou discutível e, muitas vezes, em intervalos de temperatura e pressão muito diferentes dos desejados. Os dados de pressão de vapor e densidade de líquido saturado utilizados neste trabalho estão listados no Anexo A.

Os parâmetros para o CO₂ e etanol foram determinados com dados de pressão de vapor e densidade molar de líquido saturado coletados do banco de dados do programa PE 2000 que são os mesmos listados em PFOHL e BRUNNER (1998).

Para a glicerina, a pressão de vapor foi estimada com a equação de Wagner com constantes retiradas de REID e colaboradores (1987) e o volume molar de líquido saturado foi estimado por meio da equação de Rackett [REID e colaboradores, 1987].

Os dados de densidade do etil oleato líquido foram retirados do DORTMUND DATA BANK (2006) *apud* KEFFLER e MAC LEAN (1935). A pressão de vapor foi estimada com a equação de Wagner com constantes retiradas de OLIVEIRA (1999).

Os dados de pressão de vapor dos compostos etil linoleato, etil palmitato, etil miristado, triestearina, tripalmitina e óleo de girassol foram estimados pelo método de Riedel [POLING e colaboradores, 2005]. Os volumes de líquido saturado foram estimados com a equação de Rackett [REID e colaboradores, 1987].

Para o etil estearato, foram utilizados os dados experimentais de pressão de vapor do DORTMUND DATA BANK (2006) *apud* SPIZZICHINO (1956). A densidade de líquido saturado foi obtida no DORTMUND DATA BANK (2006).

No que diz respeito ao etil laurato, dados de pressão de vapor foram retirados de van BOMMEL (1986) e KROP e colaboradores (1997). Já os dados de volume molar de líquido saturado foram obtidos com a equação de Rackett [REID e colaboradores, 1987].

No caso da trioleína, foram utilizados os dados experimentais de pressão de vapor de WEBER e colaboradores (1999) e a densidade de líquido saturado foi estimada com a equação de Rackett [REID e colaboradores, 1987].

Com relação ao óleo de soja e ao biodiesel etílico de soja, os dados de pressão de vapor foram retirados de NDIAYE (2004) que mediu a pressão de vapor nos intervalos 294,1-353,2 K para o óleo de soja e 290,4-344,3 K para o biodiesel etílico de soja. Os desvios padrões médios reportados para estes experimentos foram 0,080 e 0,062 para o óleo de soja e biodiesel de soja, respectivamente. O volume de líquido saturado foi estimado com a equação de Rackett [REID e colaboradores, 1987].

Para o metanol, os dados de pressão de vapor e densidade molar de líquido saturado foram obtidos de DAUBERT e DANNER (1981).

Os dados de pressão de vapor do metil laurato foram retirados de BUREAU e colaboradores (2001) e a densidade de líquido saturado foi retirada de VOGEL (1948) e BONHORST e colaboradores (1948).

Neste trabalho foram usados os seguintes esquemas de associação intermolecular: dois sítios 1(+)-1(-) para o etanol e quatro sítios 2(+)-2(-) para a glicerina. De acordo com a descrição dos tipos de esquemas de associação discutidos no Capítulo 2, a glicerina supostamente teria seis sítios associativos, mas devido à probabilidade da ocorrência de pontes de hidrogênio intramoleculares e impedimento espacial, para este composto foi considerado o esquema que leva em conta apenas quatro sítios associativos. Deve-se mencionar que o Programa PE 2000 não permite o uso de associações intramoleculares.

Na execução do algoritmo de estimação dos parâmetros dos componentes puros há sempre a possibilidade de encontrar múltiplas soluções para o conjunto de parâmetros desejado dentro de intervalos de desvios aceitáveis devido à existência de mínimos locais. Os parâmetros de componentes puros das equações de estado SAFT e SAFT-CB, listados nas Tabelas 5.2.1.1, 5.2.1.2, 5.2.1.3, 5.2.1.4, 5.2.1.5 e 5.2.1.6, foram aqueles que resultaram nos menores desvios percentuais de pressão de vapor e volume ou densidade molar de líquido saturado dentro de um intervalo de temperatura considerado. Estes desvios são ponderados pelo programa e o resultado é reportado como desvio na função objetivo para cada parâmetro ajustado.

Tabela 5.2.1.1. Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT-CB

	CO ₂	etanol	metanol	óleo de soja	biodiesel de soja	glicerina	óleo de girassol
Associação	-	2 Sites 1(+) 1(-)	2 Sites 1(+) 1(-)	-	-	4 Sites 2(+) 2(-)	-
μ^0/k (K)	274,3700	213,87	181,61544	187,096710	518,75142	269,81349	519,67288
v^{00} (l/mol)	0,019801	0,012449	0,0174215	0,01617200	0,1028552	0,0080791	0,0813828
m	1,000000	2,4384	1,3020258	19,809042	1,5858830	6,0699143	3,9787188
ε/k (K)	-	2791,2	2593,0375	-	-	1802,0649	-
κ	-	0,025819	0,067068	-	-	0,1181014	-
ϕ/k	52,00000	10,0	119,15024	-112,58997	5,6345183	18,69116	-41,89796
α	1,056	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Desv. (%)							
Psat.	0,40	0,28	1,03	5,70	1,24	0,47	1,37
Vlíq.	0,30	1,67	2,58	1,20	0,06	0,14	0,85
F. Objetivo	0,36	0,98	1,80	3,40	0,65	0,31	1,10
Temp. (K)	216-304	210-510	180-510	300-353	290-344	440-580	420-530

Tabela 5.2.1.2. Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT-CB

	triestearina	trioleína	tripalmitina	etil linoleato	etil estearato	etil palmitato	etil oleato
μ^0/k (K)	540,91568	661,86058	363,74024	264,6060	356,17599	201,20679	281,07560
v^{00} (l/mol)	0,0914834	0,1162986	0,0432687	0,0161246	0,0526858	0,0085075	0,0205726
m	3,6829979	2,8892152	6,9909483	8,7408382	4,2921219	14,753428	7,2525158
ε/k (K)	-	-	-	-	-	-	-
κ	-	-	-	-	-	-	-
ϕ/k	-41,587813	-92,820297	3,0030582	-2,2974242	97,451612	10,993968	15,714727
α	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Desv. (%)							
Psat.	0,61	2,72	0,04	1,54	5,33	2,18	0,96
Vlíq.	0,90	0,61	0,46	1,03	0,04	2,25	0,44
F. Objetivo	0,76	1,67	0,25	1,28	2,68	2,21	0,70
Temp. (K)	420-530	446-512	420-530	320-620	341-398	420-600	363-500

Tabela 5.2.1.3. Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT-CB

	etil laurato	etil miristato	metil laurato
μ^0/k (K)	170,55559	233,39585	289,66384
v^{00} (l/mol)	0,0019547	0,0115211	0,0311121
m	38,626973	10,38276	4,520896
ε/k (K)	-	-	-
κ	-	-	-
ϕ/k	-95,058977	-10,233703	82,694955
α	1,000	1,000	1,000
Desv. (%)			
Psat.	3,40	0,17	2,73
Vlíq.	6,21	1,21	1,86
F. Objetivo	4,82	0,69	2,29
Temp. (K)	338-548	353-500	315-452

Tabela 5.2.1.4. Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT

	triestearina	trioleína	tripalmitina	etil linoleato	etil estearato	etil palmitato	etil oleato
μ^0/k (K)	544,05486	558,55214	363,94223	264,60665	356,24660	192,42358	242,56163
v^{00} (l/mol)	0,0926476	0,0850685	0,0434404	0,0161248	0,0527067	0,0055093	0,0150010
m	3,6434756	3,8576306	6,9813293	8,7407707	4,2906268	20,480636	9,8751054
ε/k (K)	-	-	-	-	-	-	-
κ	-	-	-	-	-	-	-
ϕ/k	-41,063081	-100,27777	3,1244316	-2,2967207	97,468769	-31,319890	17,852076
Desv. (%)							
Psat.	0,58	2,81	0,04	1,54	5,33	1,21	1,18
Vlíq.	0,91	0,93	0,46	1,03	0,04	3,13	0,83
F. Objetivo	0,75	1,87	0,25	1,28	2,68	2,17	1,00
Temp. (K)	420-530	446-512	420-530	320-620	341-398	420-600	363-500

Tabela 5.2.1.5. Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT

	CO ₂	etanol	metanol	óleo de soja	biodiesel de soja	glicerina	óleo de girassol
Associação	-	2 Sites 1(+) 1(-)	2 Sites 1(+) 1(-)	-	-	4 Sites 2(+) 2(-)	-
μ^0/k (K)	216,080	215,32447	203,229	191,57815	342,6602	274,3133	518,39928
v^{00} (l/mol)	0,013578	0,0127124	0,0090429	0,0178470	0,0461437	0,0080077	0,0825145
m	1,417	2,4060394	2,3541657	18,360134	3,1946841	6,1282910	3,9339810
ε/k (K)	-	2794,0618	2372,6188	-	-	1721,4613	-
κ	-	0,0250426	0,0830446	-	-	0,0963692	-
ϕ/k	40,000	10,394176	23,156358	-111,19464	-14,929398	24,144244	-37,552248
Desv. (%)							
Psat.	0,41	0,28	2,10	5,60	1,30	0,30	2,58
Vlíq.	0,29	1,66	3,10	1,20	0,49	0,18	0,84
F. Objetivo	0,36	0,97	2,60	3,60	0,89	0,24	1,71
Temp. (K)	216-304	210-510	180-510	300-353	290-344	440-580	420-530

Tabela 5.2.1.6. Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT

	etil laurato	etil miristato	metil laurato
μ^0/k (K)	170,55800	233,39516	393,73357
v^{00} (l/mol)	0,0019549	0,011521	0,0661063
m	38,624387	10,382856	2,3537804
ε/k (K)	-	-	-
κ	-	-	-
ϕ/k	-95,05643	-11,234476	144,48204
Desv. (%)			
Psat.	3,45	0,17	3,12
Vlíq.	6,19	1,21	0,73
F. Objetivo	4,82	0,69	1,92
Temp. (K)	338-548	353-500	315-452

De modo geral, os parâmetros calculados para os compostos investigados revelaram um ajuste satisfatório com desvios na função objetivo inferiores a 5%. Alguns componentes, por exemplo, óleo de soja, etil laurato e metil laurato, apresentaram desvios elevados em pressão de vapor e/ou densidade. Dentre as possíveis razões, as seguintes foram identificadas:

- Erros das correlações usadas para a estimação das constantes críticas, fator acêntrico e temperatura normal de ebulição, e, até mesmo, pressão de vapor e volume molar de líquido saturado. Devido à ausência de propriedades físicas dos compostos puros de interesse na literatura, métodos preditivos foram utilizados para a obtenção de muitas propriedades.

- Erros na medição das propriedades cujos dados experimentais estão disponíveis na literatura, principalmente pressão de vapor. A maioria dos compostos de interesse neste estudo apresenta solubilidade muito baixa em CO₂ o que resulta em dificuldades nos experimentos de equilíbrio líquido-vapor em pressões elevadas.
- Muitas fontes não reportam a incerteza dos seus experimentos e algumas vezes a pureza das substâncias usadas não atinge 98%, como é o caso dos triglicerídeos.
- As propriedades dos óleos comerciais de soja e girassol e do biodiesel etílico de soja usadas na modelagem foram obtidas pela média dos valores de cada constituinte ponderados com suas respectivas percentagens mássicas apresentadas na Tabela 4.3.1.

A descrição dos parâmetros no contexto dos modelos baseados na termodinâmica estatística (SAFT e SAFT-CB) está disponível no Capítulo 2. Os valores dos parâmetros não foram arredondados porque o número de casas decimais influencia fortemente nos resultados.

No caso específico da SAFT-CB, apenas cinco parâmetros de componente puro são requeridos para o fluido supercrítico. O tamanho da cadeia de esferas rígidas, m , assume um valor unitário, já que o componente supercrítico é tratado como um corpo convexo. Como não há associação, os parâmetros ε/k and κ são nulos.

Os parâmetros de componentes puros mostrados nas Tabelas 5.2.1.1 e 5.2.1.5 foram usados para a predição das curvas de saturação do CO₂ e etanol com os modelos SAFT-CB e SAFT que estão apresentadas respectivamente nas Figuras 5.2.1.1 e 5.2.1.2. Estes compostos foram escolhidos porque possuem os pontos críticos determinados experimentalmente. Além disso, representam um fluido supercrítico e um associativo. Pode-se observar que os valores experimentais dos pontos críticos do CO₂ (73,8 bar e 304,1 K) e etanol (61,4 bar e 513,9 K) são corretamente preditos pela equação de estado SAFT-CB. Contrariamente, a equação de estado SAFT não reproduz corretamente as constantes críticas do CO₂ de acordo com a Figura 5.2.1.1.

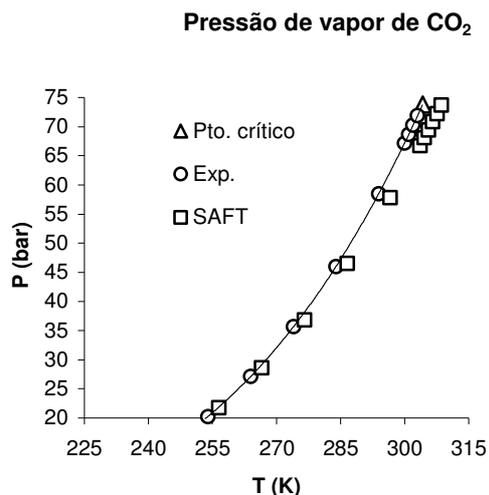


Figura 5.2.1.1. Curva de pressão de saturação do CO₂ calculada com as equações de estado SAFT-CB e SAFT. Linha pontilhada: pressão de vapor calculada com SAFT-CB.

Não faz sentido mostrar estas curvas para a maioria dos componentes envolvidos no processamento do biodiesel, tendo em vista que seus pontos críticos são estimados. Os demais compostos não necessariamente devem ter seus pontos críticos reproduzidos com exatidão, pois os intervalos de pressão e temperatura usados para obter as propriedades físicas, pressão de vapor e volume molar de líquido saturado, empregadas no ajuste dos parâmetros não contemplam os pontos críticos.

No caso do etanol, a Figura 5.2.1.2 mostra que a predição com a SAFT é idêntica àquela da SAFT-CB, pois, conforme foi explicado no Capítulo 2, estes dois modelos termodinâmicos são idênticos quando o parâmetro de forma do componente, α , tem valor unitário.

avaliação mais criteriosa sobre a qualidade dos dados e, por consequência, dos parâmetros ajustados.

A seguir são apresentados os resultados das modelagens do equilíbrio de fases (líquido-vapor e líquido-líquido) principalmente de sistemas binários envolvendo os compostos que fazem parte da reação global de formação de biodiesel considerada nesta tese, incluindo o CO₂. Alguns sistemas ternários tais como biodiesel etílico de soja+etanol+glicerina, biodiesel de soja+etanol+óleo de soja foram também modelados. Todos os resultados das modelagens do comportamento das fases das misturas investigadas estão disponíveis nos Anexos B-S em forma de tabelas contendo os dados experimentais, valores preditos pelos modelos, assim como os parâmetros de interação binária correspondentes.

5.2.2.1. Mistura binária CO₂ + etanol

Neste trabalho muita ênfase foi dada a esta mistura devido à importância do conhecimento do comportamento das fases para a síntese enzimática do biodiesel com etanol subcrítico na presença de CO₂ e para a síntese não catalítica com a mistura supercrítica etanol+CO₂. Etanol é reagente e está presente em excesso na reação em ambas as situações.

Devido à elevada não idealidade da mistura, decorrente da natureza das moléculas dos componentes e das condições de pressão empregadas, a etapa de reação e parte da seção de separação requerem o uso de modelos termodinâmicos mais potentes para sua modelagem. Além disso, os cálculos de equilíbrio líquido-vapor são relevantes para possíveis estimativas do ponto crítico desta mistura em composições distintas. Entretanto, muitos modelos termodinâmicos falham na região crítica das misturas devido às peculiaridades do estado crítico que é um estado de equilíbrio situado essencialmente entre regiões de estabilidade e instabilidade com relação ao número de fases. Aqueles que não falham requerem regras de mistura mais robustas e, às vezes, com mais de dois parâmetros de interação binária ajustáveis. Nas misturas, ao contrário das substâncias puras, um ponto crítico não é necessariamente caracterizado pela mais alta pressão e temperatura em que existem duas fases. De acordo com HENDERSON e colaboradores (2010), ao longo da região crítica, ocorre uma transição peculiar

denominada fase de transição de segunda ordem. Ela difere da transição de primeira ordem que existe ao longo da fronteira entre as fases através dos pontos de bolha e orvalho.

Sistema 1.1. CO₂(1)+etanol(2) a 313,14 K

Este sistema contém a mistura CO₂(1)+etanol(2) a 313,14 K com 16 pontos experimentais P - x - y , no intervalo de fração molar de CO₂ 0 a 0,8, publicados por TOCHIGI e colaboradores (2010). É um dos poucos conjuntos de dados com composição experimental da fase vapor juntamente com a fase líquida. Os autores reportaram desvio experimental $\pm 0,005$ em fração molar para ambas as fases. A relevância da modelagem deste sistema se deve ao fato de a temperatura ser próxima de 318,15 K que é utilizada para a síntese enzimática do biodiesel na presença de CO₂ (~45°C).

Como os dados contêm composições experimentais das duas fases, os parâmetros de interação binária dos modelos SAFT-CB, SAFT, PR e PR-MKP foram ajustados primeiramente aos dados de fração molar apenas da fase líquida (x_i) e depois aos dados de ambas as fases simultaneamente (x_i e y_i). Para tanto, a função objetivo utilizada na otimização dos parâmetros (desvio relativo quadrático) contempla apenas a composição da fase líquida no primeiro caso e as composições das duas fases no segundo.

A Figura 5.2.2.1 mostra os desvios absolutos médios entre as frações molares da fase líquida x_i experimentais e calculadas com cada um dos modelos utilizando os parâmetros ajustados com ambas as composições. Em geral o ajuste dos parâmetros com a função objetivo contendo as composições das fases líquida e vapor apresentou resultados insatisfatórios, pois levou a maiores desvios na composição da fase líquida. Apesar do péssimo desempenho com parâmetros ajustados às fases líquida e vapor, PR apresentou os melhores resultados com os parâmetros ajustados à fase líquida. O menor desvio absoluto em x_i foi obtido para PR (0,0135) enquanto PR-MKP conduziu ao menor desvio absoluto em y_i (0,0013).

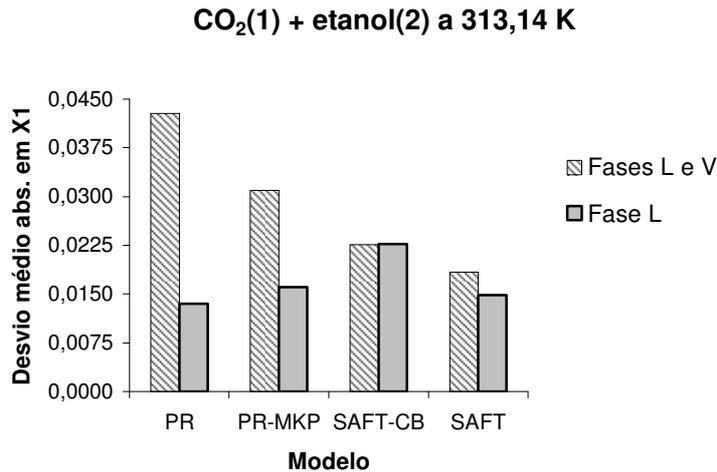


Figura 5.2.2.1. CO₂(1)+etanol(2) a 313,14 K. Desempenho dos modelos com parâmetros de interação binária ajustados com composição da fase líquida e de ambas as fases. Dados experimentais de TOCHIGI e colaboradores (2010).

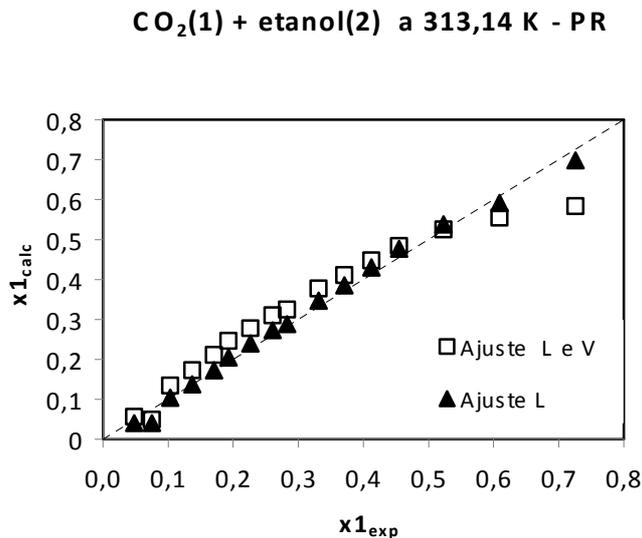


Figura 5.2.2.2. CO₂(1)+etanol(2) a 313,14 K. Composição de CO₂ na fase líquida experimental vs. calculada com PR. Parâmetros de interação binária: ajuste L e V ($k_{12}=0,12134018$, $l_{12}=0,06504492$), ajuste L ($k_{12}=0,10046317$, $l_{12}=0,01855101$). Dados experimentais de TOCHIGI e colaboradores (2010).

No intuito de avaliar os desvios ao longo de todo o intervalo de composições avaliado, a Figura 5.2.2.2 apresenta os desvios em fração molar de CO₂ na fase líquida obtidos com o modelo PR usando parâmetros ajustados com as composições das duas fases e apenas para fase líquida. Os menores desvios ocorreram com os parâmetros ajustados à composição da fase líquida. Pode-se observar que os maiores desvios foram

detectados nos pontos de altas concentrações de CO₂ e, conseqüentemente, altas pressões do diagrama *P-x*.

Investigando os desvios na fase vapor em todo o intervalo de composições considerado, a Figura 5.2.2.3 exhibe os desvios em fração molar de CO₂ na fase vapor obtidos com o modelo PR usando parâmetros ajustados com as composições das duas fases e apenas para fase líquida. De modo semelhante ao comportamento observado na Figura 5.2.2.2, os maiores desvios ocorreram nos pontos de elevadas concentrações de CO₂. Os parâmetros estimados com as composições das duas fases apresentaram resultados mais próximos dos valores experimentais contrastando com o comportamento detectado na Figura 5.2.2.1 que expõe os desvios absolutos médios. Entretanto, é necessário enfatizar que estes desvios na fase vapor têm importância relativa, já que a solubilidade do etanol no CO₂ nesta temperatura é baixa e a fração molar de CO₂ na fase vapor, na região onde os maiores desvios ocorrem, é superior a 0,9900.

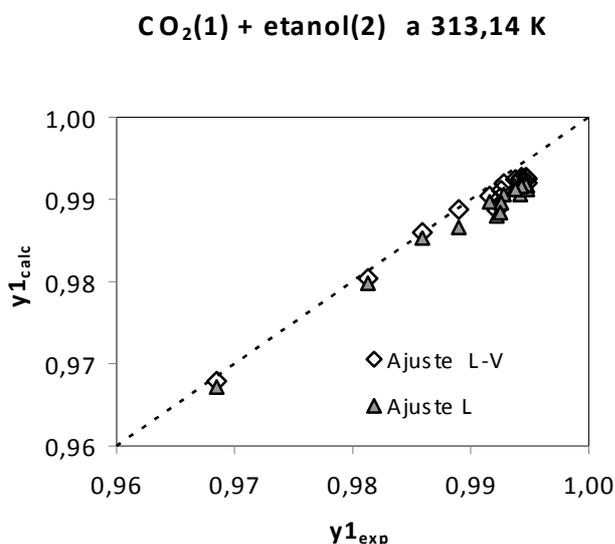


Figura 5.2.2.3. CO₂(1)+etanol(2) a 313,14 K. Composição de CO₂ na fase vapor experimental vs. calculada via PR. Parâmetros de interação binária: ajuste L-V ($k_{12}=0,12134018$, $l_{12}=0,06504492$), ajuste L ($k_{12}=0,10046317$, $l_{12}=0,01855101$). Dados experimentais de TOCHIGI e colaboradores (2010).

Com o objetivo de comparar os resultados com dados de outros autores medidos a 313,15 K, a Figura 5.2.2.4 mostra o desempenho dos modelos SAFT-CB e PR-MKP que representaram mais adequadamente os dados experimentais. KATO e colaboradores

(2009) publicaram dez pontos P - x a 313,15 K com um intervalo de frações molares de CO_2 na fase líquida acima de 0,8 que foi o limite máximo usado por TOCHIGI e colaboradores (2010).

Na tentativa de avaliar a reprodutibilidade da composição nos extremos do diagrama, pode-se constatar que SAFT-CB teve desempenho inadequado entre frações molares 0,5 e 0,8. Por sua vez, PR-MKP representou corretamente os dados experimentais em todo o intervalo considerado. Um resultado semelhante foi observado com um conjunto de onze pontos P - x - y medidos a 313,15 K por YOON e colaboradores (1993).

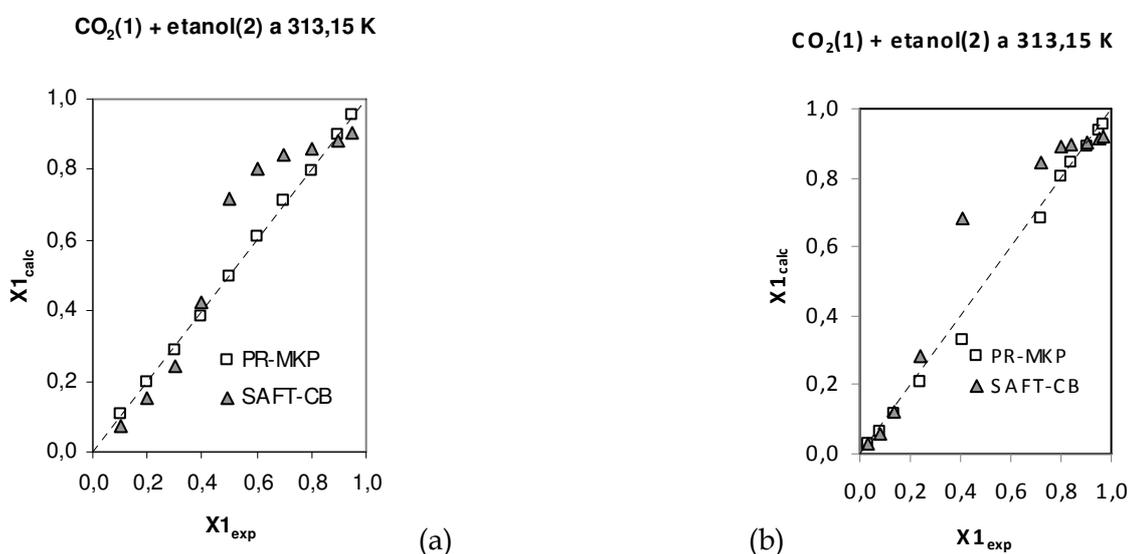


Figura 5.2.2.4. $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$ a 313,15 K. (a) Dados experimentais de KATO e colaboradores (2009). Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,6579985$, $l_{12}=0,57062914$, $\lambda_{12}=0,69823999$) e SAFT-CB ($k_{12}=0,07886003$, $\lambda_{12}=0,14114886$). (b) Dados experimentais de YOON e colaboradores (1993). Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,65463788$, $l_{12}=0,56081164$, $\lambda_{12}=0,69283695$) e SAFT-CB ($k_{12}=0,02791837$, $\lambda_{12}=0,018961429$).

Os resultados da modelagem deste sistema, incluindo aqueles obtidos com YOON e colaboradores (1993) e KATO e colaboradores (2009), utilizando os parâmetros estimados via composição da fase líquida, estão disponíveis no Anexo B. Para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 1.2. CO₂(1)+etanol(2) a 313,4 e 333,4 K

Este sistema é composto pela mistura CO₂(1)+etanol(2) em duas temperaturas (313,4 e 333,4 K) com 10 e 13 pontos experimentais P - x - y , respectivamente, com frações molares de CO₂ variando de 0 a 0,9. Os dados experimentais foram publicados por SUZUKI e colaboradores (1990) com desvios de 1% em x_i e 3% em y_i . A disponibilidade de dados P - x - y em duas temperaturas relativamente próximas a 318,15 K com pontos de fração molar de CO₂ acima de 0,9 faz com que a modelagem deste sistema possa servir como uma fonte potencial de informação sobre o comportamento dos modelos e seus parâmetros. De modo idêntico ao Sistema 1, os resultados foram insatisfatórios com os parâmetros ajustados aos dados das fases líquida e vapor simultaneamente. Por isso, a modelagem foi conduzida com os parâmetros obtidos a partir de dados de composição da fase líquida apenas. PR-MKP e SAFT correlacionaram melhor os dados experimentais.

PR-MKP foi o melhor modelo a 313,4 K (desvio médio abs. $x_i = 0,0024$ e $y_i = 0,0026$) em todo o intervalo de composições conforme mostra a Figura 5.2.2.5. SAFT-CB e PR comportaram-se de modo idêntico ao Sistema 1.1 e falharam nas proximidades da região crítica.

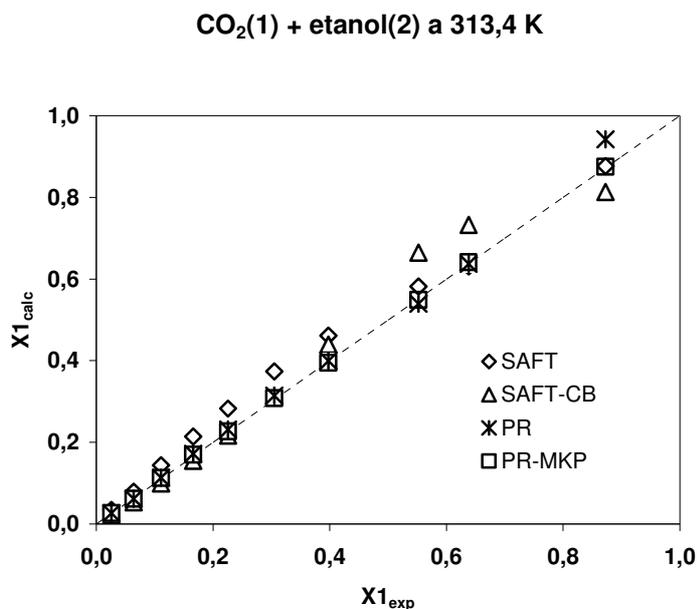


Figura 5.2.2.5. CO₂(1)+etanol(2) a 313,4 K. Desempenho dos modelos. Dados experimentais de SUZUKI e colaboradores (1990).

PR-MKP correlacionou satisfatoriamente os dados experimentais da fase líquida a 313,4 K até em pressões equivalentes ao ponto crítico do CO₂, como pode ser observado na Figura 5.2.2.6. No entanto, em pressões superiores a 35 bar tanto SAFT com PR-MKP falharam em reproduzir os dados experimentais da fase vapor, mas PR-MKP mostrou melhor desempenho de acordo com a Figura 5.2.2.7. A 333,4 K PR-MKP também forneceu os melhores resultados com desvio médio abs. $x_i = 0,0054$ e $y_i = 0,0090$.

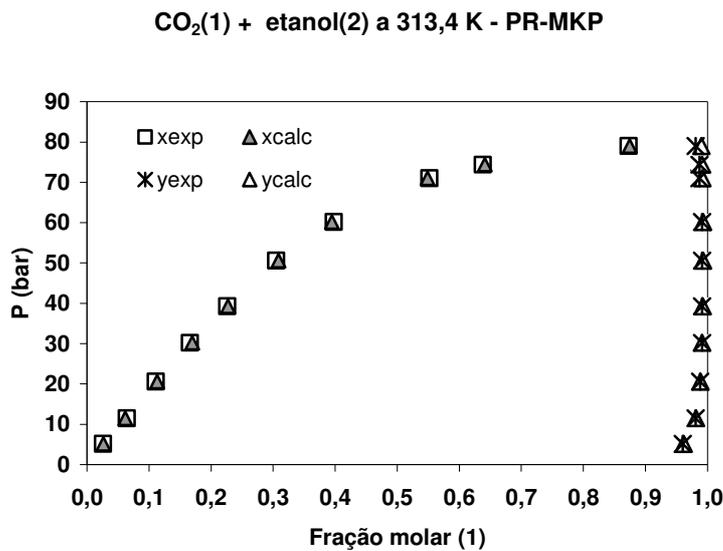


Figura 5.2.2.6. CO₂(1)+etanol(2). Curva P - x - y a 313,4 K obtida com PR-MKP. Dados experimentais de SUZUKI e colaboradores (1990).

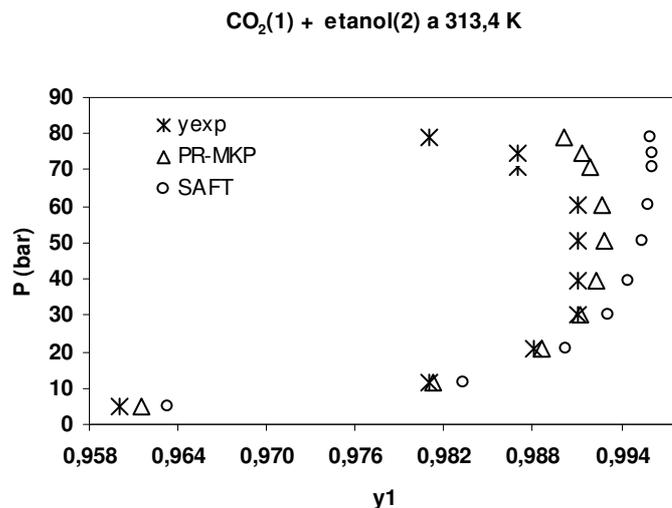


Figura 5.2.2.7. CO₂(1)+etanol(2). Curva P - y a 313,4 K com os modelos SAFT e PR-MKP. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,61132587$, $l_{12}=0,52494768$, $\lambda_{12}=0,64296853$) e SAFT ($k_{12}=0,03958260$, $\lambda_{12}=-0,0107887$). Dados experimentais de SUZUKI e colaboradores (1990).

A Figura 5.2.2.8 exibe o diagrama P - x - y a 333,4 K com os valores de fração molar de CO_2 na fase líquida calculados com SAFT e PR-MKP. Ao contrário do resultado obtido a 313,4 K, SAFT falhou ao reproduzir os dados experimentais na região crítica.

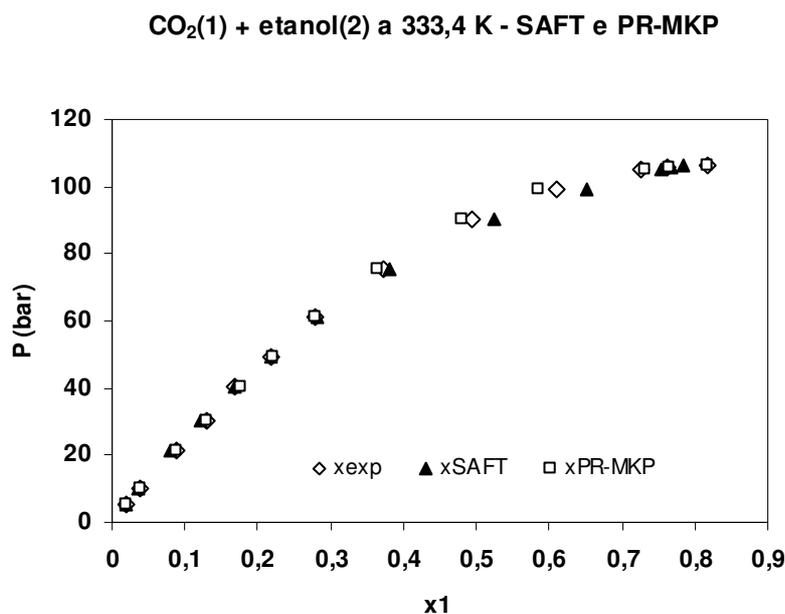


Figura 5.2.2.8. $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$. Curva P - x - y a 333,4 K obtida com SAFT e PR-MKP. Parâmetros de interação binária: SAFT ($k_{12}=0,06247882$, $\lambda_{12}=0,04823712$) e PR-MKP ($k_{12}=0,26687837$, $l_{12}=0,17158994$, $\lambda_{12}=0,23505543$). Dados experimentais de SUZUKI e colaboradores (1990).

Uma comparação entre os modelos PR-MKP, SAFT e SAFT-CB na predição da composição da fase vapor é ilustrada na Figura 5.2.2.9 onde é visível que tanto SAFT como SAFT-CB subestimaram os valores de solubilidade do etanol no CO_2 em praticamente todo o intervalo de pressão. PR-MKP demonstrou desempenho satisfatório até pressões em torno de 100 bar.

CO₂(1) + etanol(2) a 333,4 K

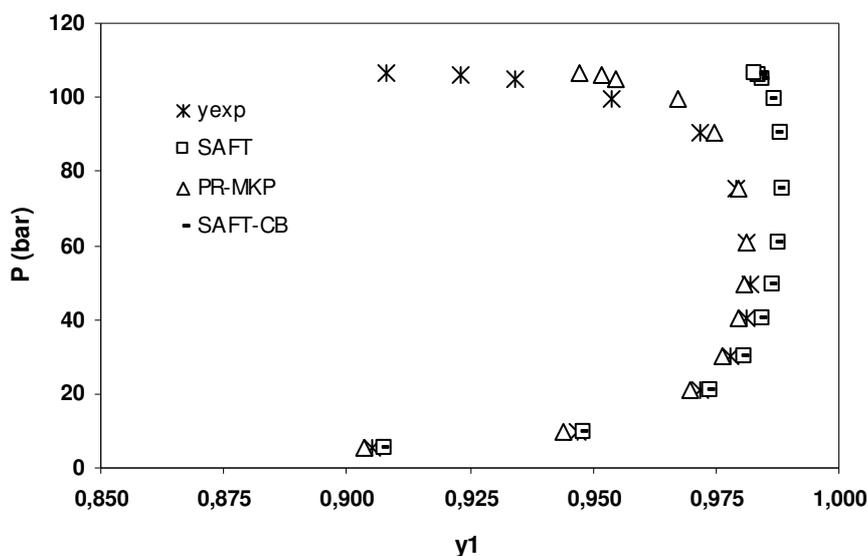


Figura 5.2.2.9. CO₂(1)+etanol(2). Curva P - y a 333,4 K obtida com SAFT, SAFT-CB e PR-MKP. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,26687837$, $l_{12}=0,17158994$, $\lambda_{12}=0,23505543$), SAFT-CB ($k_{12}=0,07730962$, $\lambda_{12}=0,08908960$) e SAFT ($k_{12}=0,06247882$, $\lambda_{12}=0,04823712$). Dados experimentais de SUZUKI e colaboradores (1990).

Os resultados da modelagem realizada para este sistema, com os parâmetros estimados via composição da fase líquida, estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 1.3. CO₂(1)+etanol(2) a 298,15, 313,15, 318,15 e 323,15 K

Este sistema contém dados experimentais P - x da mistura CO₂(1)+etanol(2) em temperaturas 298,15-323,15 K com intervalo de composições 0,2-0,8 e pressões que atingem valores superiores às pressões críticas do etanol e do CO₂. Os dados experimentais foram retirados de NASCIMENTO (2010) com desvios estimados de $\pm 1\%$ em x_i . Uma peculiaridade deste sistema é o fato de ser o único que contempla medidas de equilíbrio líquido-vapor a 318,15 K que corresponde à temperatura em que foi realizada a síntese enzimática de biodiesel de soja na presença de CO₂ supercrítico nesta tese.

De acordo com a Figura 5.2.2.10 a 318,15K PR-MKP e SAFT correlacionaram adequadamente os dados experimentais, com desvios médios absolutos na composição da fase líquida de 0,0095 e 0,0225, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado nas demais temperaturas.

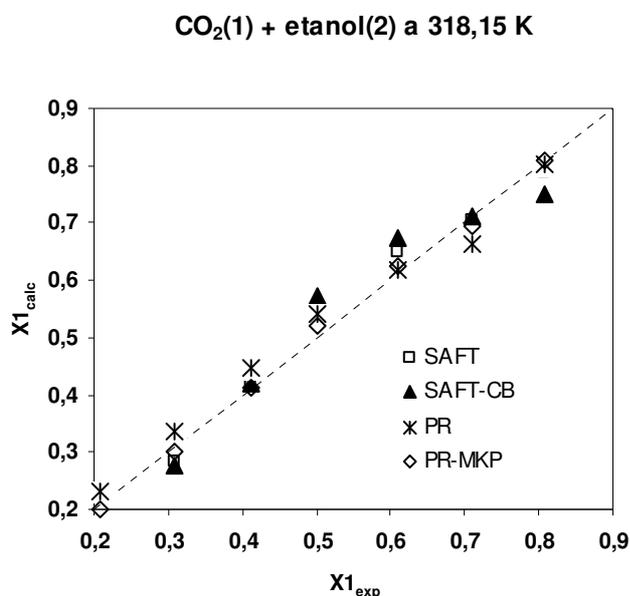


Figura 5.2.2.10. CO₂(1)+etanol(2) a 318,15 K. Desempenho dos modelos. Dados experimentais de NASCIMENTO (2010).

A Figura 5.2.2.11 mostra o desempenho do modelo MPK a 298,15 e 318,15 K no que diz respeito à predição da composição de CO₂ na fase líquida, incluindo os valores na região crítica a 318,15 K.

Como os resultados com PR-MKP revelaram-se promissores na região crítica a 318,15 K, os parâmetros ajustados nesta temperatura foram utilizados para o cálculo do diagrama P - x - y com o objetivo de prever o ponto crítico da mistura nesta temperatura.

Tais diagramas podem ser obtidos utilizando-se o Programa PE 2000 no modo preditivo que usa pontos além daqueles experimentais, como mostra a Figura 5.2.2.12.

CO₂(1) + etanol(2) a 298,15 e 318,15 K - PR-MKP

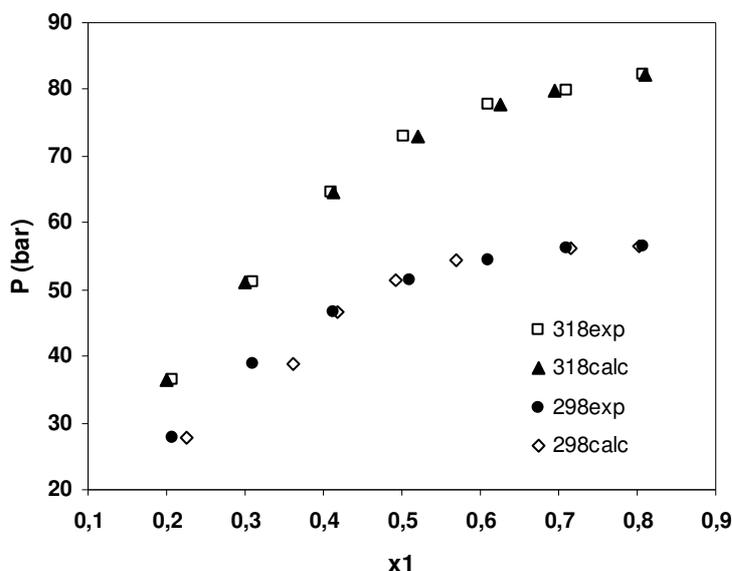


Figura 5.2.2.11. CO₂(1)+etanol(2). Curva $P-x$ a 298,15 e 318,15 K. Parâmetros de interação binária de PR-MK: 298,15K ($k_{12}=0,46626944$, $l_{12}=0,38551546$, $\lambda_{12}=0,45219433$) e 318,15K ($k_{12}=0,35546599$, $l_{12}=0,27043366$, $\lambda_{12}=0,34730721$). Dados experimentais de NASCIMENTO (2010).

O ponto crítico estimado nesta temperatura corresponde a aproximadamente 88 bar e 97% mol de CO₂ conforme mostra a Figura 5.2.2.12.

Os valores reportados graficamente por PÖHLER e KIRAN (1997) indicam que a 318,15 K uma mistura binária contendo aproximadamente 97% de CO₂, tem pressão crítica de aproximadamente 79 bar. É importante ressaltar a imprecisão na leitura do gráfico. Além disso, os valores disponíveis na região do gráfico correspondente às altas concentrações de CO₂ foram obtidos através de correlação de dados de temperaturas críticas calculadas por LI (1971). Portanto, a comparação entre os valores dos pontos críticos obtidos nesta modelagem e os disponíveis na fonte citada deve ser feita com cautela.

Um outro dado experimental de ponto crítico desta mistura (93,8% mol de CO₂ e 86,35 bar) a 318,24 K foi reportado por YEO e colaboradores (2000).

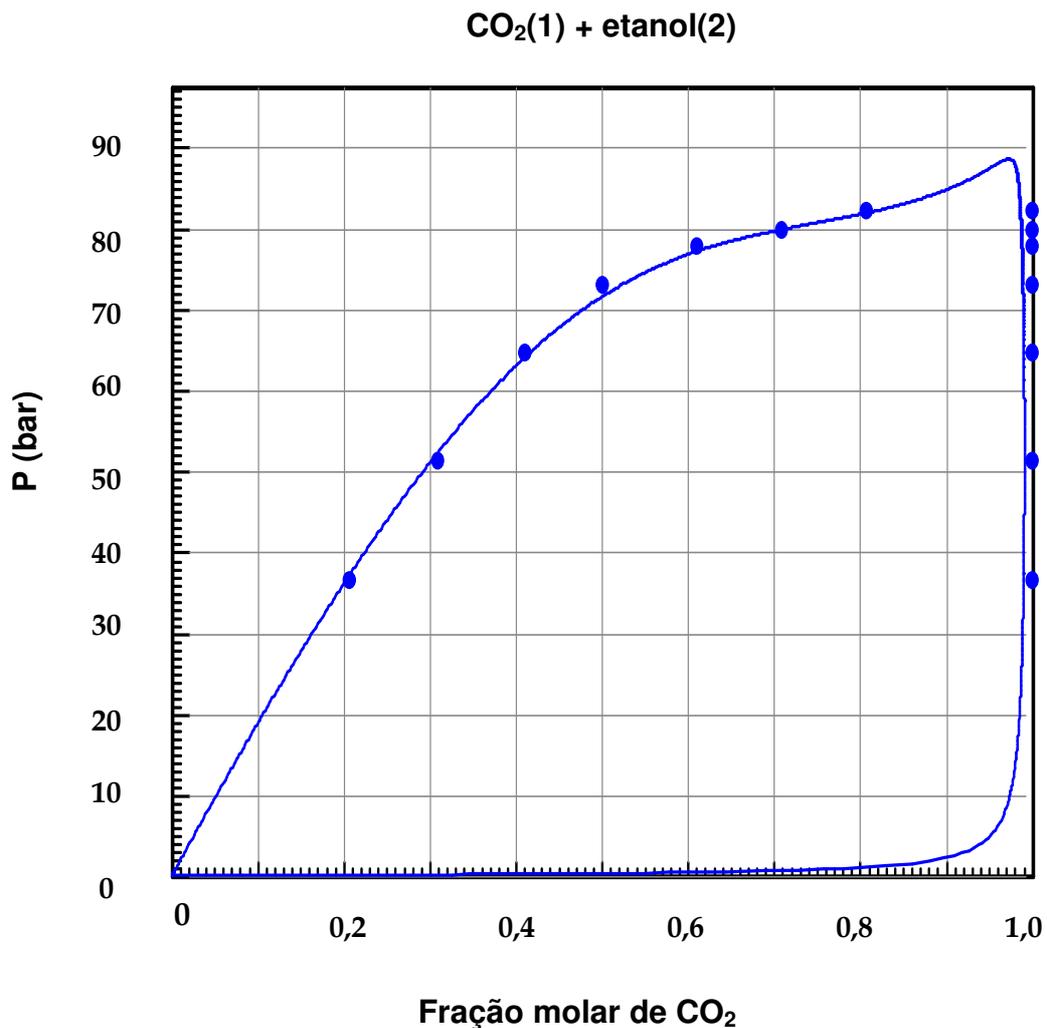


Figura 5.2.2.12. CO₂(1)+etanol(2) a 318,15 K Predição da curva P - x - y com PR-MKP. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,35546599$, $l_{12}=0,27043366$, $\lambda_{12}=0,34730721$). Dados experimentais de NASCIMENTO (2010).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 3.4. CO₂(1)+etanol(2) a 333,2 - 433,2 K

Trata-se de um sistema composto pela mistura CO₂(1)+etanol(2) em 10 diferentes temperaturas (333,2-433,2 K) com intervalos de 10 K. Os dados experimentais de WU e colaboradores (2006), apesar de cobrirem intervalos de concentração limitados em

certas temperaturas (0,4 a 0,9 de CO₂ na fase líquida para as temperaturas mais baixas e 0,2 a 0,6 para temperaturas mais elevadas), constituem um conjunto de dados P - x numa faixa de temperatura bastante ampla. Apesar da limitação de não dispor de dados em faixas amplas de fração molar, este sistema serve para obterem-se informações sobre a tendência dos parâmetros de interação binária com a temperatura investigada. Desse modo, avalia-se a possibilidade de extrapolar os parâmetros para usar nos cálculos de processo nas seções de reação e separação via simulador para os processos envolvendo misturas destes dois componentes. Os autores reportaram desvios absolutos médios de seus dados experimentais em relação a outros dados disponíveis na literatura [GALICIA-LUNA e colaboradores, 2000 e PFHOL e colaboradores, 1999] inferiores a 2%.

Um resumo dos resultados da modelagem, fundamentado no desempenho dos modelos expresso em forma de desvios absolutos médios em x_i para cada temperatura, é apresentado na Figura 5.2.2.13. Excetuando-se PR-MKP, os modelos não foram bem sucedidos no intervalo 333,2-353 K. PR só mostrou melhor desempenho nas temperaturas 363,2-383,2 K. SAFT e SAFT-CB forneceram resultados semelhantes exceto nas temperaturas mais baixas (333,2-353 K). PR-MKP foi o modelo que manteve a maior regularidade na reprodução dos dados experimentais ao longo de todo o intervalo de temperatura considerado.

Visando à determinação da influência da temperatura e avaliando a possibilidade de prever o equilíbrio líquido-vapor em temperaturas dentro do intervalo de validade dos parâmetros, o desempenho de todos os modelos foi avaliado a 333,2 e 413,2 K com relação à predição da composição de CO₂ na fase líquida conforme mostra a Figura 5.2.2.14. Pode-se observar que a 333,2 K PR-MKP foi superior aos demais modelos ao correlacionar adequadamente os valores experimentais de x_i . SAFT apresentou o segundo melhor desempenho. Já a 413,2 K, os modelos SAFT, SAFT-CB e PR-MKP tiveram desempenhos praticamente idênticos e apresentaram desvios razoáveis em frações molares acima de 0,5 o que corresponde à região de pressões mais elevadas.

CO₂(1) + etanol(2) - Desempenho dos modelos

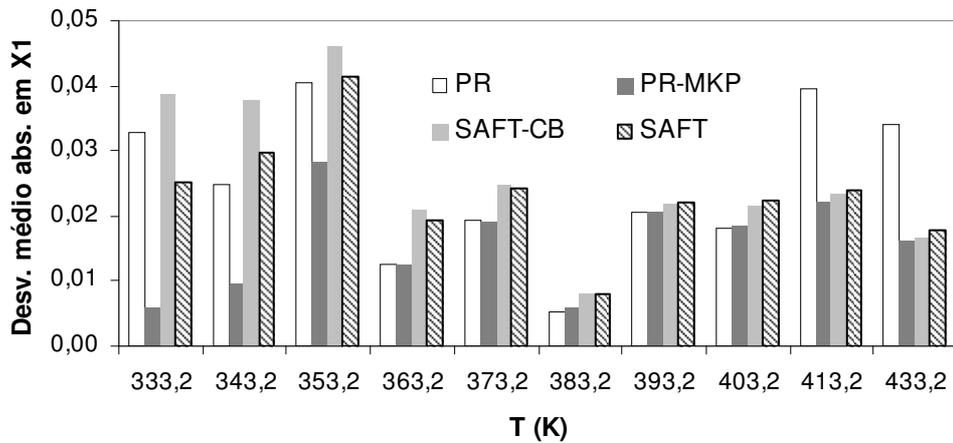


Figura 5.2.2.13. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho dos modelos em diferentes temperaturas. Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

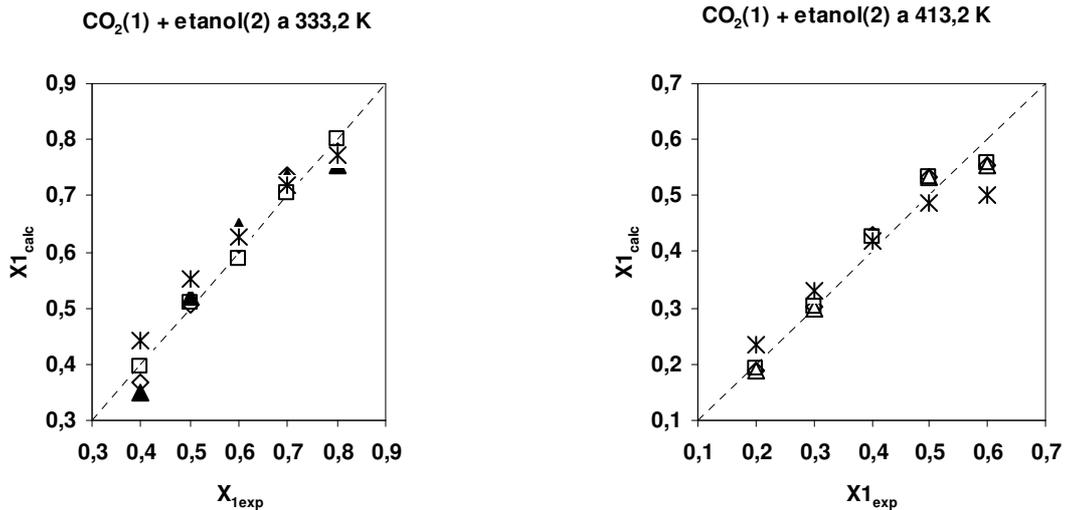


Figura 5.2.2.14. CO₂(1)+etanol(2) a 333,2 e 413,2 K. Desempenho dos modelos. Dados experimentais de WU e colaboradores (2006). ▲ SAFT-CB a 333,2 K, * PR, □ PR-MKP, Δ SAFT-CB 413,2 K, ◇ SAFT.

A avaliação da dependência dos parâmetros de interação binária com a temperatura foi realizada para todos os modelos no intervalo de temperatura investigado. Com o objetivo de observar apenas possíveis tendências, cada parâmetro foi posto num gráfico tendo a temperatura como variável independente conforme mostram as Figuras 5.2.2.15-20.

Os resultados revelaram que em todos os modelos a temperatura influencia substancialmente os parâmetros de interação binária. Embora seja uma prática comumente utilizada pelos usuários dos simuladores comerciais, diante de uma variação de 100°C é necessário ter cuidado ao usar parâmetros constantes, principalmente num sistema como CO₂+etanol.

WU e colaboradores (2006) correlacionaram os dados experimentais com PR usando um único conjunto de parâmetros de interação binária para todo o intervalo de temperatura e concluíram que este modelo é incapaz de prever com exatidão os diagramas de fases da mistura em questão. De acordo com as Figuras 5.2.2.15 e 5.2.2.16, os parâmetros da SAFT e SAFT-CB, k_{12} e λ_{12} , apresentam tendências descendente e ascendente, respectivamente, ao longo do intervalo de temperatura.

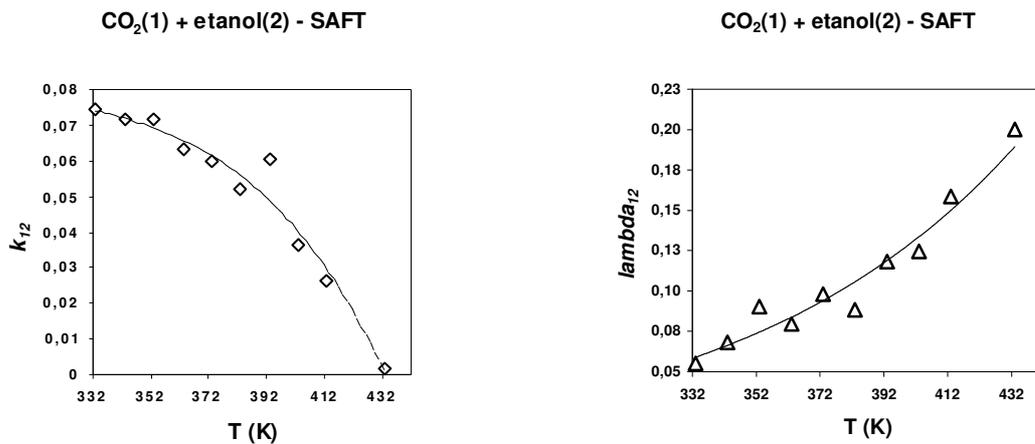


Figura 5.2.2.15. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo SAFT, k_{12} e λ_{12} . Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

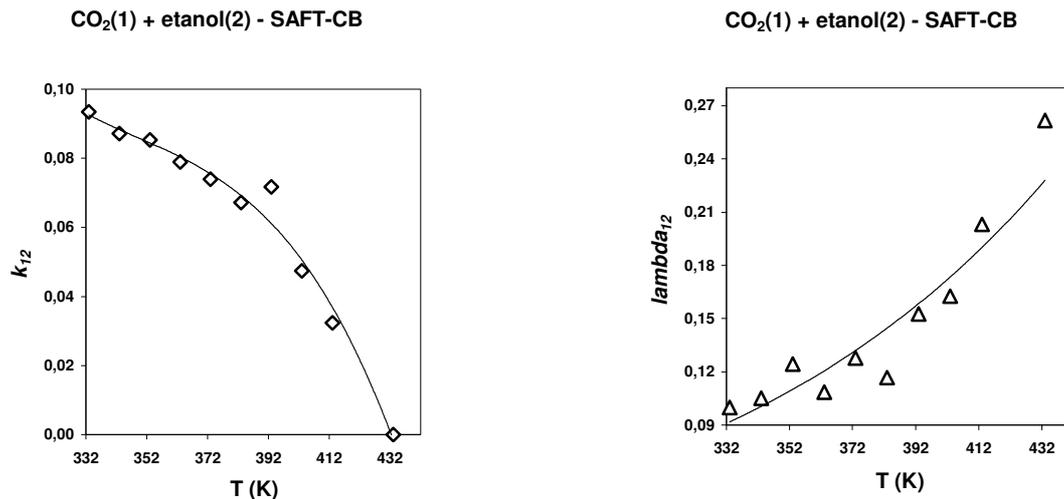


Figura 5.2.2.16. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo SAFT-CB, k_{12} e λ_{12} . Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

Com relação aos modelos PR e PR-MKP, as Figuras 5.2.2.17-19, mostram que todos os parâmetros (k_{12} , l_{12} , e λ_{12}) possuem comportamento aleatório ao longo do intervalo de temperatura e exibem tendências que revelam a existência de mínimo.

Deve-se levar em consideração que nesta avaliação não foi considerada a performance de cada modelo em cada temperatura, pois conforme mostra a Figura 5.2.2.13, PR teve desempenho sofrível em temperaturas altas e baixas e no intervalo 363,2-403,2 K, em que este modelo funcionou adequadamente, ambos os parâmetros exibem tendência decrescente com a temperatura.

No caso de PR-MKP, houve regularidade no desempenho em praticamente todo o intervalo de temperatura e, conseqüentemente, a tendência à existência de mínimo pode ser verdadeira para todos os parâmetros.

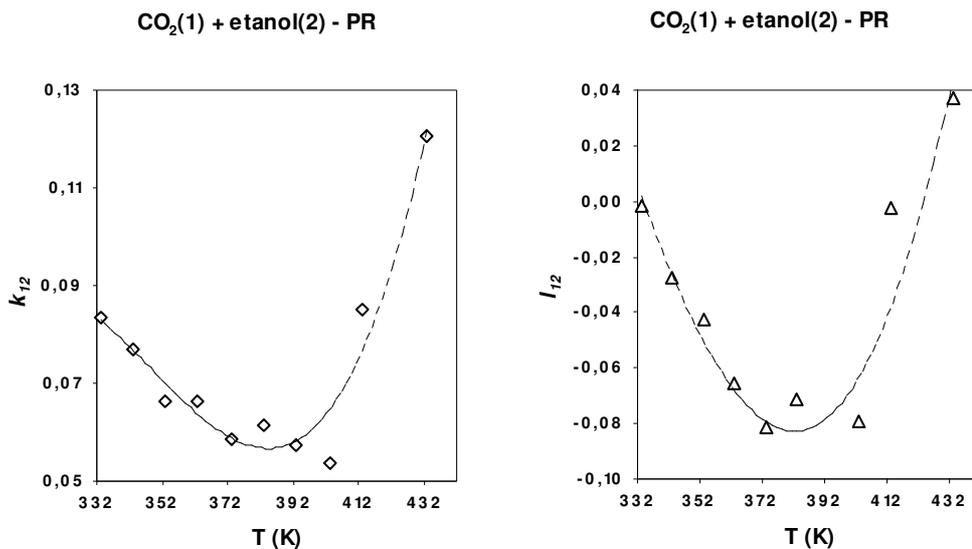


Figura 5.2.2.17. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo PR, k_{12} e l_{12} . Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

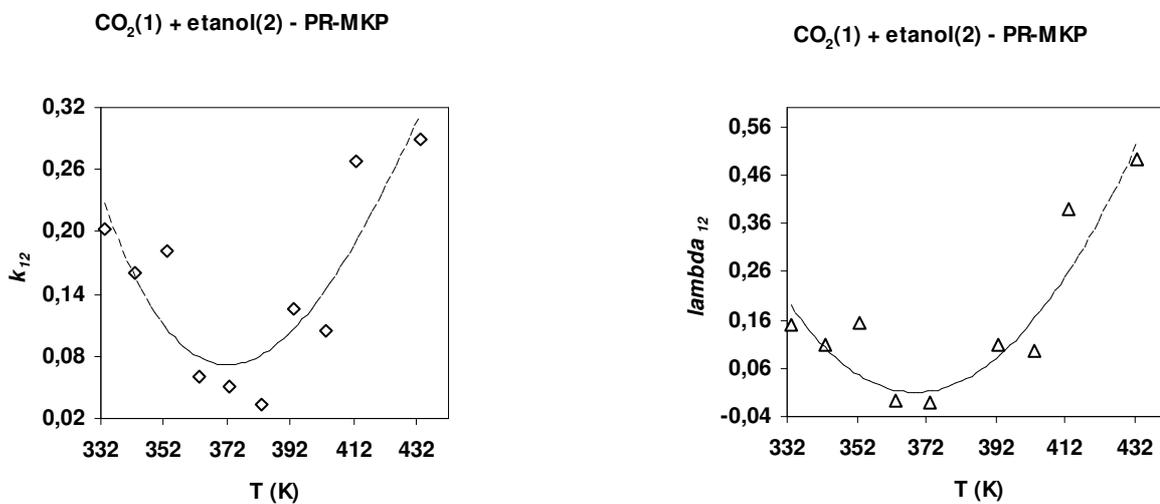


Figura 5.2.2.18. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo PR-MKP, k_{12} e λ_{12} . Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

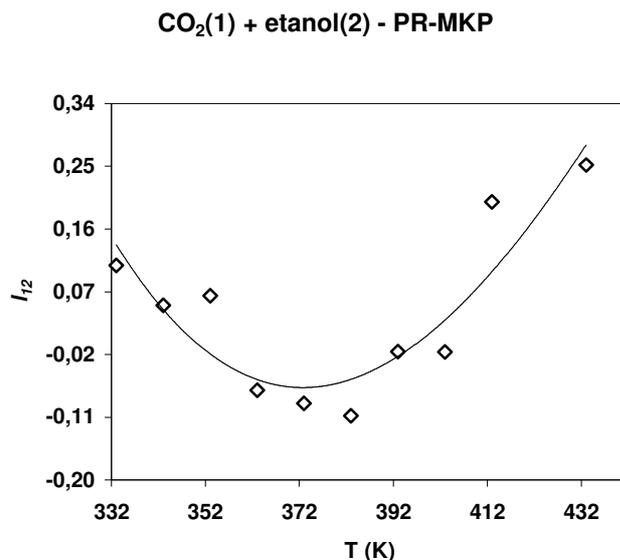


Figura 5.2.2.19. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura no parâmetro de interação binária do modelo PR-MKP, l_{12} . Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

Como o modelo PR-MKP mostrou-se promissor ao correlacionar os dados experimentais, a dependência de seus parâmetros com a temperatura foi avaliada com maior rigor.

A Figura 5.2.2.20 mostra o desempenho do modelo PR-MKP em três temperaturas correspondentes ao início, meio e final do intervalo considerado através de curvas $P-x$, a 333,2, 373,2 e 413,2 K, às quais foram atribuídas linhas de tendência. O objetivo foi avaliar a performance do modelo não somente em termos de desvio médio absoluto em x_i , mas ao longo do intervalo de composição. Observou-se que os desvios pontuais em composição da fase líquida são pequenos até 110 bar nas três temperaturas. Em pressões superiores a este valor os desvios aumentam.

De qualquer forma, se houver a intenção de se determinar uma correlação dos parâmetros com a temperatura no intervalo considerado, o modelo mais apropriado para tal fim é o PR-MKP.

CO₂(1) + etanol(2) a 333,2, 373,2 e 413,2K - PR-MKP

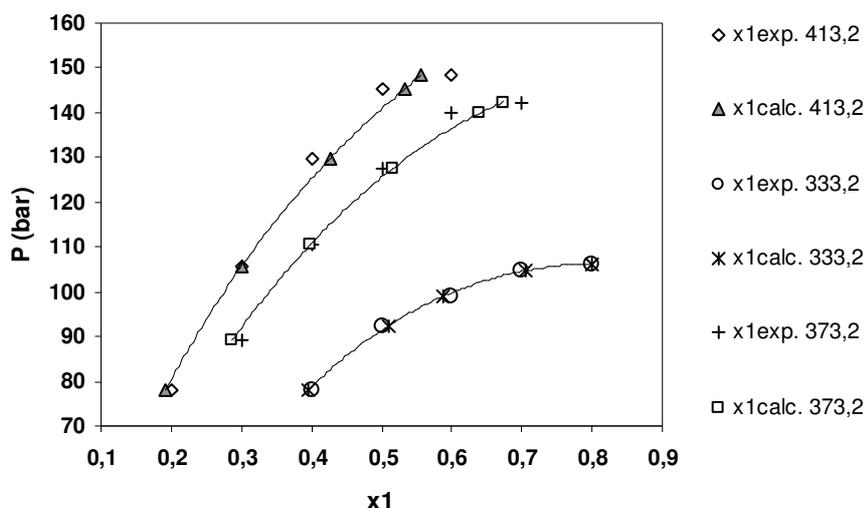


Figura 5.2.2.20. CO₂(1)+etanol(2). Curva P - x com PR-MKP. Parâmetros de interação binária com PR-MK: 333,2K ($k_{12}=0,2024295$, $l_{12}=0,107704$, $\lambda_{12}=0,15085176$), 373,2 K ($k_{12}=0,05059456$, $l_{12}=-0,09012732$, $\lambda_{12}=-0,01154184$) e 413,2 K ($k_{12}=0,26882093$, $l_{12}=0,19896624$, $\lambda_{12}=0,39071495$). Dados experimentais de WU e colaboradores (2006).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 3.5. CO₂(1)+etanol(2) a 291,15 - 313,14 K

Este sistema contempla dados P - x - y da mistura CO₂(1)+etanol(2) em cinco temperaturas diferentes (291,15-313,15 K). Os dados experimentais de DAY e colaboradores (1999) além de cobrirem um amplo intervalo de composição (0,05 a 0,85), constituem um conjunto de dados numa faixa de temperatura pequena, mas importante, haja vista a proximidade da temperatura crítica do CO₂ (± 304 K). Ao contrário do Sistema 3.4, este serve para obter informações sobre o comportamento dos parâmetros de interação binária num intervalo de temperatura estreito que envolve pressões abaixo da pressão crítica do CO₂. Os autores reportaram desvios absolutos nas composições de aproximadamente 0,0005 em fração molar.

O ajuste dos parâmetros com a função objetivo contendo as composições das fases líquida e vapor apresentou resultados inadequados. Portanto, a estimação dos

parâmetros de interação binária foi realizada a fração molar dos componentes na fase líquida. O sumário dos resultados da modelagem, baseado no desempenho dos modelos expresso em forma de desvios absolutos médios em x_i para cada temperatura, é exibido na Figura 5.2.2.21.

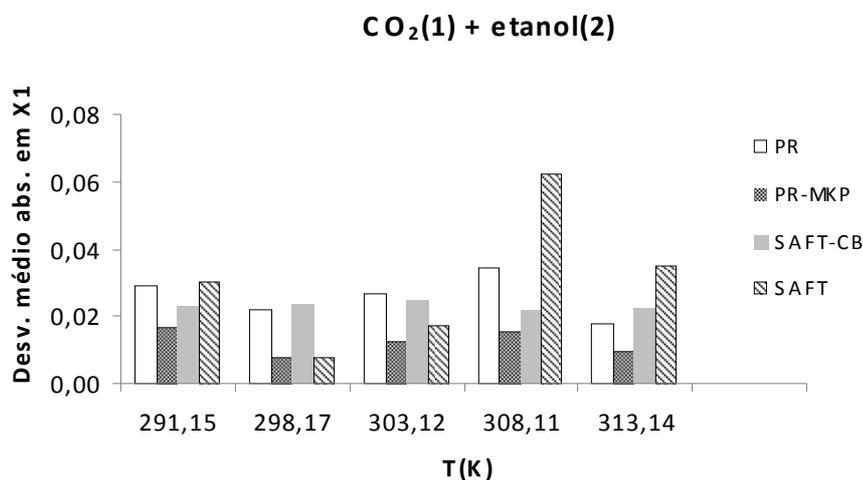


Figura 5.2.2.21. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho dos modelos. Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

Via de regra, excetuando-se SAFT, os modelos reproduziram similarmente a composição da fase líquida em todas as temperaturas. SAFT-CB demonstrou regularidade na performance em todo o intervalo e PR-MKP foi o melhor modelo.

Os resultados da investigação sobre o comportamento dos parâmetros com a temperatura estão apresentados nas Figuras 5.2.2.22-26. Uma variação de temperatura de cerca de 20°C leva a mudanças razoáveis nos valores dos parâmetros, exceto naqueles do modelo PR-MKP. As linhas de tendência obtidas para todos os modelos indicam que há variação linear dos parâmetros de interação binária com a temperatura no intervalo considerado. Ao contrário dos resultados obtidos com os dados de WU e colaboradores (2006), os dois parâmetros dos modelos SAFT e SAFT-CB aumentam com a temperatura. No caso de PR, os parâmetros variam em sentidos opostos e aqueles de PR-MKP não variam substancialmente com a temperatura.

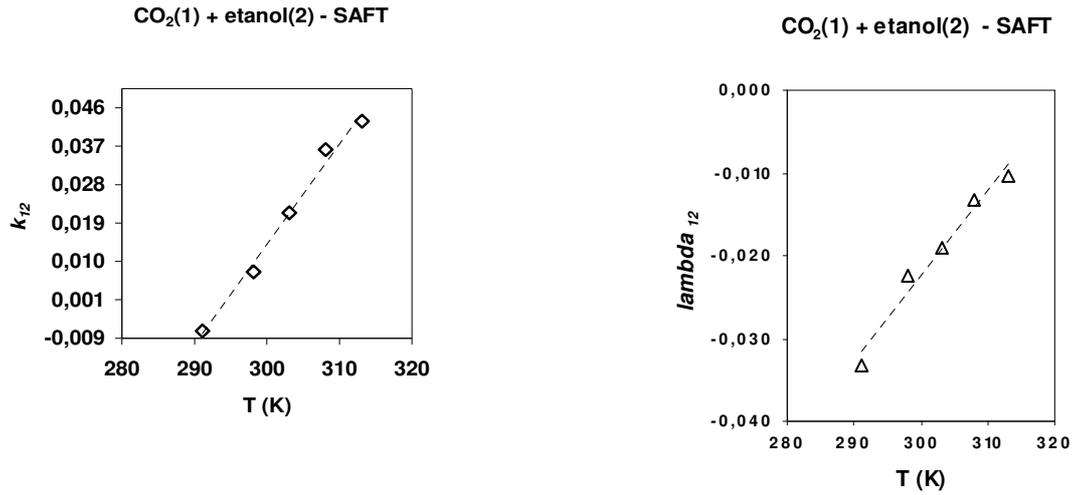


Figura 5.2.2.22. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo SAFT, k_{12} e λ_{12} . Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

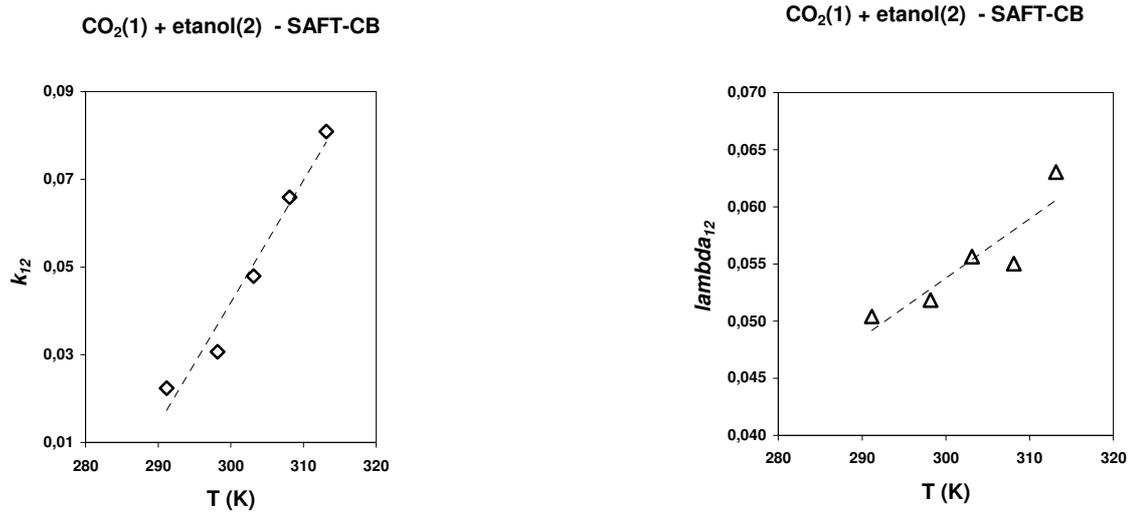


Figura 5.2.2.23. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo SAFT-CB, k_{12} e λ_{12} . Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

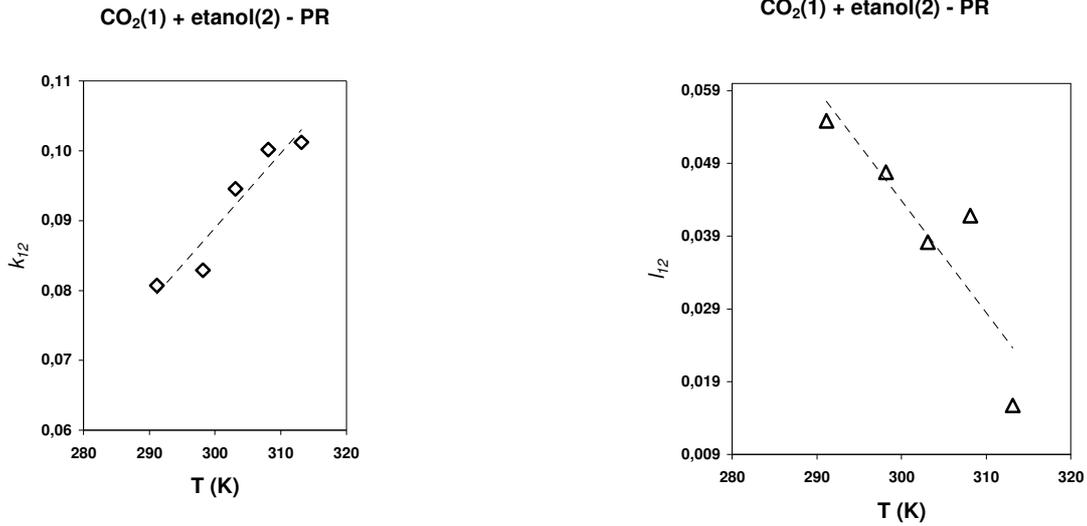


Figura 5.2.2.24. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo PR, k_{12} e l_{12} . Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

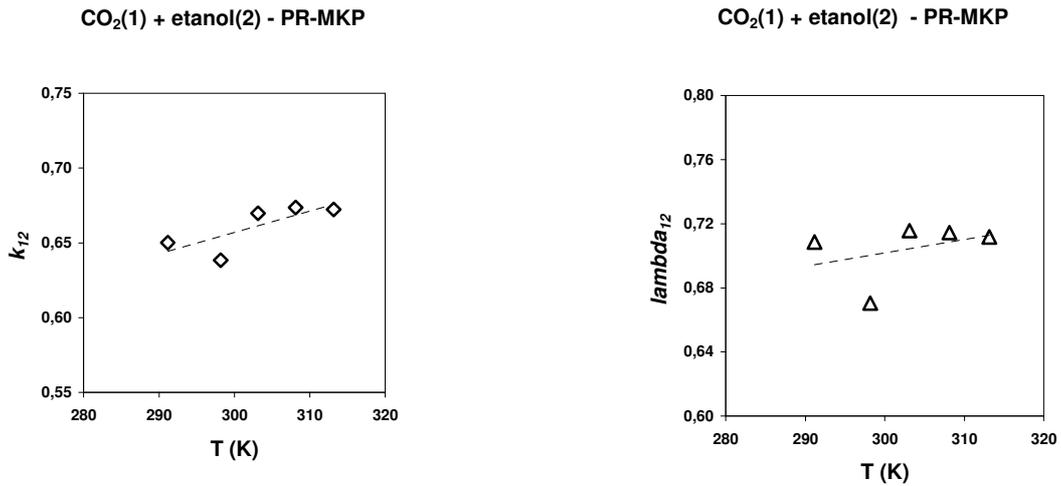


Figura 5.2.2.25. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura nos parâmetros de interação binária do modelo PR-MKP, k_{12} e λ_{12} . Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

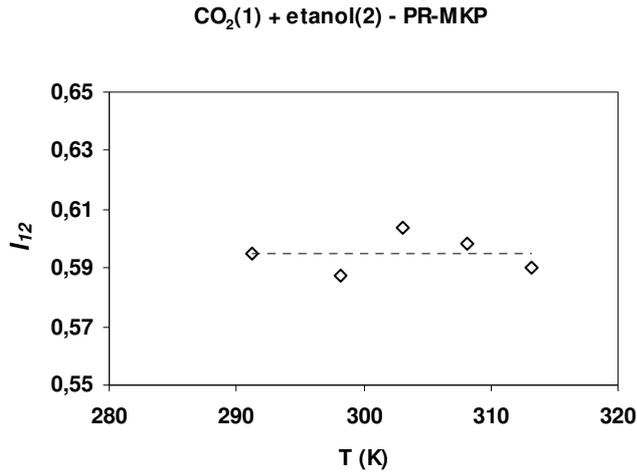


Figura 5.2.2.26. CO₂(1)+etanol(2). Influência da temperatura no parâmetro de interação binária do modelo PR-MKP, l_{12} . Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

A Figura 5.2.2.27 ilustra o bom desempenho de PR-MKP na representação do comportamento da fase líquida ao longo do intervalo de composição a 308,11 K, inclusive nas imediações da região crítica. No que se refere ao comportamento da fase vapor, a Figura 5.2.2.28 revela que tanto PR-MKP como SAFT superestimam a composição em todas as pressões, embora os desvios cresçam com o aumento da pressão.

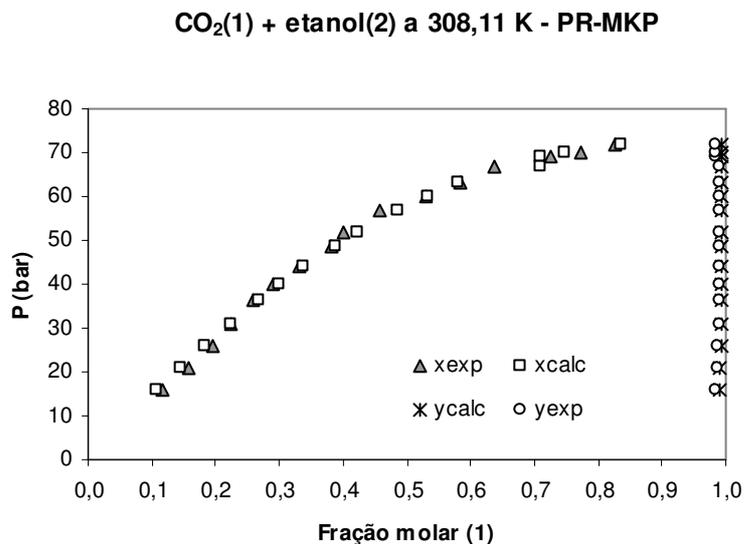


Figura 5.2.2.27. CO₂(1)+etanol(2). Curva P - x - y com PR-MKP a 308,11 K. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,67370007$, $l_{12}=0,59862427$, $\lambda_{12}=0,71444543$). Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

CO₂(1) + etanol(2) a 308,11 K

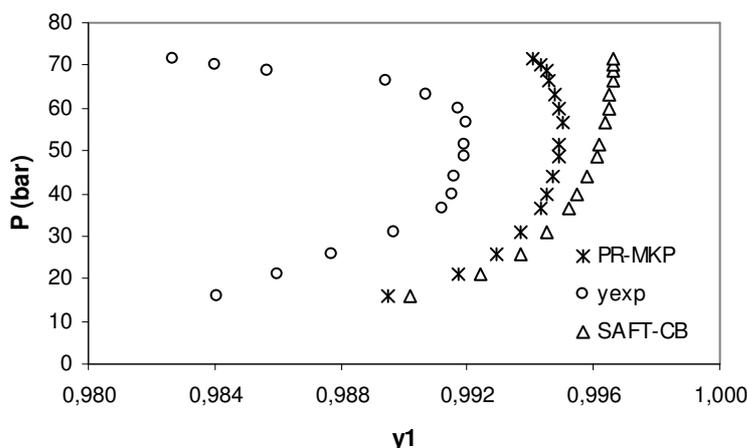


Figura 5.2.2.28. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho dos modelos SAFT-CB e PR-MKP a 308,11 K na fase vapor. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,67370007$, $l_{12}=0,59862427$, $\lambda_{12}=0,71444543$), SAFT-CB ($k_{12}=0,06588609$, $\lambda_{12}=0,05502404$). Dados experimentais de DAY e colaboradores (1999).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 3.6. CO₂(1)+etanol(2) a 312,82 - 373 K

Este sistema é formado por conjuntos de 6 a 12 dados P - x - y da mistura CO₂(1)+etanol(2) em cinco temperaturas diferentes (312,82-373 K). Publicados por GALICIA-LUNA e colaboradores (2000) estes dados contemplam um largo intervalo de composição (0,02 a 0,97) e incluem pontos críticos determinados experimentalmente a 312,82, 333,82, 348,40 e 373 K o que pode ser útil para testar os modelos quanto à predição dos pontos críticos e da fase vapor nas proximidades das extremidades do diagrama P - x - y . Segundo os autores, as incertezas nas medidas de composição foram inferiores a 1%.

O ajuste dos parâmetros com a função objetivo escrita em termos da composição das fases líquida e vapor simultaneamente não levou a resultados superiores àqueles em que a função objetivo foi escrita em termos da fração molar da fase líquida e não previu os pontos críticos experimentais. Assim, a estimação dos parâmetros de interação

binária realizada com a fração molar dos componentes na fase líquida foi adotada nesta modelagem. Um resumo dos resultados, baseado no desempenho dos modelos expresso por desvios absolutos médios em x_i para cada temperatura, é exibido na Figura 5.2.2.28.

A comparação entre os resultados deve ser criteriosa, pois este conjunto de dados contém composições de ambas as fases em torno do ponto crítico da mistura onde a representação dos dados experimentais pelos modelos é geralmente difícil. Os dados medidos a 313,15 K, por exemplo, não contém o ponto crítico da mistura, o que levou a um baixo valor médio de desvios absolutos em x_i .

Os autores modelaram os dados com a equação de estado proposta por PATEL e TEJA (1982) com novas regras de mistura de Wong-Sandler. Visando a uma possível comparação, para este sistema, foi incluída a modelagem com a equação de estado de Patel-Teja com regras de mistura MKP (PT-MKP), pois as novas regras de mistura de Wong-Sandler não estão disponíveis no Programa PE 2000.

Observou-se o aumento dos desvios médios absolutos de todos os modelos com a temperatura, excetuando-se PT-MKP. Ao contrário do ocorrido a 313,15 K, a 312,82 K PR e SAFT-CB não correlacionaram adequadamente os dados experimentais da fase líquida e tiveram desempenho muito diferentes dos demais modelos. Este conjunto de dados contém apenas seis pontos e apresenta uma descontinuidade na fração molar de CO_2 relativamente grande, de 0,5303 a 0,9459, sendo o último ponto experimental justamente o ponto crítico da mistura ($x_{\text{CO}_2} = 0,9669$ e 81,54 bar).

Houve problemas de convergência durante o ajuste dos parâmetros dos modelos SAFT e SAFT-CB nesta temperatura e somente PT-MKP e PR-MKP conseguiram representar estes dados satisfatoriamente. PT-MKP forneceu o pior resultado a 333,82 K e PR mostrou o melhor desempenho dentre todos os modelos a 348,4 K.

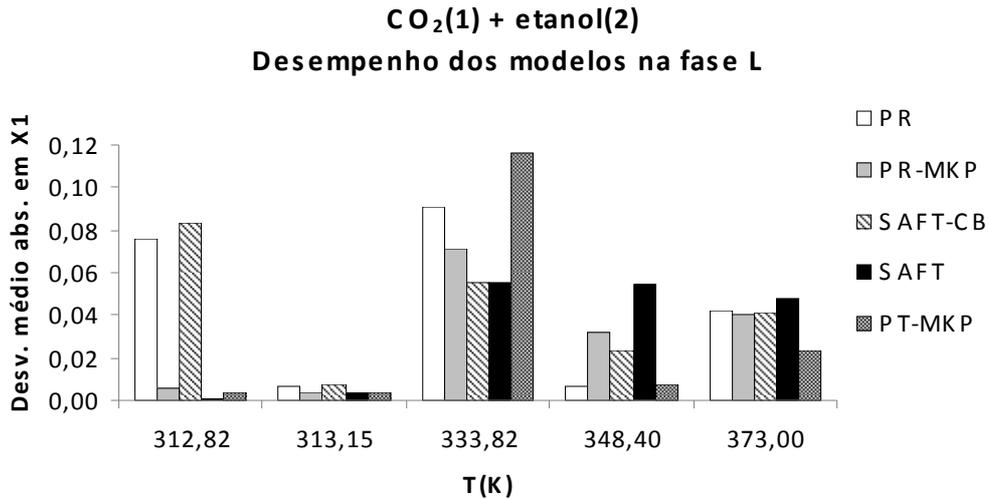


Figura 5.2.2.29. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho na fase líquida. Dados experimentais de GALICIA-LUNA e colaboradores (2000).

No intuito de avaliar a performance dos modelos na reprodução da composição da fase vapor a Figura 5.2.2.30 apresenta um sumário dos resultados com base nos desvios absolutos médios em y_i para cada temperatura.

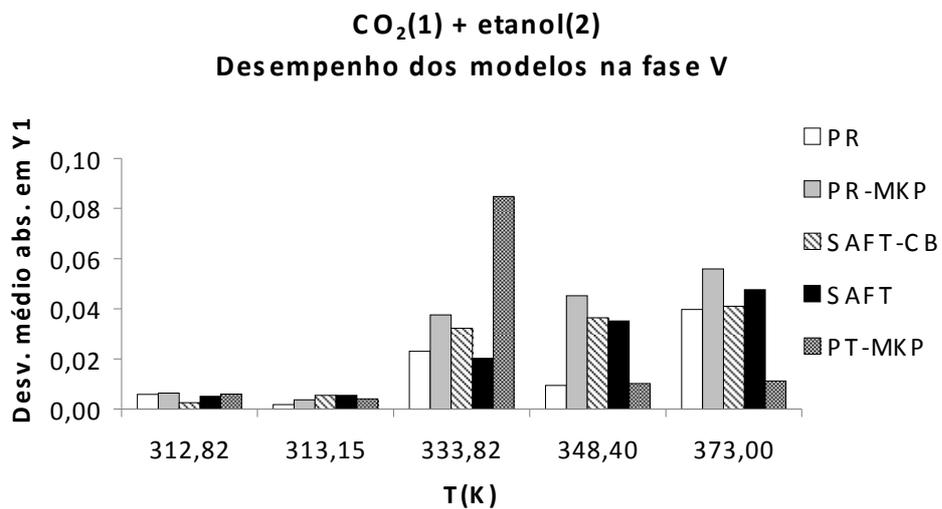


Figura 5.2.2.30. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho na fase vapor. Dados experimentais de GALICIA-LUNA e colaboradores (2000).

Em geral, os desvios médios absolutos de todos os modelos aumentaram com a temperatura, excetuando-se PT-MKP. Nas duas temperaturas mais baixas, todos os modelos deram resultados semelhantes. PT-MKP surpreendentemente forneceu resultado sofrível a 333,82 K repetindo o desempenho para a fase líquida. De modo similar à fase líquida PR forneceu o melhor resultado a 348,4 K. Exceto a 313,15 K, PR-MKP não foi bem sucedido na modelagem deste sistema.

A 333,82 K todos os modelos praticamente falharam em reproduzir os dados experimentais. Como alternativa, foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson modificada por STRYJEK e VERA (1986a,b), (PRSV), que é geralmente tida como capaz de representar dados de equilíbrio de misturas contendo substâncias polares.

Alguns testes com este modelo em outras temperaturas forneceram resultados quase comparáveis àqueles obtidos com PT-MKP, sobretudo a 373 K. A 313,15 K o resultado foi tão bom quanto os dos demais modelos e a 312,82 K o desempenho foi insatisfatório.

A 333,82 K PRSV forneceu um resultado satisfatório inclusive na região do ponto crítico, conforme mostra a Figura 5.2.2.31. O ponto crítico estimado pelo modelo foi aproximadamente $x_{CO_2} = 0,84$ e 109 bar sendo o valor medido pelos autores $x_{CO_2} = 0,8323$ e 108,78 bar.

A 348,4 K o desempenho foi razoável e o modelo não reproduziu o ponto crítico da mistura.

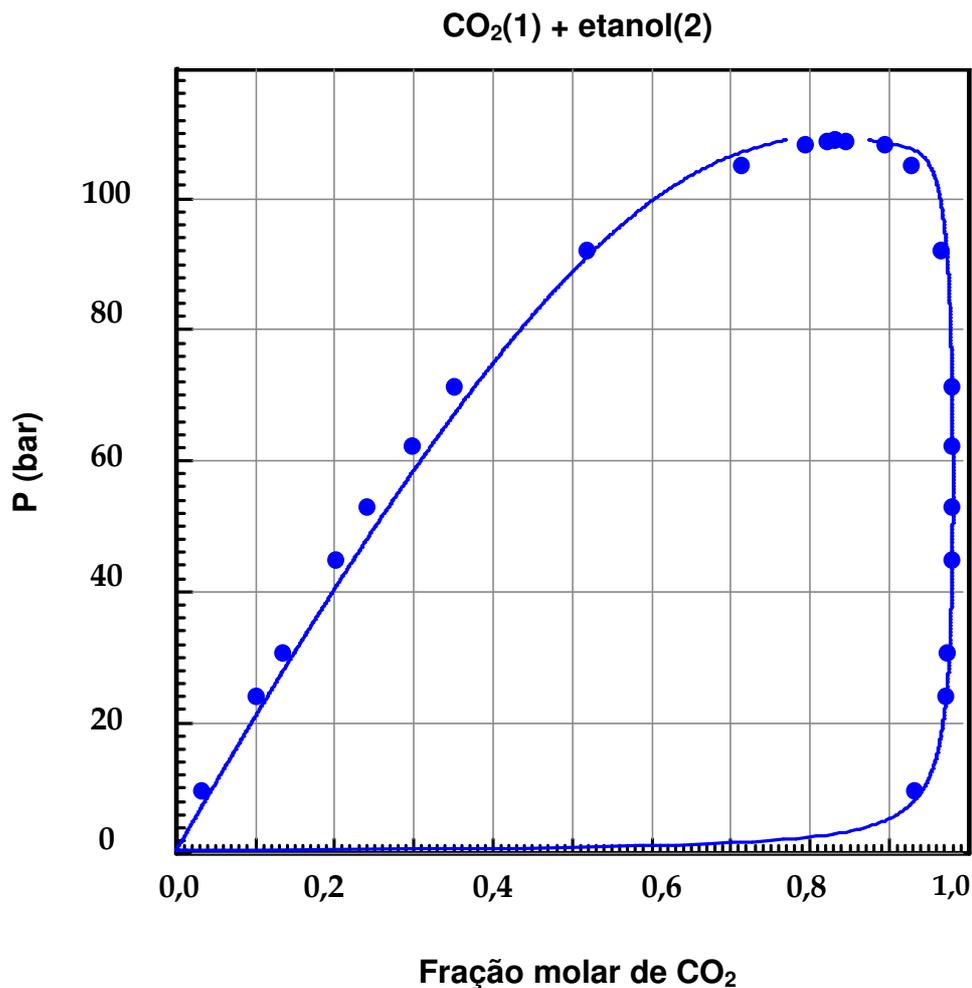


Figura 5.2.2.31. CO₂(1)+etanol(2) a 333,82 K. Predição da curva P - x - y usando PRSV. Parâmetros de interação binária: $k_{12}=0,067533$, $l_{12}=-0,018671$, $\lambda_{12}=-0,015635$. Dados experimentais de GALICIA-LUNA e colaboradores (2000).

A 348,4 K, PR e PT-MKP foram os modelos que melhor correlacionaram os dados experimentais em ambas as fases, conforme mostram as Figuras 5.2.2.29 e 5.2.2.30. Mesmo sendo uma equação de estado cúbica com regra de mistura quadrática, PR, além de correlacionar quase corretamente os dados experimentais das fases líquida e vapor conseguiu, nesta isoterma, desvios aceitáveis ao tentar reproduzir os pontos da região crítica da mistura, como ilustra a Figura 5.2.2.32.

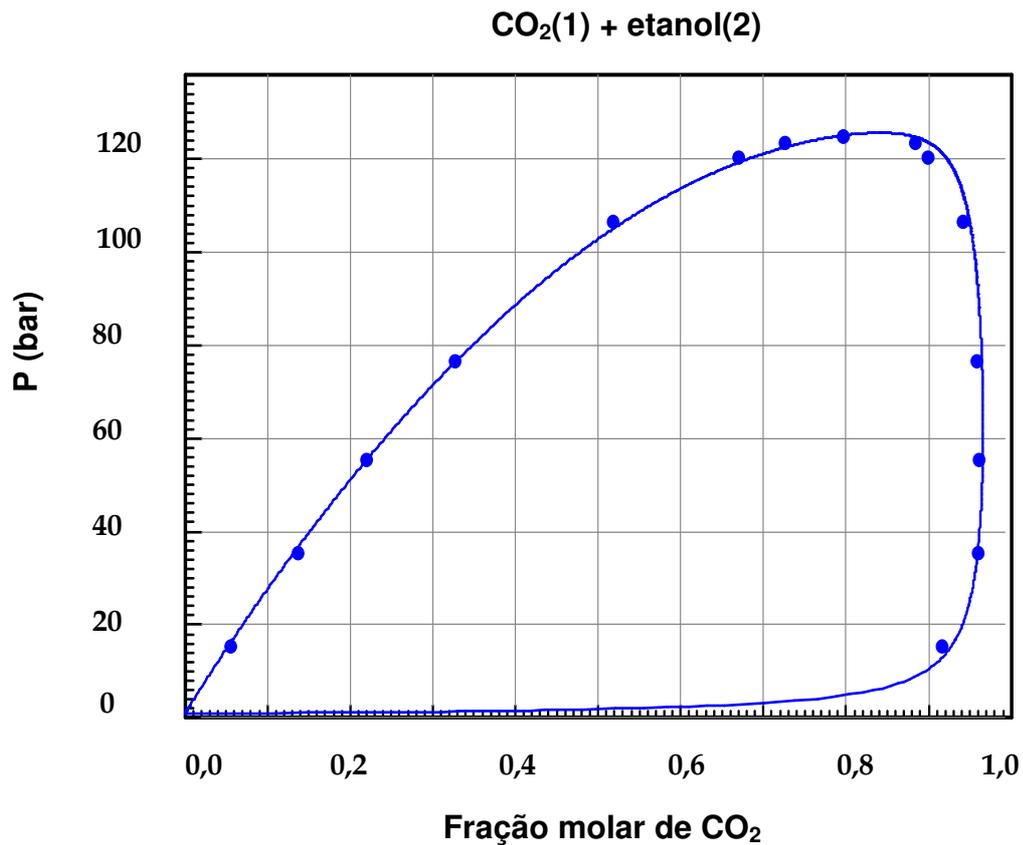


Figura 5.2.2.32. CO₂(1)+etanol(2) a 348,4 K. Predição da curva P - x - y usando PR. Parâmetros de interação binária: $k_{12}=0,07094223$, $l_{12}=-0,03891412$. Dados experimentais de GALICIA-LUNA e colaboradores (2000).

O modelo reproduziu o ponto correspondente ao ponto crítico (aproximadamente $x_{CO_2}=0,7948$ e 125,5 bar) e os valores experimentais são: $x_{CO_2}=0,798$ e 124,6 bar.

É interessante ressaltar a boa performance do modelo PR a 348,4 K na reprodução da composição da fase vapor. A Figura 5.2.2.33 mostra uma comparação da performance de todos os modelos e pode-se observar que PR juntamente com PT-MKP conseguiram representar qualitativamente a fase vapor.

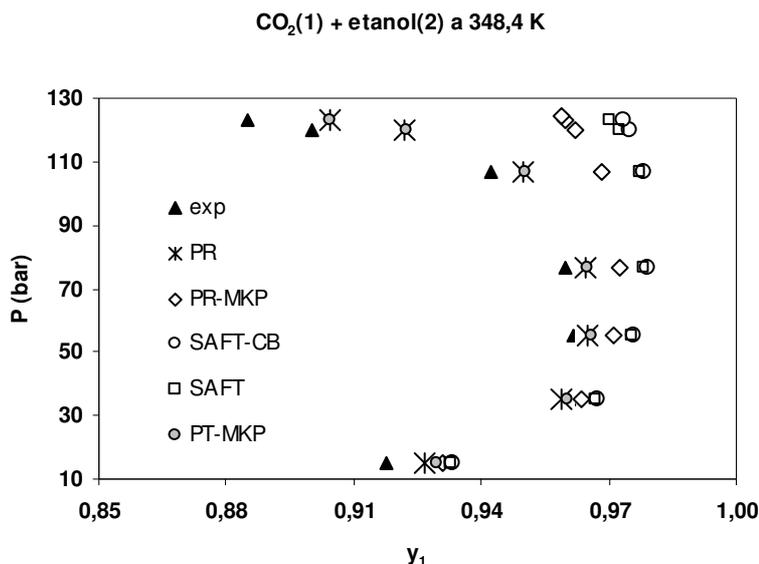


Figura 5.2.2.33. CO₂(1)+etanol(2) a 348,4 K. Predição da curva P - y com os modelos. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,71048097$, $l_{12}=0,65019604$, $\lambda_{12}=0,84162563$), SAFT-CB ($k_{12}=0,05788610$, $\lambda_{12}=0,07855747$), SAFT ($k_{12}=0,04287609$, $\lambda_{12}=0,09364389$), PR ($k_{12}=0,07094223$, $l_{12}=-0,03891412$) e PT-MKP ($k_{12}=0,04551949$, $l_{12}=-0,04803494$, $\lambda_{12}=-0,01101763$). GALICIA-LUNA e colaboradores (2000).

Dentre os cinco modelos analisados neste sistema, a 373 K PT-MKP foi o que apresentou o melhor ajuste ao conjunto de dados experimentais e foi bem sucedido ao reproduzir o ponto crítico experimental da mistura ($x_{CO_2} = 0,7181$ e 143,45 bar), conforme mostra a Figura 5.2.2.34.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

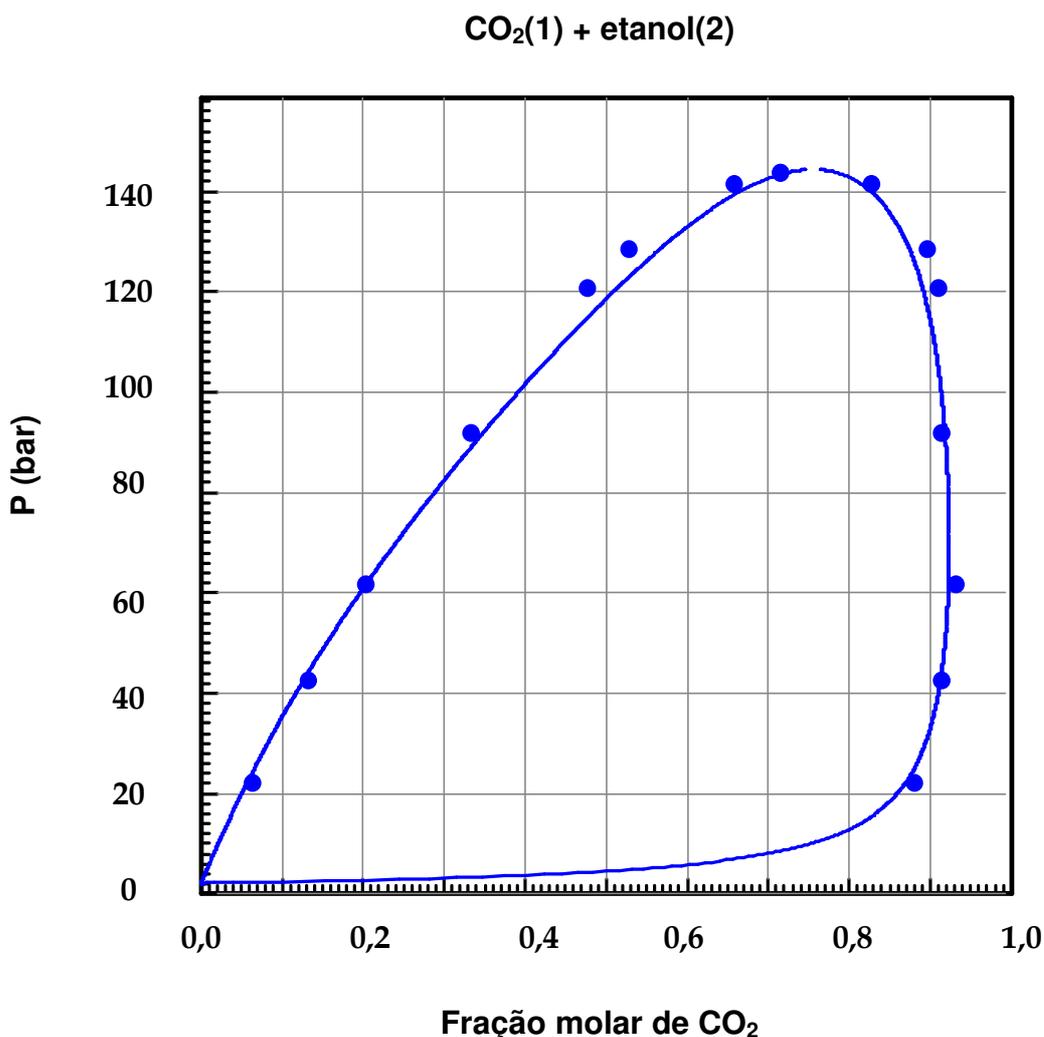


Figura 5.2.2.34. CO₂(1)+etanol(2) a 373 K. Predição da curva P - x - y usando PT-MKP. Parâmetros de interação binária: $k_{12}=-0,27270157$, $l_{12}=-0,53641164$, $\lambda_{12}=-0,48635003$. Dados experimentais de GALICIA-LUNA e colaboradores (2000).

Sistemas 3.7 e 3.8. CO₂(1)+etanol(2) a 291,15 – 353,15 K

KNEZ e colaboradores (2008) publicaram conjuntos de 8 a 13 dados P - x - y a 313,15, 333,15 e 353,15 K e reportaram desvios de 0,3 a 19% na fase líquida e de 1 a 8% na fase vapor comparando seus resultados com aqueles obtidos por CHANG e colaboradores (1997) e JOUNG e colaboradores (2001).

Com a modelagem realizada com parâmetros ajustados à composição da fase líquida, de modo inverso ao sistema anterior a 333,15 K, excetuando-se PR, os demais modelos forneceram resultados aceitáveis na fase líquida, como pode ser observado na

Figura 5.2.2.35a. PR-MKP e SAFT foram os melhores modelos e PR teve desempenho insatisfatório em todas as temperaturas.

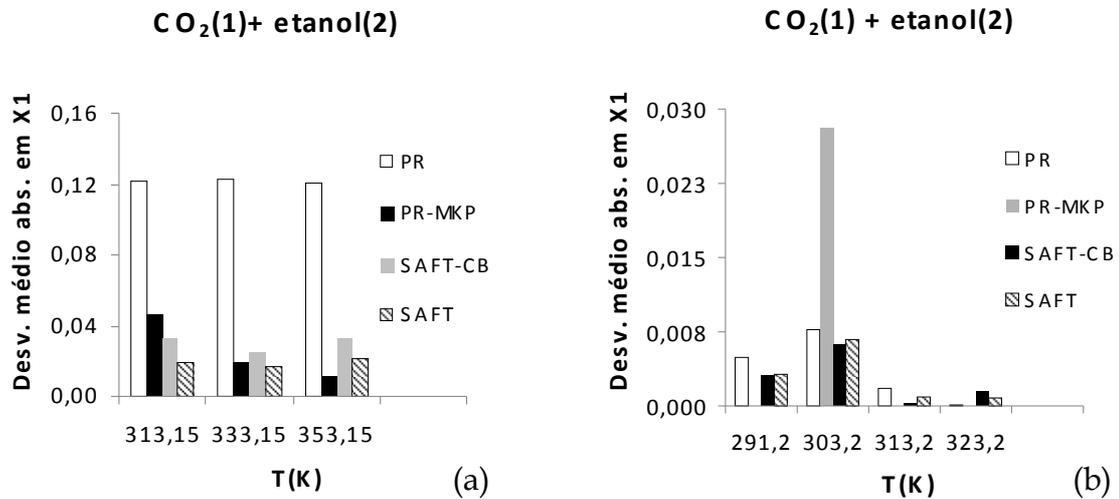


Figura 5.2.2.35. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho dos modelos. (a) Dados experimentais de KNEZ e colaboradores (2008). (b) Dados experimentais de STIEVANO e ELVASSORE (2005).

Quanto aos resultados oriundos da modelagem com os dados experimentais de STIEVANO e ELVASSORE (2005), cuja performance dos modelos está mostrada na Figura 5.2.2.35b, os desvios absolutos médios foram muito baixos exceto aqueles obtidos com PR-MKP que apresentou pior desempenho a 303,15 K ao contrário do ocorrido com os dados de DAY e colaboradores (1999), na mesma temperatura, conforme mostra a Figura 5.2.2.1. Deve-se levar em consideração que este conjunto contém apenas três dados P - x em temperaturas amenas (291,15-323,15 K) próximas à temperatura crítica do CO₂ e com frações molares de CO₂ inferiores a 0,5.

Na Figura 5.2.2.36a são comparados os resultados obtidos com PR-MKP e SAFT na fase líquida onde se observa uma leve superioridade para PR-MKP. Na Figura 5.2.2.36b percebe-se que os desvios na fase vapor são elevados em ambos os modelos. PR-MKP se aproxima mais dos dados experimentais enquanto que SAFT superestima a fração molar de CO₂ em todo o intervalo de pressão.

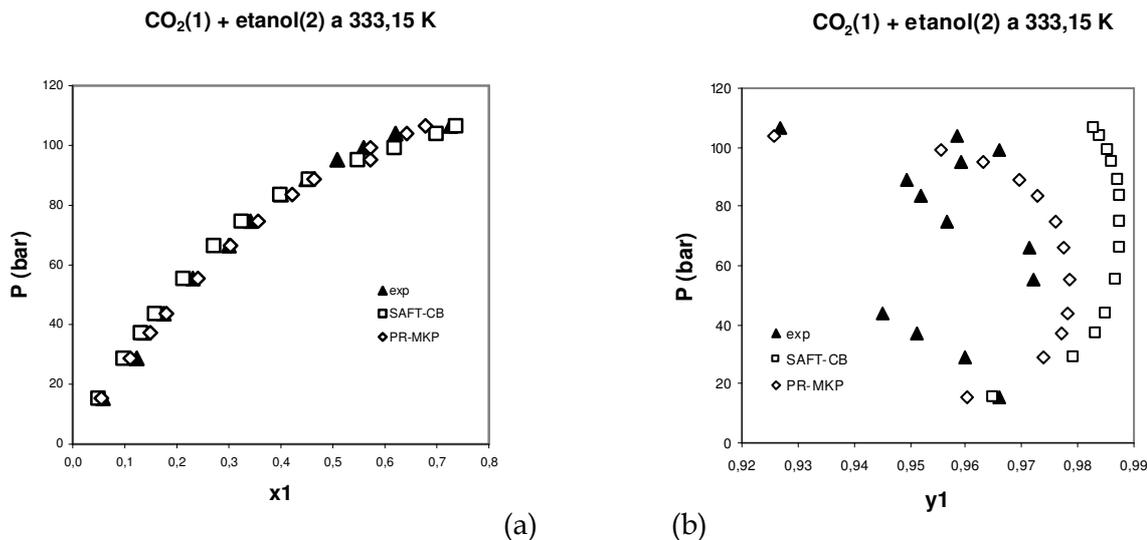


Figura 5.2.2.36. CO₂(1)+etanol(2) a 333,15 K. SAFT-CB vs. PR-MKP. (a) Curva P - x . (b) Curva P - y . Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=-0,02582110$, $l_{12}=-0,01713388$, $\lambda_{12}=-0,1600370$) e SAFT-CB ($k_{12}=0,09294569$, $\lambda_{12}=0,10533626$). Dados experimentais de KNEZ e colaboradores (2008).

Por outro lado, na modelagem de onze dados P - x medidos a 303,12 K no intervalo de fração molar de CO₂ variando de 0,09 a 0,85, publicados por CHANG e colaboradores (1997), PR-MKP levou a resultados compatíveis com os demais modelos, conforme mostra a Figura 5.2.2.37 e semelhantes àqueles obtidos com dados de DAY e colaboradores (1999).

Tais resultados demonstram que o intervalo de composições utilizado para o ajuste dos parâmetros obviamente influencia no desempenho do modelo o que pode dificultar a predição do comportamento do equilíbrio de fases.

Os resultados da modelagem deste sistema, incluindo dados de CHANG e colaboradores (1997), estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

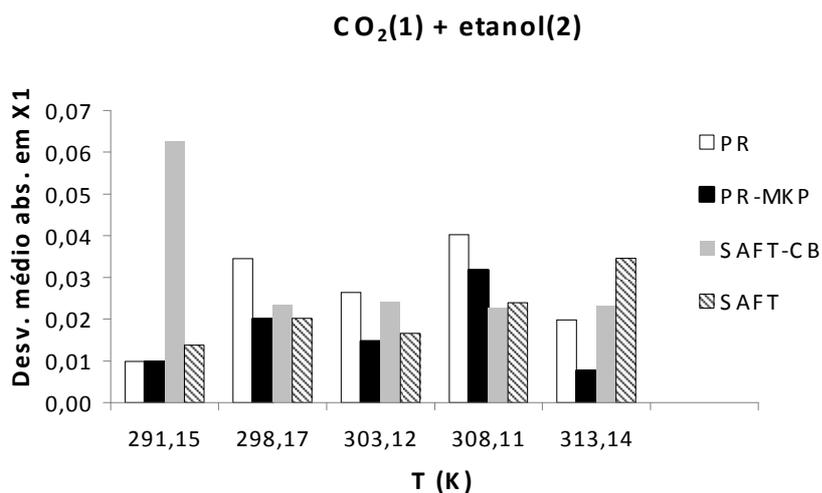


Figura 5.2.2.37. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho dos modelos na composição da fase líquida. Dados experimentais de CHANG e colaboradores (1997).

Sistemas 3.9 e 3.10. CO₂(1)+etanol(2) a 291,15 e 298,15 K

A composição da fase líquida calculada com SAFT-CB e PR-MKP são comparadas com a experimental na Figura 5.2.2.38 para dois conjuntos de dados em temperaturas ambiente e pressões abaixo da pressão crítica do CO₂: KORDIKOWSKI e colaboradores (1995) com um conjunto de 18 pontos *P-x* a 298,15 K e KODAMA e KATO (2005) contendo 9 pontos *P-x* a 291,15 K.

Os modelos SAFT-CB e PR-MK foram os que melhor reproduziram os pontos experimentais, mas SAFT-CB falhou em alguns pontos, sobretudo em frações molares entre 0,5 e 0,8.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

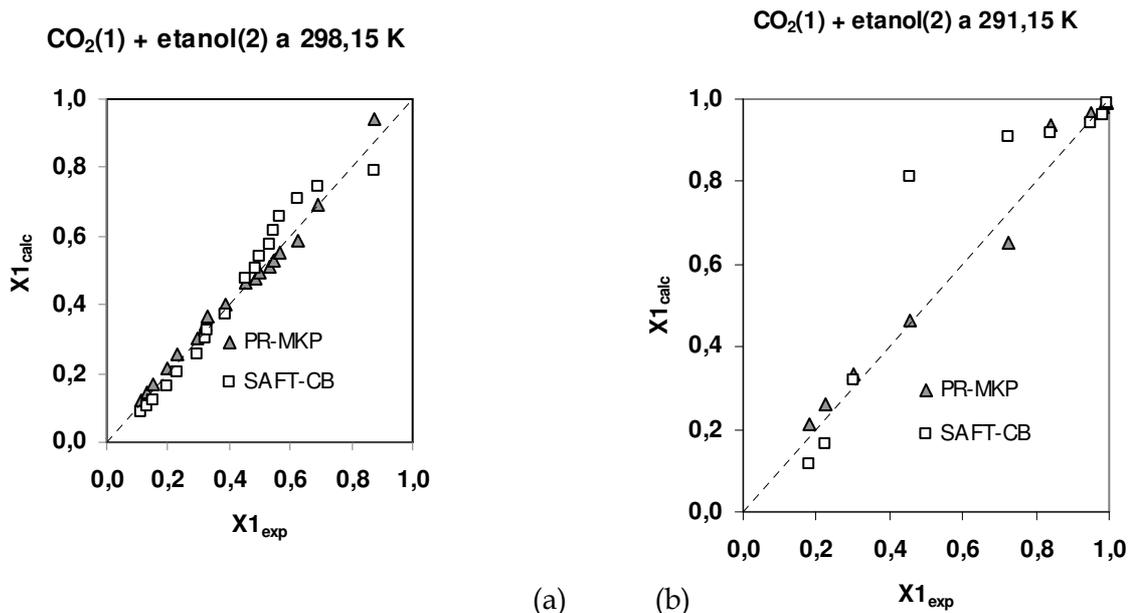


Figura 5.2.2.38. (a) $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$ a 298,15 K. Parâmetros de interação binária: SAFT-CB ($k_{12}=0,08896315$, $\lambda_{12}=0,06232693$) e PR-MKP ($k_{12}=0,06381138$, $l_{12}=-0,02243245$, $\lambda_{12}=-0,05445311$). Dados experimentais de KORDIKOWSKI e colaboradores (1995). (b) $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$ a 291,15 K. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,10862824$, $l_{12}=0,03799193$, $\lambda_{12}=0,00219113$) e SAFT-CB ($k_{12}=0,04472641$, $\lambda_{12}=0,021677051$). Dados experimentais de KODAMA e KATO(2005).

Sistemas 3.11 e 3.12. $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$ a 293,15 a 353,15 K

SECUIANU e colaboradores (2008) e TSIVINTZELIS e colaboradores (2004) publicaram dados P - x - y em temperaturas pertencentes ao intervalo 293,15-353,15 K e reportaram desvios experimentais médios nas frações molares em ambas as fases de $\pm 0,001$ e $\pm 0,0005$, respectivamente. Os conjuntos de 8 a 12 pontos, com composições molares entre 0,05 e 0,9 foram modelados com parâmetros ajustados à composição da fase líquida experimental e os resultados estão mostrados na Figura 5.2.2.39 em termos de desvios médios absolutos em relação às composições experimentais. Os modelos forneceram resultados similares nas temperaturas iguais ou superiores a 313,15 K. A 293,15 K PR e SAFT tiveram um desempenho insatisfatório e a 302,15 K, temperatura próxima à crítica do CO_2 , SAFT e SAFT-CB levaram aos maiores desvios, enquanto PR e PR-MKP representaram melhor os dados experimentais.

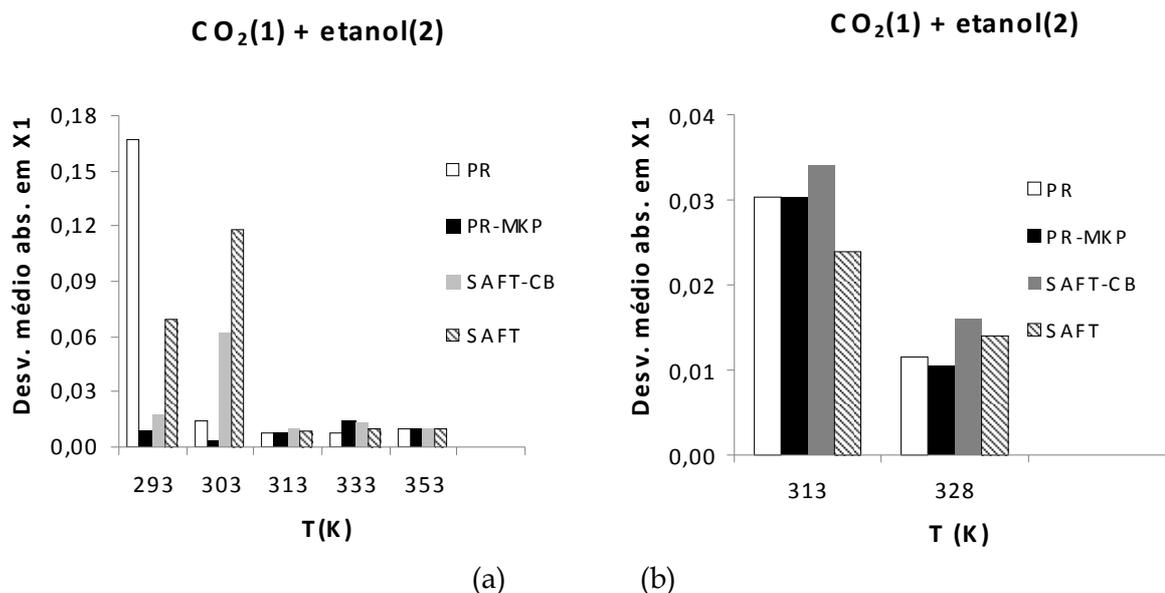


Figura 5.2.2.39. CO₂(1)+etanol(2). (a) Dados experimentais de SECUIANU e colaboradores (2008). (b) TSIVINTZELIS e colaboradores (2004).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistemas 3.13. CO₂(1)+etanol(2) a 333,53 e 391,96 K

CRUZ e GALICIA-LUNA (1999) investigaram o equilíbrio líquido-vapor desta mistura e reportaram os dados P - x - y experimentais com 6 pontos a 333,53 K e 9 pontos a 391,96 K que representa a maior temperatura dentre todas utilizadas nesta modelagem.

As curvas P - x calculadas com os modelos PR-MKP e SAFT-CB estão exibidas na Figura 5.2.2.40. O ponto crítico foi medido a 333,53 K (107,5 bar e $x_{CO_2}=0,85$) e nesta isoterma os maiores desvios foram alcançados pelos modelos SAFT e SAFT-CB. Na composição de 0,85 de CO₂ a pressão estimada por PR-MKP e PR foi aproximadamente 108 bar o que indica uma predição satisfatória do ponto crítico. Esta predição só foi possível executando o Programa PE 2000 solicitando pontos adicionais, pois conforme mostra a Figura 5.2.2.40a, no modo normal de execução, onde apenas são mostrados os pontos calculados e os experimentais correspondentes, nenhum dos modelos conseguiu

convergência no ponto crítico. SAFT-CB e SAFT não reproduziram o ponto crítico da mistura nem mesmo com pontos adicionais. A 391,96 K, todos os modelos se comportaram de modo semelhante e conduziram a resultados satisfatórios como ilustra a Figura 5.2.2.40b.

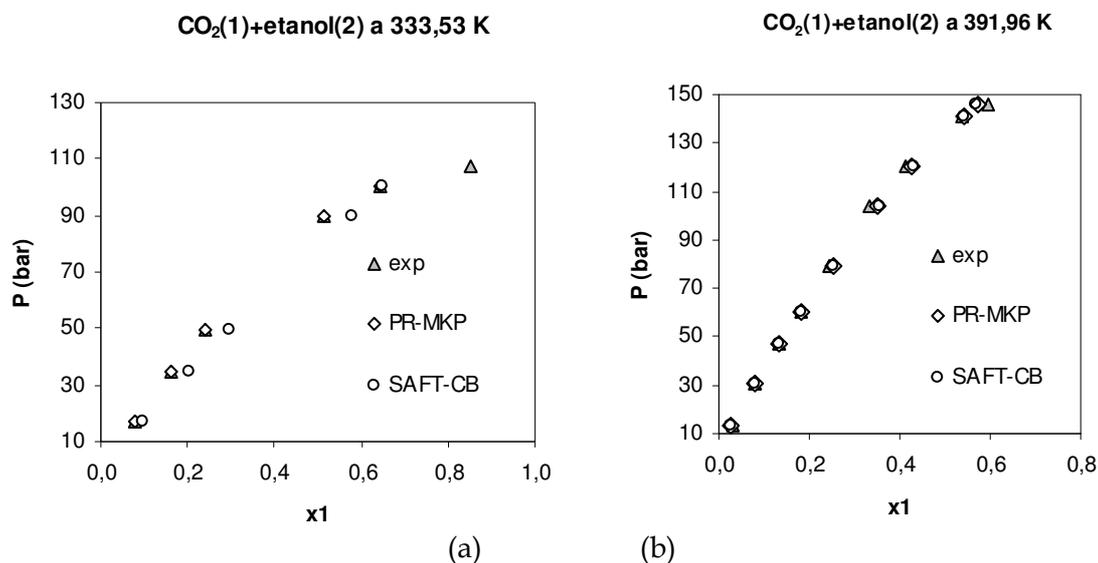


Figura 5.2.2.40. $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$. Predição da curva P - y com os modelos. (a) 333,53 K. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,22804711$, $l_{12}=0,14286207$, $\lambda_{12}=0,19186891$), SAFT-CB ($k_{12}=0,04769907$, $\lambda_{12}=0,02547595$), (b) 391,96 K. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,13901802$, $l_{12}=0,04883545$, $\lambda_{12}=0,11962264$), SAFT-CB ($k_{12}=0,04917315$, $\lambda_{12}=0,09785755$). Dados experimentais de CRUZ e GALICIA-LUNA (1999).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistemas 3.14. $\text{CO}_2(1)+\text{etanol}(2)$ a 308,21 - 337,8 K

O último conjunto de dados avaliado para este par, contempla dados P - x - y medidos por JENNINGS e colaboradores (1991) a 314,5, 325,2 e 337,2 K que reportaram incerteza de $\pm 0,003$ na medição da composição expressa em fração molar de ambas as fases e dados P - x a 308,21, 323,15 e 337,8 K publicados por PANAGIOTOPOULOS (1986). As Figuras 5.2.2.41a e b mostram os desempenhos dos modelos com relação aos

desvios médios absolutos de composição da fase líquida. Os resultados a 337,2 K diferem bastante daqueles observados a 337,8 K em que os desvios obtidos para os modelos SAFT, SAFT-CB e PR-MKP foram muito semelhantes, conforme mostra a Figura 5.2.2.41b.

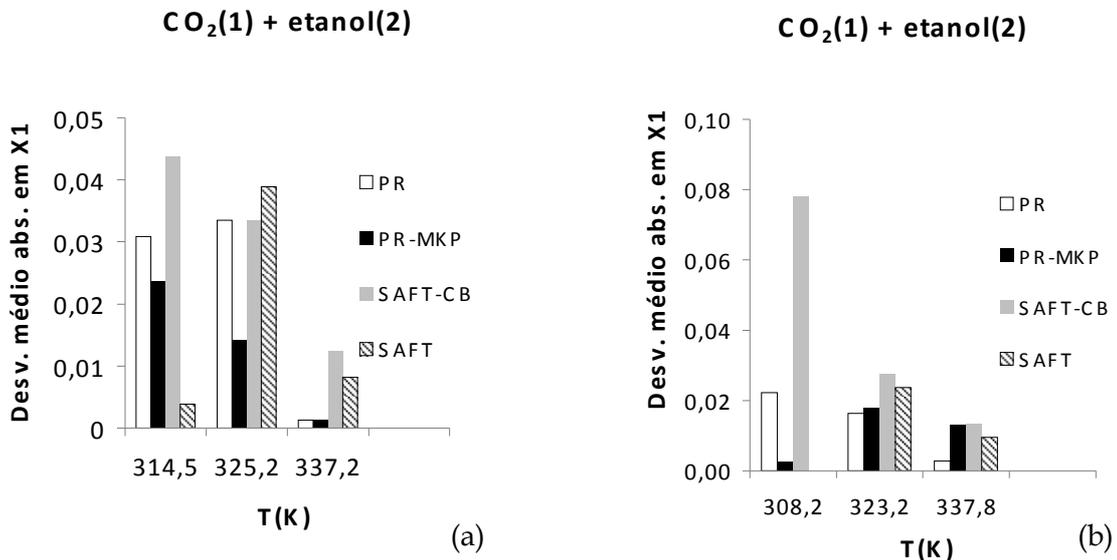


Figura 5.2.2.41. CO₂(1)+etanol(2). Desempenho dos modelos em diferentes temperaturas. (a) Dados experimentais de JENNINGS e colaboradores (1991). (b) Dados experimentais de PANAGIOTOPOULOS (1986).

A Figura 5.2.2.42 exibe a comparação da curva *P*-*y* estimada pelos modelos com a experimental obtida por JENNINGS e colaboradores (1991). SAFT e SAFT-CB, por sua vez, superestimaram a composição de CO₂ na fase vapor em praticamente todo o intervalo de pressões. O mesmo ocorreu com PR-MKP acima de 70 bar. Todos os modelos falharam na região de alta pressão.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo B. Em cada temperatura, para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

CO₂(1) + etanol(2) a 325,2 K

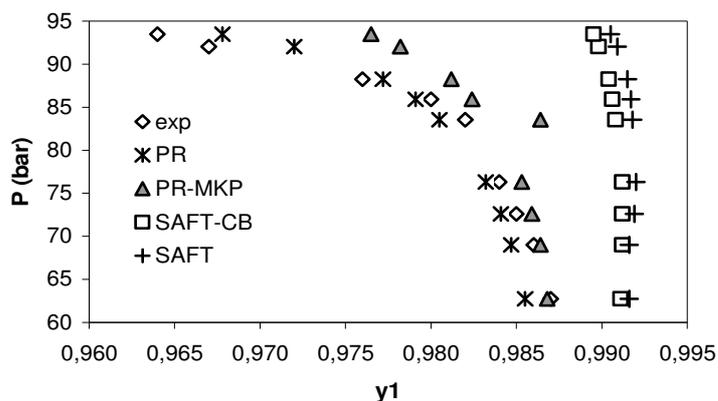


Figura 5.2.2.42. CO₂(1)+etanol(2) a 325,2 K. Predição da curva P - y com os modelos. Parâmetros de interação binária: PR-MKP ($k_{12}=0,41226724$, $l_{12}=0,32765056$, $\lambda_{12}=0,41471984$), SAFT-CB ($k_{12}=0,08789341$, $\lambda_{12}=0,08592290$), SAFT ($k_{12}=0,06185834$, $\lambda_{12}=0,04422343$) e PR ($k_{12}=0,08840640$, $l_{12}=0,00039300$). Dados experimentais de JENNINGS e colaboradores (1991).

5.2.2.2. Mistura binária CO₂ + óleos de girassol e soja

Os dados de equilíbrio disponíveis geralmente não contêm intervalos largos de temperatura e frações molares e neles óleo é considerado um único componente. Devido ao fato do óleo ser tratado como um pseudocomponente ao invés de uma mistura na medida dos dados de equilíbrio, a modelagem assim o considera. Portanto, a composição e a pureza dos óleos que foram utilizados para a medida dos dados experimentais juntamente com estimação das constantes críticas e do fator acêntrico interferem fortemente nos resultados.

Sistema 2.1. CO₂(1)+óleo de girassol(2) a 308,15 K

Para esta mistura foi encontrado na literatura aberta apenas um conjunto de seis dados experimentais P - x - y a 308,15 K com frações molares de CO₂ pertencentes ao intervalo 0,65-0,88 e pressões variando de 35 a 75 bar. HEGEL e colaboradores (2005) publicaram tais dados e os erros experimentais das composições não foram reportados. Trata-se de um conjunto de dados ELV nas imediações da temperatura crítica do CO₂

que representa o comportamento das fases em condições próximas àquelas utilizadas na síntese enzimática do biodiesel na presença de CO₂ supercrítico.

Conforme foi mencionado no Capítulo 2 (item 2.7), o comportamento das fases das misturas binárias de CO₂ com óleos vegetais é caracterizado pela heterogeneidade num amplo intervalo de pressão e temperatura e na região crítica pode ocorrer também a presença equilíbrio líquido-líquido. De fato, HEGEL e colaboradores (2005) detectaram o equilíbrio líquido-líquido-vapor a 283 K, 50,6 bar e fração mássica de CO₂ em uma das fases líquidas igual a 0,2580.

O ajuste dos parâmetros de interação binária dos modelos com as composições de ambas as fases não foi bem sucedido, logo o cálculo das composições das duas fases foi realizado com os parâmetros ajustados à composição da fase líquida.

Na Figura 5.2.2.43 estão mostrados os desempenhos dos modelos na reprodução das frações molares de CO₂ na qual se pode observar que os desvios absolutos pontuais divergem muito entre os modelos. PR e PR-MKP apresentaram erros sistemáticos já que subestimaram a composição da fase líquida em todos os pontos. SAFT teve desempenho razoável, mas apresentou problemas de convergência nas proximidades da pressão crítica do CO₂. SAFT-CB revelou-se o melhor modelo para esta mistura nas condições avaliadas. Adicionalmente, a modelagem com PRSV mostrou desempenho insatisfatório e, assim como SAFT, também não funcionou na pressão mais alta. Já o modelo PT-MKP teve desempenho semelhante ao de PR-MKP.

Os autores modelaram o sistema com uma abordagem de equação de estado cúbica combinada com contribuição de grupos (GC-EOS), proposta por ESPINOSA e colaboradores (2002), e reportaram boa concordância com os dados experimentais, mas a curva $P-x$ onde são comparados os valores calculados e experimentais revela desvios razoáveis a partir do terceiro ponto no sentido do aumento da pressão.

CO₂(1) + óleo de girassol(2) a 308,15 K

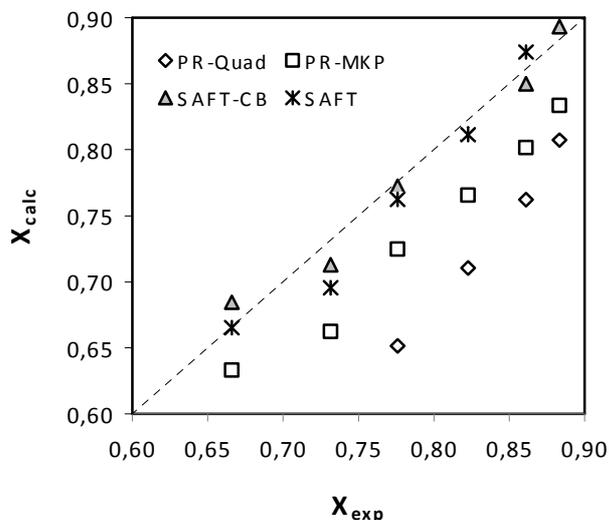


Figura 5.2.2.43. CO₂(1)+óleo de girassol(2) a 308,15 K. Desempenho dos modelos na fase líquida. Parâmetros de interação binária: PR-MKP($k_{12}=0,07642498$, $l_{12}=0,03660201$, $\lambda_{12}=0,036593$), SAFT($k_{12}=0,47242058$, $\lambda_{12}=0,12265518$), PR($k_{12}=0,04703348$, $l_{12}=0,00136210$) e SAFT-CB($k_{12}=0,32086055$, $\lambda_{12}=0,01153386$). Dados experimentais de HEGEL e colaboradores (2005).

As Figuras 5.2.2.44a e b mostram as curvas P - x calculadas com SAFT-CB e aquela publicada por HEGEL e colaboradores (2005), respectivamente. Pode-se observar que SAFT-CB conseguiu reproduzir qualitativamente o comportamento da fase líquida no mesmo intervalo de composição e pressão utilizado pelos autores do trabalho, enquanto que o modelo GC-EOS apresentou desvios crescentes a partir de pressões acima de 50 bar e a curva presente na Figura 5.2.2.44b indica que o modelo subestima os valores de fração mássica de CO₂ na fase líquida.

Nas imediações da pressão crítica do CO₂ (73,8 bar), ambos os modelos falharam em reproduzir a composição de CO₂. SAFT-CB a superestimou levemente com desvio de 0,0099, enquanto que GC-EOS atuou inversamente.

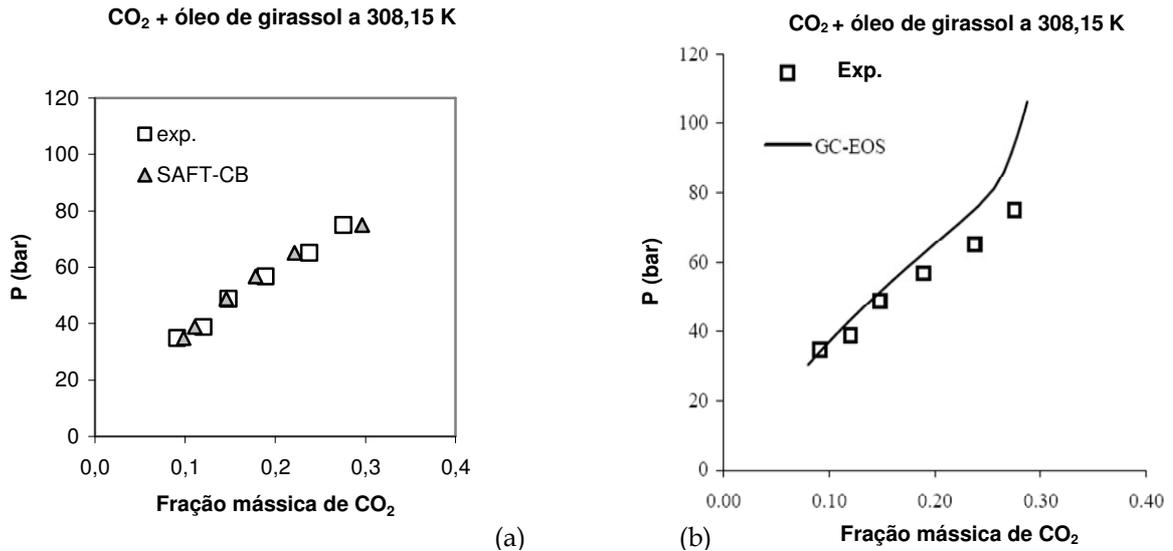


Figura 5.2.2.44. CO₂(1)+óleo de girassol(2). Curva P - x a 308,15 K (a) SAFT-CB vs. experimental (b) GC-EOS vs. experimental. Figura adaptada de HEGEL e colaboradores (2005).

A comparação entre os dois modelos é válida, mas deve-se levar em consideração a composição e a pureza do óleo utilizado. Como os dois modelos usam constantes críticas e propriedades dos componentes puros, não há garantia de que os mesmos valores tenham sido usados. Com relação à fase vapor, todos os modelos forneceram um valor unitário para a fração molar de CO₂ em todos os pontos.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo J. Para cada modelo estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 2. CO₂(1)+óleo de soja(2) a 313,15 – 343,15 K

Para modelar este sistema foram utilizados os dados experimentais de NDIAYE e colaboradores (2004) que publicaram conjuntos de sete pontos P - x a 313,15, 323,15, 333,15 e 343,15 K com intervalos de pressão 38-270 bar e fração molar de CO₂ 0,68-0,91. Os erros experimentais nas composições não foram explicitamente reportados.

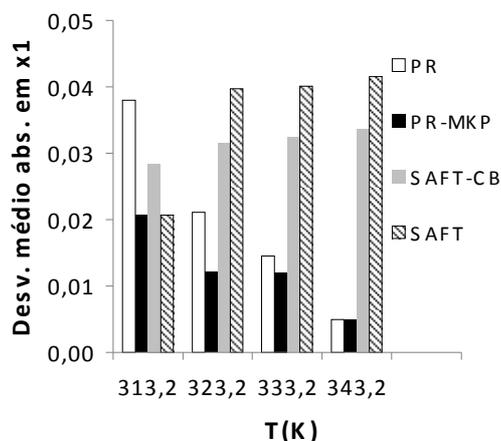
Na Figura 5.2.2.45a estão apresentados os desvios absolutos médios em todas as temperaturas investigadas. De modo geral, os resultados com PR e PR-MKP foram os melhores. Ao contrário dos modelos SAFT e SAFT-CB, o desempenho das cúbicas PR e PR-MKP melhorou com o aumento da temperatura. As cúbicas geralmente dão melhores resultados em temperaturas mais elevadas e a mistura rica em CO₂ é bem representada por este tipo de equação de estado.

Com o propósito de avaliar os desvios pontualmente ao longo do intervalo de composição e pressão a Figura 5.2.2.45b exibe os desvios absolutos obtidos a 313,15 K. Pode-se observar que o resultado confirma aqueles obtidos com os desvios absolutos médios o que demonstra a superioridade dos modelos PR-MKP e SAFT na representação deste sistema nas condições de fração molar de CO₂, temperatura e pressão consideradas.

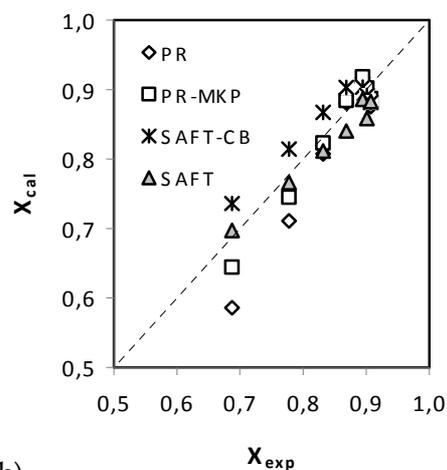
Os autores usaram os modelos PR e SAFT para correlacionar os dados P - x e concluíram que SAFT reproduziu melhor os dados experimentais.

De acordo com a Figura 5.2.2.45a, excetuando-se 313,15 K, os resultados da SAFT foram os piores. A discrepância entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles reportados no artigo podem ser decorrentes dos valores de constantes críticas usadas pelos autores que diferem daquelas utilizadas nesta tese, pois são dependentes do método de estimação e da composição do óleo. Além disso, os parâmetros de componente puro desta tese foram estimados via dados experimentais, enquanto que os presentes no artigo foram retirados do trabalho de HUANG e RADOSZ (1990) que reportaram parâmetros da SAFT para famílias de hidrocarbonetos de longas cadeias. Opostamente, na presente modelagem os parâmetros de componente puro foram todos ajustados aos dados de pressão de vapor e densidade molar de líquido saturado.

CO₂(1) + óleo de soja(2)



CO₂(1) + óleo de soja(2) a 313 K



(a) (b)

Figura 5.2.2.45. CO₂(1)+óleo de soja(2). (a) Desempenho dos modelos em diferentes temperaturas. (b) Desempenho nos modelos na fase líquida a 313,15 K. Dados experimentais de NDIA YE e colaboradores (2004).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo K. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

5.2.2.3. Mistura binária CO₂ + biodiesel etílico de soja

Há carência de dados de equilíbrio deste tipo de mistura e aqueles disponíveis geralmente contêm intervalos limitados de temperatura e frações molares. Tal como os óleos, a mistura de ésteres é tratada como um único componente e, conseqüentemente, a composição e a pureza dos ésteres usados para a medida dos dados experimentais juntamente com estimação das constantes críticas e do fator acêntrico afetam bastante a modelagem.

Sistema 3.1. $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel etílico de soja(2) a 313,15 – 343,15 K

Apenas um conjunto de dados experimentais foi encontrado na literatura aberta. NDIAYE e colaboradores (2006) publicaram conjuntos de três pontos P - x a 313,15, 323,15, 333,15 e 343,15 K em intervalos de pressão 37-270 bar e fração molar de CO_2 0,25-0,56. Os erros experimentais das composições não foram explicitamente reportados.

As Figuras 5.2.2.46a e 5.2.2.46b mostram os desvios médios absolutos na composição da fase líquida obtidos com as equações de estado cúbicas (PR e PR-MKP) e os modelos SAFT e SAFT-CB, respectivamente. É notória a superioridade dos resultados obtidos com PR e PR-MKP. Os autores do artigo modelaram este sistema com SAFT e PR e destacaram que, ao contrário dos resultados obtidos com o sistema CO_2 +óleo de soja, PR reproduziu satisfatoriamente os dados experimentais. É importante ressaltar que a composição e a pureza do biodiesel juntamente com as constantes críticas do biodiesel obtidas via média ponderada dos ésteres etílicos considerados têm influência marcante nos resultados apresentados.

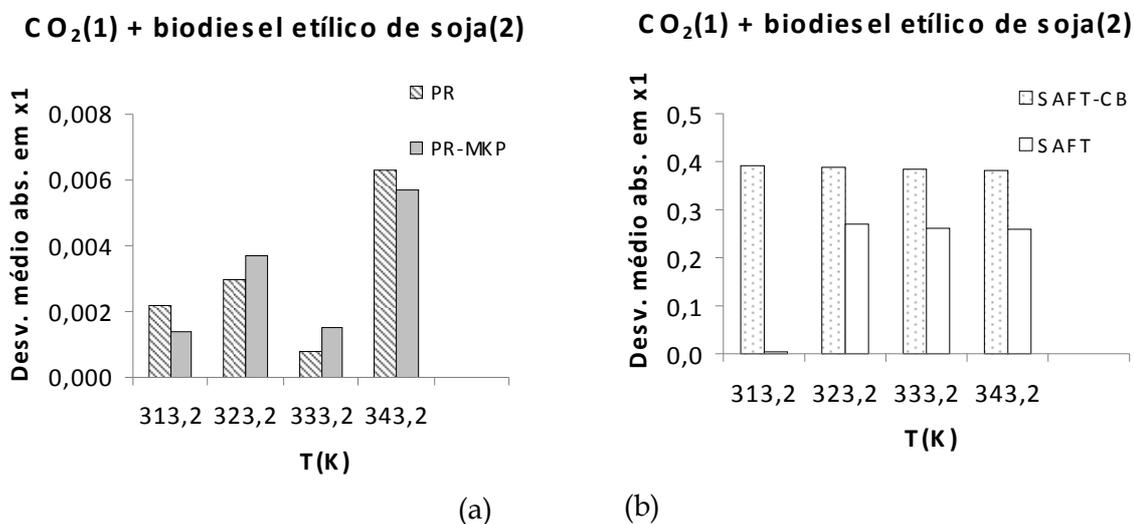


Figura 5.2.2.46. $\text{CO}_2(1)$ +biodiesel etílico de soja(2). Desempenho dos modelos em diferentes temperaturas. (a) PR e PR-MKP. (b) SAFT-CB e SAFT. Dados experimentais de NDIAYE e colaboradores (2006).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo L. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

5.2.2.4. Mistura binária CO₂ + triglicerídeos

Neste item são apresentados e discutidos os resultados oriundos dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias constituídas de CO₂ e trioleína, tripalmitina, e triestearina que são triglicerídeos encontrados nos óleos de soja e girassol. Infelizmente há uma grande escassez de dados experimentais que cubram intervalos de temperatura e composição amplos. Não foram encontrados, na literatura aberta, dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura de CO₂ com a trilinoleína, que é o componente com maior concentração no óleo de soja, nem com a trilinolenina. Similarmente, dados de equilíbrio líquido-vapor não estão disponíveis para misturas de CO₂ com glicerina. Cumpre ressaltar que a pureza dos triglicerídeos que foram utilizados para a medida dos dados de equilíbrio, a estimação das constantes críticas e do fator acêntrico, influenciam muito os resultados das modelagens.

Sistema 4.1. CO₂(1)+trioleína(2) a 313,15 – 333,15 K

WEBER e colaboradores (1999) mediram dados de equilíbrio P - x - y a 333,15 e 353,15 K em um intervalo muito estreito de frações molares de CO₂: 0,86-0,92. Em cada temperatura foram medidos apenas quatro pontos de pressão e fração molar. Os autores reportaram reprodutibilidade na composição da fase líquida de aproximadamente 2% em mol e na fase vapor 0,05% mol. A pureza da trioleína era 99% em massa.

As equações de estado usadas mostraram desempenhos na fase líquida semelhantes em cada temperatura como mostra a Figura 5.2.2.47a. No caso da fase vapor, de acordo com a Figura 5.2.2.47b, exceto SAFT a 353,15 K, os desvios absolutos médios obtidos foram inferiores a 0,004 em ambas as temperaturas.

Os autores modelaram este sistema com a equação de estado cúbica RK-Aspen proposta por RIHA (1996) e obtiveram desvios relativos médios na fração molar da fase líquida de 2,21% e 0,84% a 333,15 e 353,15 K, respectivamente. Na fase vapor os desvios foram de 0,02% e 0,03%, respectivamente.

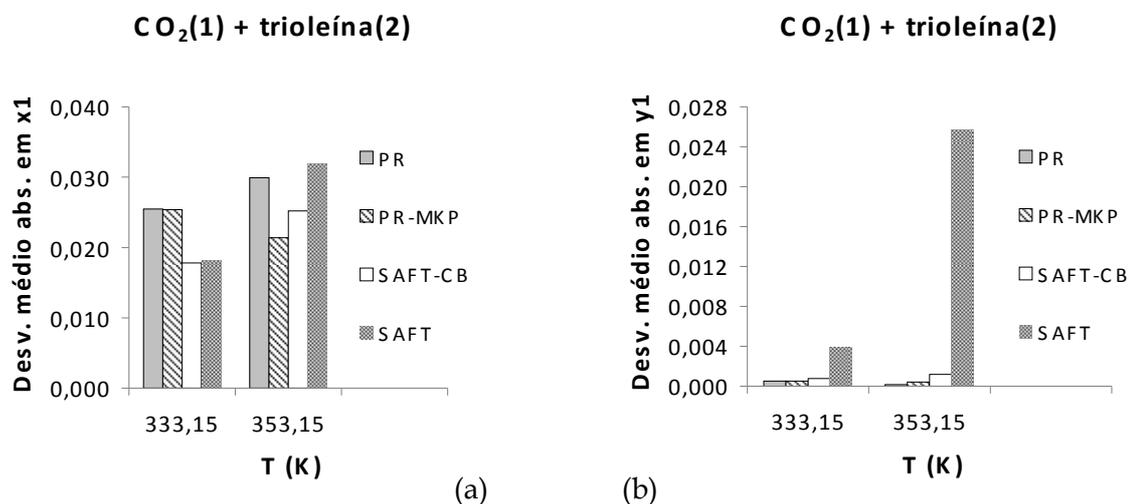


Figura 5.2.2.47. CO₂(1)+trioleína(2). Desempenho dos modelos a 333,15 e 353,15 K. (a) Fase líquida. (b) Fase vapor. Dados experimentais de WEBER e colaboradores (1999).

Um outro conjunto de dados experimentais para este sistema provém de CHEN e colaboradores (2000) que publicaram dados P - x - y a 313,15 e 333,15 K com frações molares de CO₂ variando de 0,87 a 0,93 e pressões no intervalo 100-241 bar. Os desvios padrões nas medidas de fração molar foram reportados como estimados em $\pm 0,00065$.

A modelagem foi conduzida com os parâmetros de interação binária ajustados à composição da fase líquida e os valores dos desvios absolutos médios em cada fase estão mostrados na Figura 5.2.2.48. Nesta condição de pressão bastante acima da pressão crítica do CO₂ e alta concentração de CO₂, o desempenho foi satisfatório em todos os modelos, exceto SAFT, tanto na fase líquida, Figura 5.2.2.48a, quanto na fase vapor, conforme mostra a Figura 5.2.2.48b. Não houve convergência durante o ajuste dos parâmetros de interação binária com SAFT a 313,15 K.

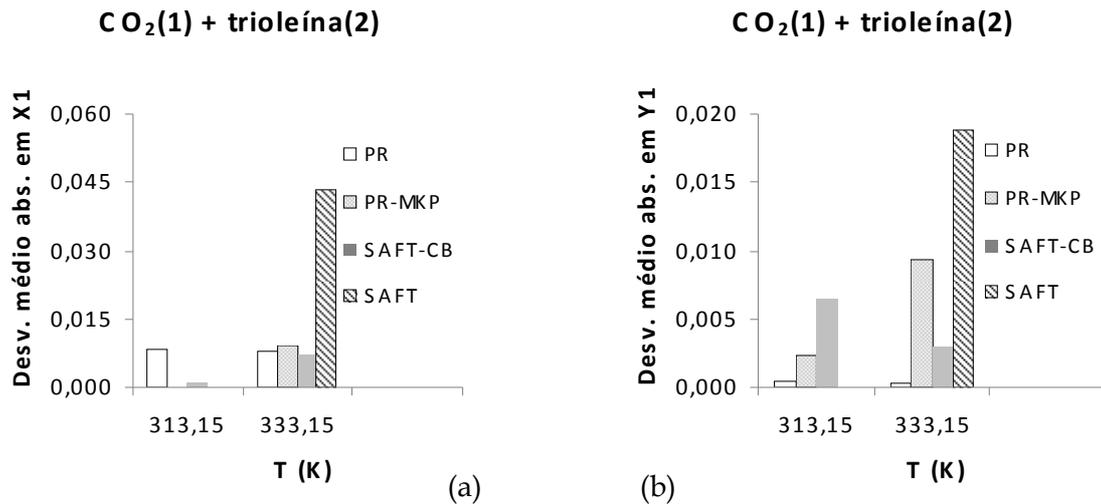


Figura 5.2.2.48. CO₂(1)+trioleína(2). Desempenho dos modelos a 313,15 e 333,15 K. (a) Fase líquida. (b) Fase vapor. Dados experimentais de CHEN e colaboradores (2000).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo G. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 4.2. CO₂(1)+tripalmitina(2) a 333,15 – 353,15 K

WEBER e colaboradores (1999) mediram dados de equilíbrio P - x - y a 333,15 e 353,15 K em um intervalo muito estreito de frações molares de CO₂: 0,613-0,923. Em cada temperatura foram medidos apenas quatro pontos de pressão e fração molar. Os autores reportaram reprodutibilidade na composição da fase líquida de aproximadamente 2% em mol e na fase vapor 0,05% mol. A tripalmitina utilizada tinha pureza de 95% em massa.

Os resultados da modelagem em termos de desvios absolutos médios de fração molar de CO₂ na fase líquida nas temperaturas investigadas estão resumidos na Figura 5.2.2.49a onde se observa um leve aumento dos desvios em todos os modelos de 333,15 a 353,15 K. Os piores resultados foram obtidos com PR e os melhores com a SAFT. PR-MKP e SAFT-CB forneceram resultados semelhantes nas duas isothermas avaliadas. Na fase vapor os desvios médios foram baixos para os modelos PR e PR-MKP (0,001 a 333,15 K e 0,0006 a 353,15 K). Com SAFT-CB observou-se uma redução dos desvios

com a temperatura (0,02 a 333,15 K e 0,0006 a 353,15 K). No caso do modelo SAFT, ocorreu o oposto: 0,0081 a 333,15 e 0,017 a 353,15 K.

MÜNÜKLÜ e colaboradores (2006) reportaram dados de equilíbrio líquido-vapor a 343,15, 348,15 e 353,15 K. São quatro pontos P - x com pressões variando de 32 a 231 bar e frações molares no intervalo 0,49-0,89 com erro experimental inferior a 0,1% em fração mássica. Os autores usaram PR para correlacionar os dados com valores de parâmetros de atração e co-volume, constantes e independentes das constantes críticas, estimados a partir dos dados experimentais. Desvios relativos de 2% entre as composições da fase líquida calculadas e experimentais foram reportados. Os desempenhos de todos os modelos estão disponíveis na Figura 5.2.2.49b em que se observa um leve decréscimo dos desvios com o aumento da temperatura, com exceção da SAFT-CB. PR forneceu os piores resultados. PR-MKP, SAFT-CB e SAFT mostraram desempenhos similares.

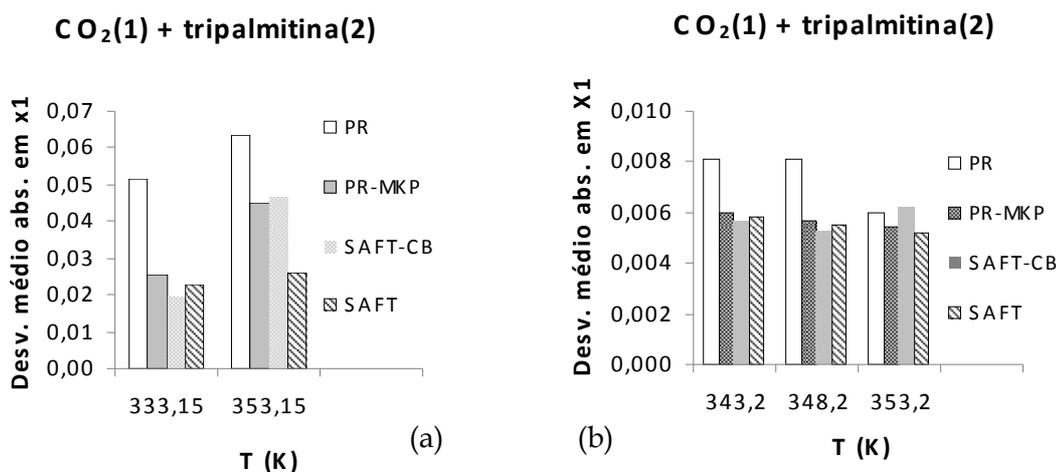


Figura 5.2.2.49. CO₂(1)+tripalmitina(2). Desempenho dos modelos em diferentes temperaturas. (a) Dados experimentais de WEBER e colaboradores (1999). (b) Dados experimentais de MÜNÜKLÜ e colaboradores (2006).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo H. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 4.3. $\text{CO}_2(1)+\text{triestearina}(2)$ a 333,15 – 353,15 K

WEBER e colaboradores (1999) mediram dados P - x - y a 333,15 e 353,15 K em um intervalo muito estreito de frações molares de CO_2 : 0,804-0,894. Em cada temperatura foram medidos apenas quatro ou cinco pontos. A triestearina utilizada tinha pureza de 90% em massa. Os autores reportaram reprodutibilidade na composição da fase líquida de aproximadamente 2% em mol e na fase vapor 0,05% mol. As equações de estado usadas para correlacioná-los tiveram desempenhos diversos. A 333,15 K os modelos não representaram os dados experimentais adequadamente e houve problemas de convergência com PR-MKP, SAFT-CB e SAFT que não calcularam o ponto experimental de pressão mais baixa. A 353,15 K, conforme mostra a Figura 5.2.2.50a, os desvios médios absolutos na fase líquida não diferiram muito entre os modelos. SAFT-CB teve o melhor desempenho. Já na fase vapor, PR forneceu os melhores resultados e SAFT os piores. Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo I. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

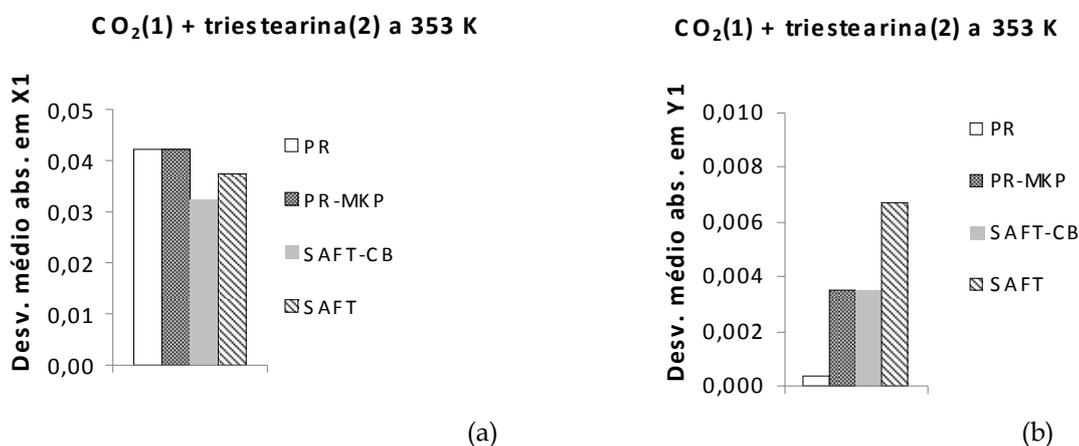


Figura 5.2.2.50. $\text{CO}_2(1)+\text{triestearina}(2)$. Desempenho dos modelos a 353,15 K. (a) Fase líquida. (b) Fase vapor. Dados experimentais de WEBER e colaboradores (1999).

5.2.2.5. Mistura binária CO₂ + ésteres etílicos derivados de triglicerídeos

Neste item são apresentados e discutidos os resultados da modelagem realizada com os sistemas binários formados por CO₂ e cada um dos principais constituintes do biodiesel de soja: etil oleato, etil linoleato, etil palmitado e etil estearato. Como no caso dos triglicerídeos, há carência de dados experimentais para estes sistemas. Os que existem pertencem a intervalos estreitos de temperatura (313-333 K) que não correspondem àqueles empregados na síntese do biodiesel com etanol supercrítico.

Não foram encontrados, na literatura aberta, dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura de CO₂ com o etil linolenato que representa aproximadamente 7%, em massa, do biodiesel de soja.

É importante ressaltar que os resultados das modelagens são fortemente afetados pela pureza dos ésteres utilizados para a medida dos dados de equilíbrio e pela estimação das constantes críticas e fator acêntrico para os ésteres envolvidos.

Sistema 5.1. CO₂(1)+etil oleato(2) a 313,15 – 333,15 K

Para esta mistura foram usados os dados experimentais *P-x-y* a 313,15, 323,15 e 333,15 K publicados por BHARATH e colaboradores (1989). São conjuntos de 11 a 16 pontos com pressões variando de 11 a 186 bar e frações molares de CO₂ no intervalo 0,20-0,96.

O etil oleato possui a segunda maior fração mássica do biodiesel de soja. A pureza deste éster, usado nos experimentos, foi reportada como sendo superior a 90% e o erro experimental menor que 5%.

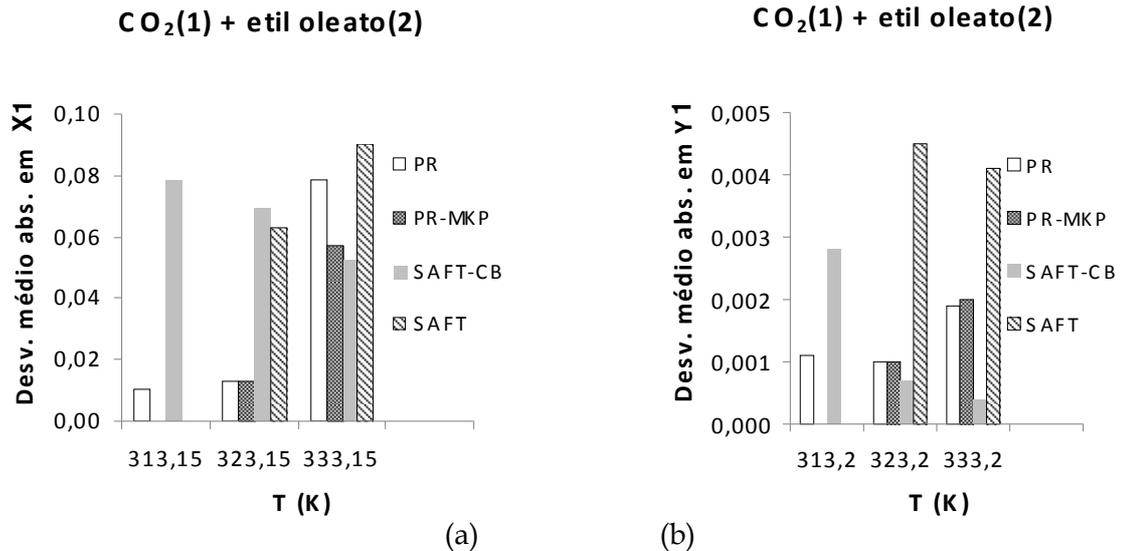


Figura 5.2.2.51. CO₂(1)+etil oleato(2). Desempenho dos modelos a 313,15, 323,15 e 333,15 K. (a) Fase líquida. (b) Fase vapor. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

Os parâmetros de interação binária foram ajustados à composição da fase líquida, para cada temperatura, pois os ajustes realizados com as composições das fases líquida e vapor mostraram-se inadequados em todas as isotermas. Os resultados estão mostrados em forma de desvios absolutos médios de fração molar de CO₂ nas fases líquida e vapor, nas Figuras 5.2.2.51a e 5.2.2.51b, respectivamente. Mesmo com os parâmetros ajustados aos dados da fase líquida, houve vários problemas de convergência com SAFT e PR-MKP a 313,15 K que levaram à geração de relatórios do Programa PE 2000 incompletos que não mostraram as composições calculadas para algumas pressões. SAFT teve desempenho ruim em ambas as fases. PR e PR-MKP produziram resultados semelhantes em ambas as fases.

De acordo com as Figuras 5.2.2.52a e 5.2.2.52b, os desvios absolutos na fase líquida obtidos com PR-MKP e SAFT-CB diminuem bastante com um aumento de 10°C na temperatura. A 323,15 K PR-MKP reproduziu razoavelmente os dados experimentais ao longo do intervalo de pressão avaliado enquanto que SAFT-CB falhou acima de 40 bar. Ambos os modelos demonstraram boa capacidade preditiva a 333,15 K, mas SAFT-CB não conseguiu reproduzir o ponto experimental na pressão mais elevada (184 bar), como mostra a Figura 5.2.2.52b.

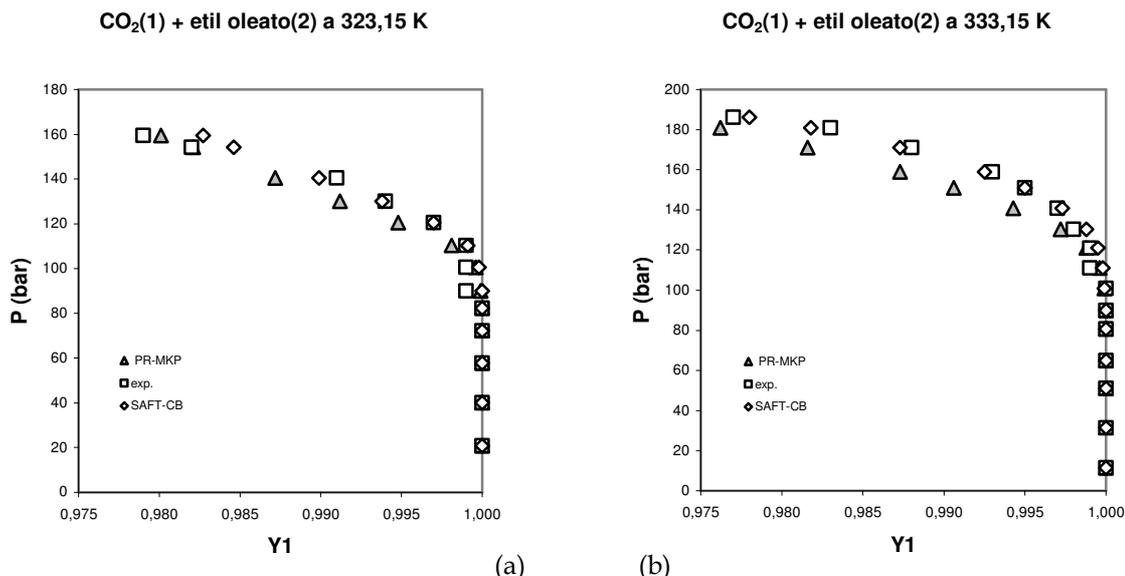


Figura 5.2.2.53. CO₂(1)+etil oleato(2). Curva P - y com PR-MKP e SAFT-CB. (a) 323,15 K. (b) 333,15 K. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo E. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

Sistema 5.2. CO₂(1)+etil linoleato(2) a 313,15 – 333,15 K

Para a modelagem deste sistema foram usados os dados experimentais P - x - y , a 313,15, 323,15 e 333,15 K, publicados por BHARATH e colaboradores (1989). São conjuntos de 9 a 13 pontos com pressões variando de 20 a 170 bar e frações molares de CO₂ no intervalo 0,30-0,95. Com concentração de aproximadamente 55%, em massa, o etil linoleato é o principal componente do biodiesel de soja. A pureza do etil linoleato foi reportada como sendo superior a 90% e o erro experimental menor que 5%.

Os desempenhos dos modelos estão mostrados sob a forma de desvios absolutos médios de fração molar de CO₂ nas fases líquida e vapor, nas Figuras 5.2.2.54a e 5.2.2.54b, respectivamente. Os parâmetros de interação binária foram ajustados à composição da fase líquida, para cada temperatura. Ocorreram problemas de convergência com SAFT a 313,15 K e as composições calculadas para alguns valores de pressão não foram reportadas pelo programa. PR-MKP demonstrou regularidade na

reprodução dos dados experimentais em ambas as fases e, na fase líquida, os desempenhos de todos os modelos foram superiores aos obtidos a 333,15 K. Nas três temperaturas analisadas os desvios obtidos com todos os modelos foram pequenos na fase vapor, conforme mostra a Figura 5.2.2.54b.

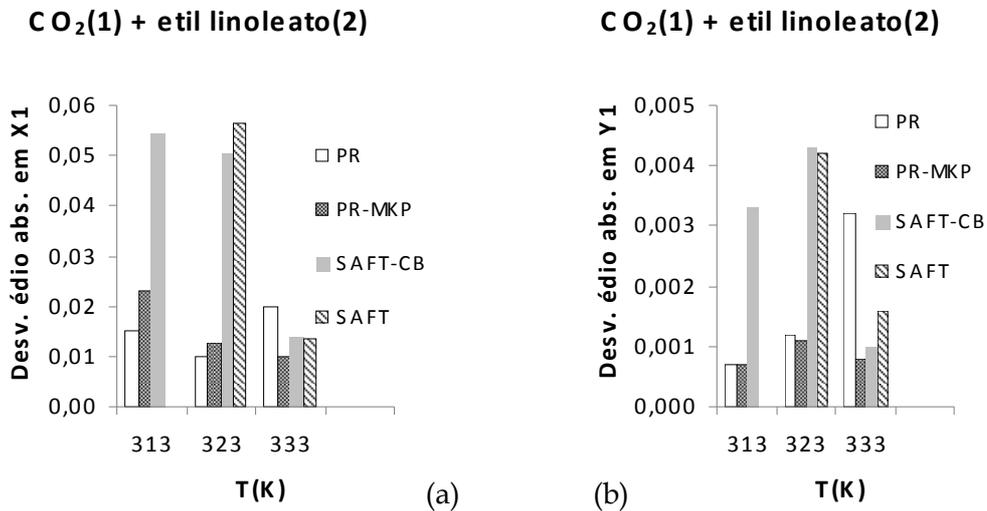


Figura 5.2.2.54. CO₂(1)+etil linoleato(2). Desempenho dos modelos a 313,15, 323,15 e 333,15 K. (a) Fase líquida. (b) Fase vapor. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

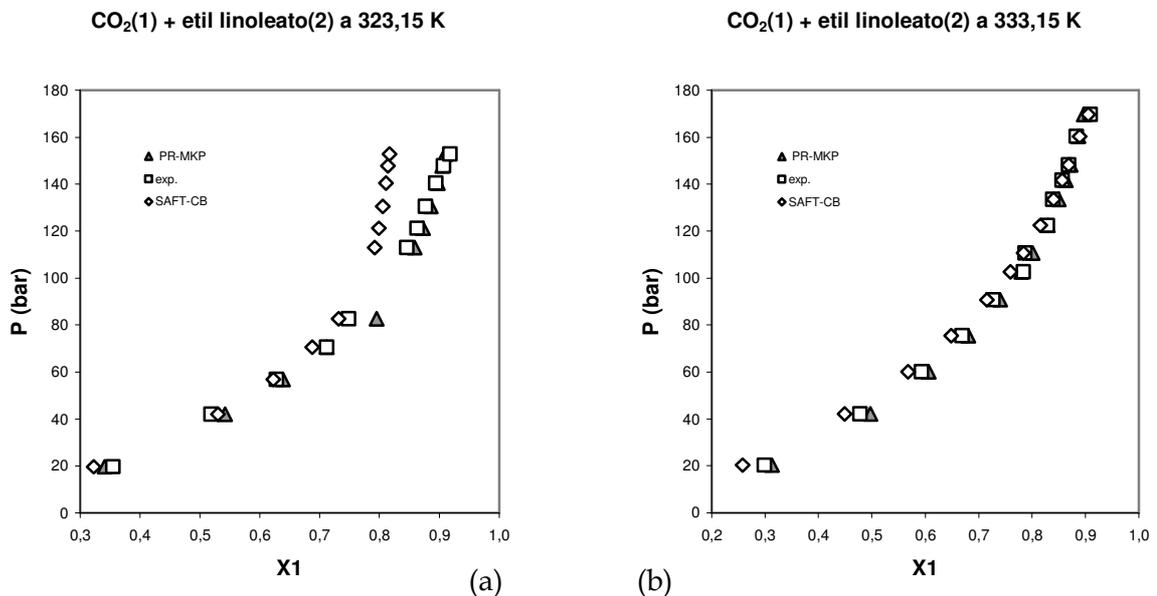


Figura 5.2.2.55. CO₂(1)+etil linoleato(2). Curva P-x com PR-MKP e SAFT-CB. (a) 323,15 K. (b) 333,15 K. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

O modelo PR-MKP conseguiu reproduzir qualitativamente a curva $P-x$ experimental a 323,15 e 333,15 K como pode ser observado nas Figuras 5.2.2.55a e 5.2.2.55b. O mesmo comportamento foi observado com SAFT-CB, mas a 323,15 K este modelo subestimou a fração molar de CO_2 na fase líquida em pressões acima de 110 bar.

Comparando a performance dos modelos PR-MKP e SAFT-CB a 313,15 e 333,15 K na fase líquida, apresentada na Figura 5.2.2.56, pode-se concluir que, com exceção do ponto de pressão mais elevada, PR-MKP conseguiu reproduzir os valores experimentais de fração molar do CO_2 ao longo do intervalo. Ao contrário, SAFT-CB apresentou valores discrepantes a partir de 60 bar confirmando o comportamento demonstrado na Figura 5.2.2.55a.

O desempenho da SAFT-CB para estes sistemas nas três isotermas investigadas repetiu o que foi observado com a mistura CO_2 +etil oleato em que à medida que a temperatura aumentou de 313,15 até 333,15 K, os desvios em composição de CO_2 diminuíram bastante. Provavelmente os parâmetros de componentes puros que foram ajustados a pressões de vapor e densidades de líquido estimadas em um limite de temperatura superior ao das temperaturas correspondentes aos dados experimentais podem ter influenciado negativamente na predição de composições em temperatura mais baixas.

Quanto à curva $P-y$, as Figuras 5.2.2.57a e 5.2.2.57b mostram as performances dos modelos PR-MKP e SAFT-CB a 323,15 e 333,15 K, respectivamente. Similarmente ao desempenho na fase líquida, PR-MKP reproduziu razoavelmente a solubilidade do etil linoleato em CO_2 com desvios mais acentuados nas pressões mais elevadas. SAFT-CB teve desempenho comparável a PR-MKP a 333,15 K, mas superestimou excessivamente a solubilidade do etil linoleato a 323,15 K, sobretudo na região de pressões elevadas.

CO₂(1) + etil linoleato(2) a 313 e 333 K

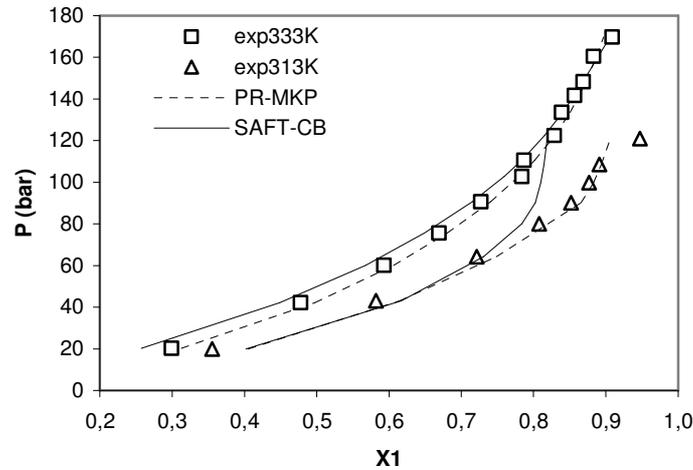


Figura 5.2.2.56. CO₂(1)+etil linoleato(2). Curva P - x com PR-MKP e SAFT-CB a 313,15 e 333,15 K. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

Conforme foi mencionado no sistema CO₂+etil oleato, os autores usaram PR para correlacionar os dados experimentais e os resultados foram consideradas razoavelmente satisfatórios, exceto na região crítica.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo D. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

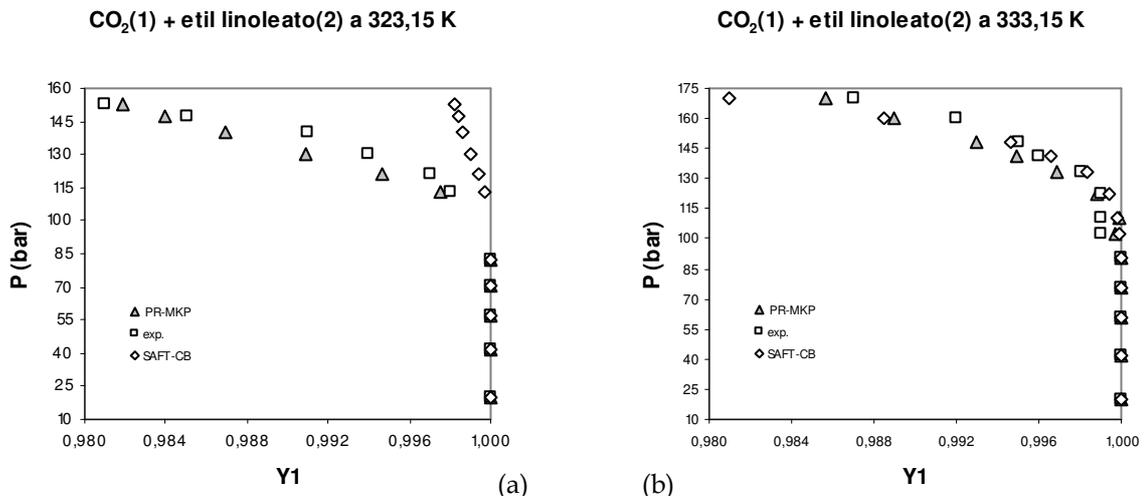


Figura 5.2.2.57. CO₂(1)+etil linoleato(2). Curva P - y com PR-MKP e SAFT-CB. (a) 323,15 K. (b) 333,15 K. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

Sistema 5.3. $\text{CO}_2(1)$ +etil palmitato(2) a 313,15 – 333,15 K

O etil palmitato representa aproximadamente 11%, em massa, do biodiesel de soja. Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema CO_2 +etil palmitato a 313,15, 323,15 e 333,15 K foram publicados por CRAMPON e colaboradores (1999) em conjuntos de dados que contêm 16 ou 17 pontos do tipo P - x . As pressões variam de 10 a 180 bar e as frações molares de CO_2 no intervalo 0,32-0,96. O erro experimental foi reportado como sendo inferior a 0,003 em fração molar.

O sumário dos desvios médios de todos os modelos nas temperaturas avaliadas está disponível na Figura 5.2.2.58 onde é visível a superioridade do modelo SAFT-CB em relação aos demais modelos em todas as temperaturas. Similarmente aos sistemas contendo etil oleato e etil linoleato, a performance deste modelo melhorou com o aumento da temperatura.

A 323,15 e 333,15 K SAFT-CB foi o único modelo capaz de prever valores em altas pressões e 333,15 K, conforme mostram as Figuras 5.2.2.59a e 5.2.2.59b onde os desvios pontuais dos modelos PR-MKP e SAFT-CB estão comparados.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo F. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

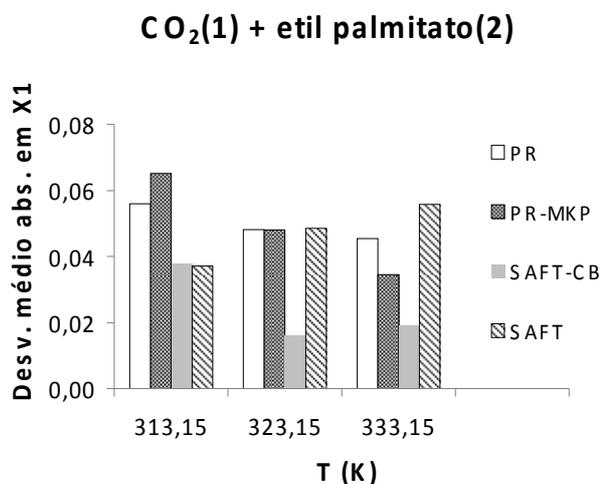
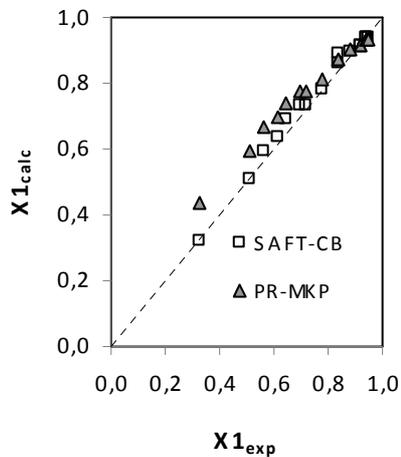


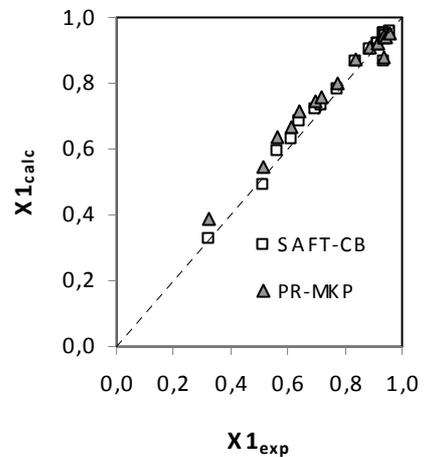
Figura 5.2.2.58. $\text{CO}_2(1)$ +etil palmitato(2). Desempenho dos modelos a 333,15, 323,15 e 333,15 K. Dados experimentais de CRAMPON e colaboradores (1999).

CO₂(1) + etil palmitato(2) a 323 K



(a)

CO₂(1) + etil palmitato(2) a 333 K



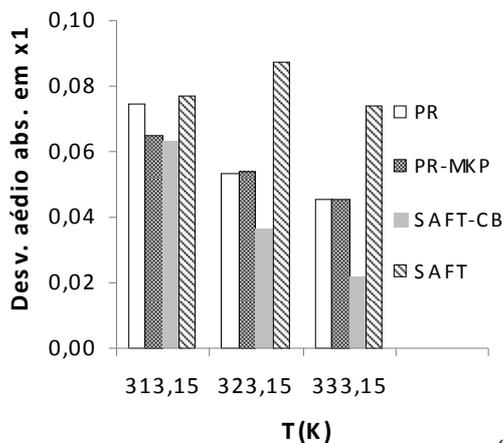
(b)

Figura 5.2.2.59. CO₂(1)+etil palmitato(2). Desempenhos dos modelos PR-MKP e SAFT-CB. (a) 323,15 K. (b) 333,15 K. Dados experimentais de CRAMPON e colaboradores (1999).

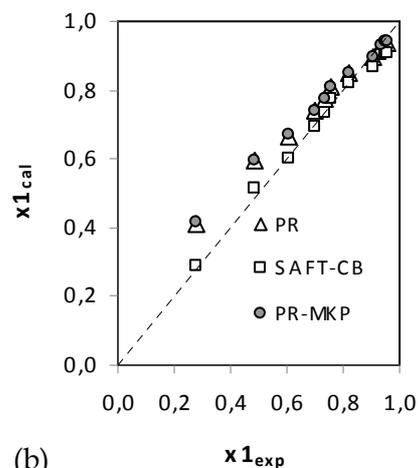
Sistema 5.4. CO₂(1)+etil estearato(2) a 313,15 – 333,15 K

O etil estearato representa cerca de 3%, em massa, do biodiesel de soja. CRAMPON e colaboradores (1999) mediram o equilíbrio líquido-vapor do sistema CO₂+etil estearato a 313,15, 323,15 e 333,15 K e reportaram conjuntos de dados contendo 16 ou 17 pontos do tipo *P*-*x* com pressões variando de 10 a 180 bar e frações molares de CO₂ no intervalo 0,32-0,96. O erro experimental foi reportado como sendo inferior a 0,003 em fração molar.

A Figura 5.2.2.60a exibe o resumo dos resultados da modelagem nas três temperaturas sob análise. Da Figura 5.2.2.60b, onde são comparadas as frações molares experimentais de CO₂ na fase líquida a 333,15 K com aquelas calculadas por PR e SAFT-CB, pode-se observar que SAFT-CB reproduziu adequadamente os dados experimentais ao longo do intervalo de pressão considerado. PR-MKP, por sua vez, teve melhor performance nas proximidades da região de pressões mais elevadas.

CO₂(1) + etil estearato(2)

(a)

CO₂(1) + etil estearato(2) a 333 K

(b)

Figura 5.2.2.60. CO₂(1)+etil estearato(2). (a) Desempenho dos modelos a 313,15, 323,15 e 333,15 K. (b) Desempenho na fase líquida com PR, PR-MKP e SAFT-CB a 333,15 K. Dados experimentais de CRAMPON e colaboradores (1999).

Para este sistema BHARATH e colaboradores (1989) publicaram dados experimentais P - x - y , a 333,15 K que formam um conjunto de 11 pontos em que a pressão varia de 15 a 183 bar e frações molares de CO₂ pertencem ao intervalo 0,33-0,91. A pureza do éster foi reportada como sendo superior a 90% e o erro experimental menor que 5%.

Em geral os resultados da modelagem, com os parâmetros de interação binária ajustados somente à composição da fase líquida, foram razoáveis em ambas as fases. PR e SAFT conduziram aos maiores desvios absolutos médios na fase líquida. Já na fase vapor, os maiores desvios foram obtidos com SAFT. A título de comparação entre os modelos PR-MKP e SAFT-CB, os resultados nas fases vapor e líquida estão expostos nas Figuras 5.2.2.61a e 5.2.2.61b, respectivamente. PR-MKP conseguiu representar qualitativamente o comportamento da composição da fase vapor em todo o intervalo de pressão, enquanto que SAFT-CB falhou em pressões superiores a 100 bar.

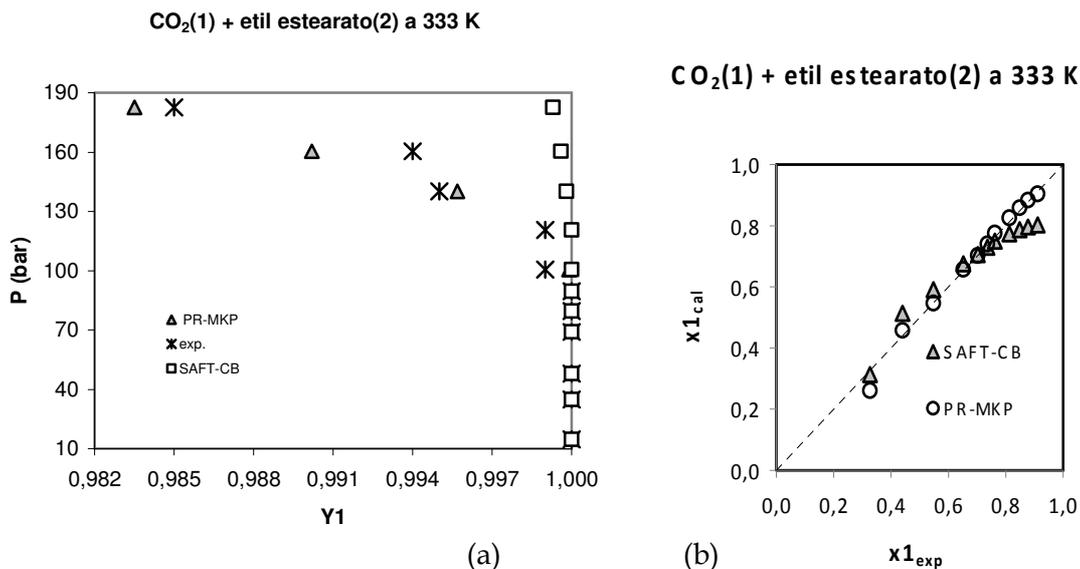


Figura 5.2.2.61. CO₂(1)+etil estearato(2) a 333,15 K. Desempenho dos modelos com PR-MKP e SAFT-CB (a) Fase líquida) (b) Fase vapor. Dados experimentais de BHARATH e colaboradores (1989).

PR-MKP foi mais eficaz na fase líquida com pequenos desvios em baixas pressões e SAFT-CB mostrou desvios crescentes a partir de 100 bar confirmando as discrepâncias identificadas na fase vapor.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo C. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

5.2.2.6. Mistura binária etanol + glicerina

Sistema 6.1. Etanol(1)+glicerina(2) a 493,15 –573,15 K

O conhecimento do comportamento das fases das misturas contendo etanol, ésteres etílicos derivados de triglicerídeos e glicerina nas proximidades do ponto crítico do etanol é muito útil para projetos e avaliações de processos de produção de biodiesel em meio supercrítico. A glicerina é subproduto da reação que forma o biodiesel e sua remoção é requerida para se obter o biodiesel na qualidade desejada.

SHIMOYAMA e colaboradores (2009) mediram o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol+glicerina em altas pressões em quatro isoterms. Os conjuntos de dados contêm cinco ou seis pontos do tipo P - x em três temperaturas: 493,15, 523,15, 543,15 K. A 573,15 K foi também medida a composição da fase vapor, obtendo-se, portanto, uma curva P - x - y . Os graus de incerteza das frações molares das fases líquida e vapor foram reportados como sendo 0,0004 e 0,0003, respectivamente. Atualmente este representa o único conjunto de dados disponível na literatura aberta para este sistema a alta pressão. A mistura é muito complexa já que os dois componentes são associativos e a glicerina é capaz de formar pontes de H inter- e intramoleculares devido à presença de três grupos hidroxila.

O intervalo 493-523 K (220-250°C) é importante neste estudo, pois contém os limites de temperatura em que foi realizada a reação não catalítica com mistura supercrítica etanol+CO₂. Já 543-573 K (270-300°C) representa o intervalo de temperatura em que a síntese do biodiesel em etanol supercrítico foi conduzida. 523,15 K é um valor próximo da temperatura crítica do etanol (~514 K).

Para a modelagem deste sistema foi incluído o modelo PRSV, haja vista a utilização do mesmo pelos autores do artigo. O ajuste dos parâmetros de interação binária à composição da fase líquida foi realizado em cada temperatura. Apesar da forte variação dos mesmos com a temperatura, nenhuma tendência específica foi detectada. Embora haja uma variação de 80°C não vale à pena avaliar criteriosamente qualquer tendência porque há apenas quatro pontos de temperatura. O desempenho dos cinco modelos na representação da composição da fase líquida está exposto na Figura 5.2.2.62. De modo geral, foi observada uma redução nos desvios absolutos médios obtidos com o aumento da temperatura, sobretudo com as equações de estado cúbicas PR e PR-MKP.

Dentre todos os modelos, PRSV apresentou os melhores resultados em todas as isoterms. Mesmo sendo derivada da cúbica PR, esta equação de estado contém em sua regra de mistura um parâmetro de componente puro ajustável a dados de pressão de vapor o que possibilita a representação satisfatória do equilíbrio líquido-vapor de muitos compostos fortemente polares.

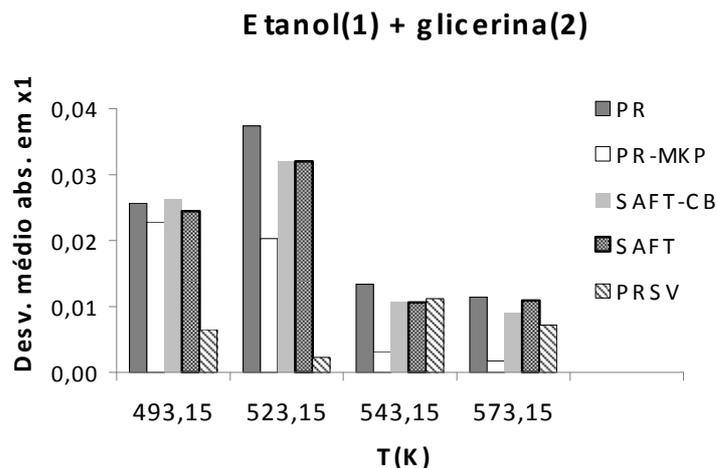


Figura 5.2.2.62. Etanol(1)+glicerina(2). Desempenho dos modelos a 493,15, 523,15, 543,15 e 573,15 K. Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2009).

Os resultados da SAFT e SAFT-CB foram muito próximos em todas as isotermas em consequência dos fatores de esfericidade do etanol e da glicerina terem valores unitários o que torna os modelos praticamente semelhantes. É interessante ressaltar que os modelos que levam em consideração explicitamente a presença de associações em sua formulação forneceram resultados sofríveis perante às equações de estado cúbicas. Isto ocorreu possivelmente devido ao fato do programa PE 2000 desconsiderar as associações intramoleculares nas equações de estado do tipo SAFT. Outra possível explicação é o tipo esquema de associação intermolecular usado para obter os parâmetros de componente puro da glicerina, (+2,-2) ao invés de (+3,-3). Adicionalmente, a regra de mistura baseada em segmentos na SAFT e SAFT-CB, utilizada em todas as modelagens deste trabalho, pode não ser a mais adequada, pois, de acordo com PFOHL e BRUNNER (1998), a regra de mistura baseada em fração de volume, que não foi a utilizada nesta tese, é mais vantajosa na ausência de corpos convexos que é o caso da glicerina como do etanol.

Em temperaturas superiores à temperatura crítica do etanol os desvios médios obtidos com os modelos do tipo SAFT diminuiram. Com a elevação da temperatura as pontes de H diminuem e as interações de longo alcance prevalecem e, provavelmente, os desvios da idealidade relacionados à forma e ao tamanho das moléculas são representados de modo semelhante às equações de estado cúbicas.

Na isoterma 523,15 K, nas imediações da temperatura crítica do etanol, exceto PRSV, todos os modelos levaram a desvios mais elevados. Para este caso específico, os fenômenos termodinâmicos complexos decorrentes da transição de fases podem não ter sido devidamente contemplados por modelos mais robustos como SAFT e regras de mistura mais potentes como as da equação de estado PR-MKP.

No caso do modelo PRSV, contendo o parâmetro ajustável de componente puro, observou-se o melhor desempenho dentre os demais modelos a 523,15 K, assim como na isoterma imediatamente inferior. No entanto, com o aumento de temperatura os desvios médios obtidos foram praticamente dobrados. O oposto ocorreu com PR-MKP. Tais resultados sugerem que o modelo mais adequado para este sistema em todas as temperaturas, provavelmente, deveria conter uma regra de mistura potente como a de PR-MKP e um parâmetro ajustável como o de PRSV.

Para avaliar os desvios de cada modelo em cada temperatura, ao longo do intervalo de composição da fase líquida considerado, foram construídas as curvas P - x incluindo os valores experimentais de fração molar e aqueles calculados com os modelos SAFT-CB e PRSV. De acordo com a Figura 5.2.2.63, pode-se concluir que em ambos os modelos os desvios absolutos são mais acentuados nas temperaturas mais baixas, curvas a e b , e o modelo PRSV demonstrou leve superioridade em relação ao modelo SAFT-CB. As linhas de tendência foram traçadas apenas para possibilitar a correspondência de cada curva com uma temperatura.

Etanol(1) + glicerinal(2) a 493, 523, 543 e 573 K

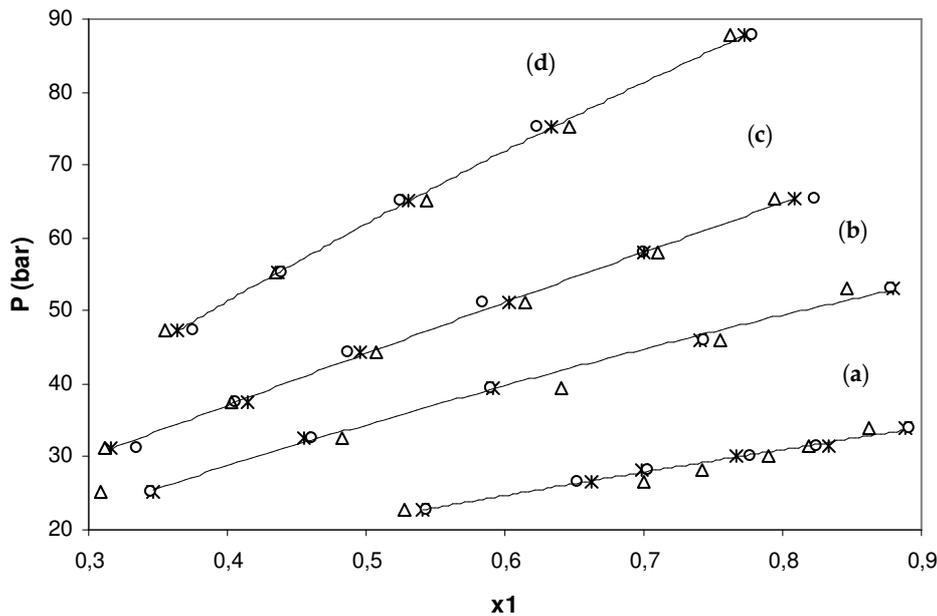


Figura 5.2.2.63. Etanol(1)+glicerina(2). Curva P - x experimental vs. calculada com os modelos SAFT e SAFT-CB. Curva *a* 493,15 K. Curva *b* 523,15 K. Curva *c* 543,15 K. Curva *d* 573,15 K. * (exp), Δ (SAFT-CB), \circ (PRSV). Linhas pontilhadas: linhas de tendência. Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2009).

SHIMOYAMA e colaboradores (2009) obtiveram resultado semelhante ao reproduzir a composição da fase líquida comparando PRSV com um modelo que combina PR com o método de contribuição de grupos ASOG (PRASOG), proposto por TOCHIGI (1995).

No intuito de avaliar a modelagem no que diz respeito à representação da fase vapor, foi construída a curva P - y a 573,15 K contendo os pontos experimentais e aqueles calculados com os modelos PR, PR-MKP, PRSV e SAFT-CB. De acordo com a Figura 5.2.2.64, apesar dos desvios elevados na fase vapor, as equações de estado cúbicas mantiveram a tendência dos dados experimentais em pressões superiores a 70 bar. SAFT-CB, ao contrário, superestimou a fração molar de etanol em tais condições de pressão. De acordo com SHIMOYAMA e colaboradores (2009), os resultados obtidos com o modelo PRASOG foram melhores que os de PRSV para fase vapor.

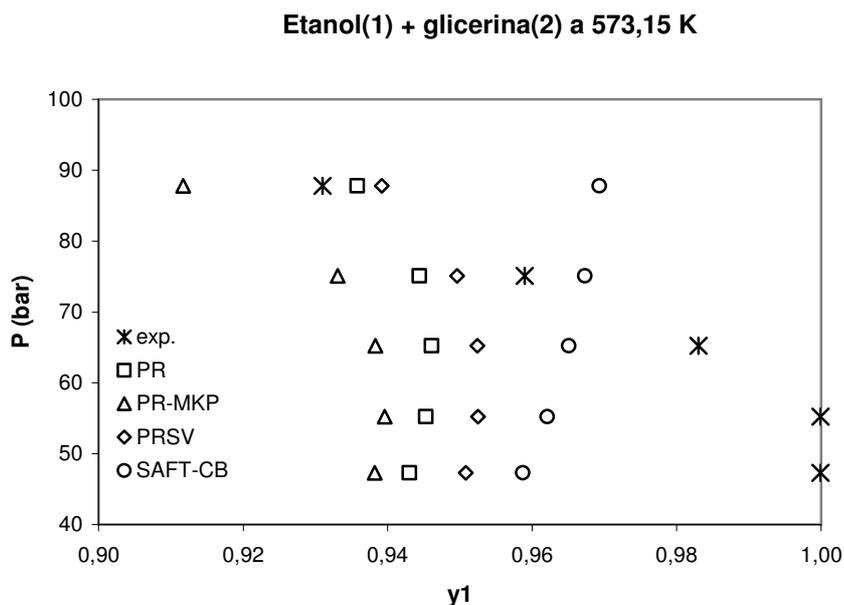


Figura 5.2.2.64. Etanol(1)+glicerina(2). Curva P - y experimental vs. calculada com os modelos PR, PR-MKP, PRSV e SAFT-CB a 573,15 K. Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2009).

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo N. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

5.2.2.7. Mistura binária etanol + ésteres etílicos derivados de triglicerídeos

Sistemas: 7.1. Etanol(1)+etil laurato(2) a 493,15–543,15 K e 7.2. Etanol(1)+etil miristato(2) a 493,15–543,15 K

De modo similar ao sistema anterior, o conhecimento do comportamento das fases das misturas contendo etanol e ésteres etílicos derivados de triglicerídeos nas imediações do ponto crítico do etanol é essencial para projetos e avaliações de processos de produção de biodiesel em meio supercrítico. Os ésteres etílicos constituem o biodiesel que é o produto desejado no processo e este deve ser separado do etanol que é o reagente em excesso, glicerina e triglicerídeos não convertidos.

Infelizmente não foram encontrados, na literatura aberta, dados de equilíbrio para as misturas de etanol e os ésteres etílicos derivados dos triglicerídeos que constituem o óleo de soja (ex. etil palmitato, etil oleato, etil linoleato e etil estearato). Entretanto, SHIMOYAMA e colaboradores (2008) mediram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários etanol+etil laurato e etanol+etil miristato nas isotermas 493,15, 523,15 e 543,15 K) com pressões variando no intervalo 20-71 bar. Apesar destes ésteres diferirem estruturalmente daqueles de interesse nesta tese, pois possuem cadeias saturadas e menores, estes dados são importantes para a modelagem, já que pode-se tentar prever o desempenho dos modelos com as misturas desejadas a partir dos resultados obtidos com estas.

Os conjuntos de dados contêm de seis a oito pontos do tipo P - x - y em três temperaturas: 493,15, 523,15, 543,15 K. O grau de incerteza das frações molares das fases líquida e vapor foram reportadas como sendo 0,0010 e 0,0001, para o sistema etanol+etil laurato e 0,0072 e 0,0001 para o sistema etanol+etil miristato, respectivamente. Analogamente ao sistema anterior, o intervalo 493-523 K (220-250°C) é importante neste estudo porque contém os limites de temperatura em que foi realizada a reação não catalítica com mistura supercrítica etanol+CO₂. Já a temperatura de 543 K (270°C), representa o limite inferior do intervalo de temperatura em que a síntese do biodiesel em etanol supercrítico foi conduzida.

Os parâmetros de interação binária foram ajustados à composição da fase líquida devido aos ajustes insatisfatórios obtidos com as composições das fases líquida e vapor em todas as isotermas. A Figura 5.2.2.65 sumariza o resultado da modelagem com o sistema etanol+etil laurato em todas as isotermas investigadas. Os desvios médios absolutos da fase líquida foram substancialmente inferiores àqueles observados na fase vapor. No caso da fase líquida, comparando-se as três isotermas, PR apresentou desempenho irregular, conforme mostra a Figura 5.2.2.65a. PR-MKP teve desempenho adequado com o aumento da temperatura e os modelos SAFT e SAFT-CB forneceram os melhores resultados nas temperaturas mais baixas, mas os desvios absolutos médios obtidos são superiores às incertezas experimentais reportadas.

De acordo com a Figura 5.2.2.66a, os resultados para o sistema etanol+etil miristato na fase líquida foram diferentes dos encontrados para o sistema etanol+etil laurato (Figura 5.2.2.64a), pois os modelos SAFT e SAFT-CB apresentaram desvios absolutos

médios maiores que os obtidos com os modelos PR e PR-MKP a 493,15 K, temperatura abaixo da temperatura crítica do etanol (514 K), e 523,15 K que é levemente acima da mesma.

Como os modelos do tipo SAFT levam em conta explicitamente a presença das associações intermoleculares de etanol, aparentemente forneceriam resultados comparáveis ou superiores àqueles das equações de estado PR e PR-MKP na fase líquida. As estruturas das moléculas de etil laurato ($C_{14}H_{28}O_2$) e etil miristato ($C_{16}H_{32}O_2$) são formadas por cadeias carbônicas saturadas e diferem apenas na quantidade de átomos de carbono. Provavelmente os valores de pressão de vapor e densidade molar de líquido, estimados por correlações e usados para a obtenção dos parâmetros de componente puro das equações de estado SAFT e SAFT-CB para ambos os ésteres, estão incorretos e podem ter contribuído para estas discrepâncias.

É importante enfatizar que os valores de pressão de vapor e densidade de líquido do etil miristato foram estimados por correlações enquanto que dados experimentais foram usados para o etil laurato. No entanto, os desvios obtidos na estimação dos parâmetros do etil laurato no Programa PE 2000 para SAFT e SAFT-CB são substancialmente superiores àqueles do etil miristato, como relevam as Tabelas 5.2.1.3 e 5.2.1.6.

Com relação à fase vapor, como mostra a Figura 5.2.2.65b, os resultados da SAFT e SAFT-CB foram superiores àqueles das equações de estado PR e PR-MKP para o sistema etanol+etil laurato. Um aumento dos desvios com a elevação da temperatura foi observado em todos os modelos. O mesmo comportamento foi detectado para a mistura etanol+etil miristato nas mesmas temperaturas como mostra a Figura 5.2.2.66b.

Para avaliar os desempenhos dos modelos ao longo do intervalo de pressão e composição da fase líquida, curvas P - x foram construídas nas isotermas investigadas para a mistura etanol+etil laurato, conforme mostra a Figura 5.2.2.67 em que são comparados os resultados dos modelos PR-MKP e SAFT. A 493,15K, isoterma representada pela curva *a*, SAFT apresentou os melhores resultados. A 523,15 K, curva *b*, e a 543,15 K, curva *c*, os resultados foram qualitativamente similares. Entretanto, quando se quantifica os desvios absolutos através dos valores médios, como ilustra a Figura 5.2.2.65a, observa-se uma diferença razoável entre os desempenhos destes dois modelos a 543,15 K.

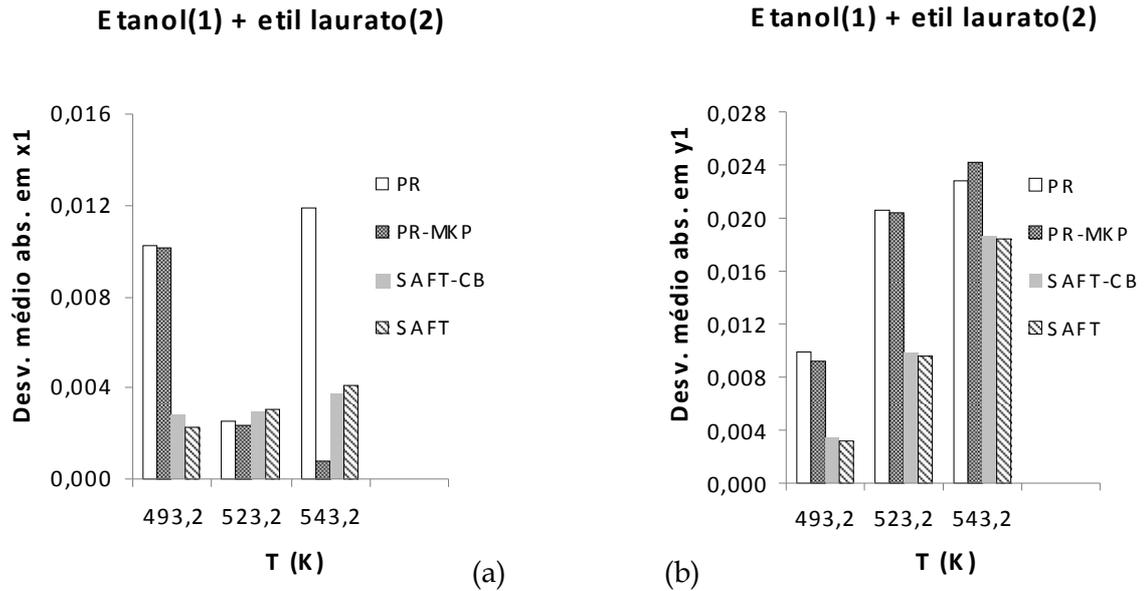


Figura 5.2.2.65. Etanol(1)+etil laurato(2). Desempenho dos modelos a 493,15, 523,15 e 543,15 K. (a) fase líquida. (b) fase vapor. Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2008).

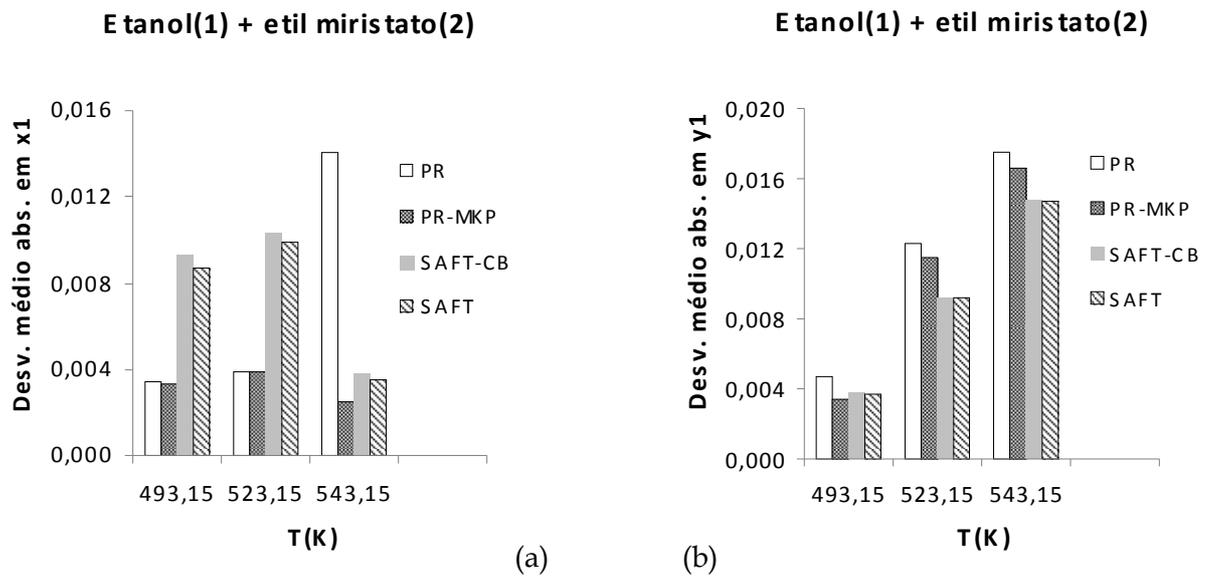


Figura 5.2.2.66. Etanol(1)+etil miristato(2). Desempenho dos modelos a 493,15, 523,15 e 543,15 K. (a) fase líquida. (b) fase vapor. Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2008).

Etanol(1) + etil laurato(2) a 493, 523 e 543 K

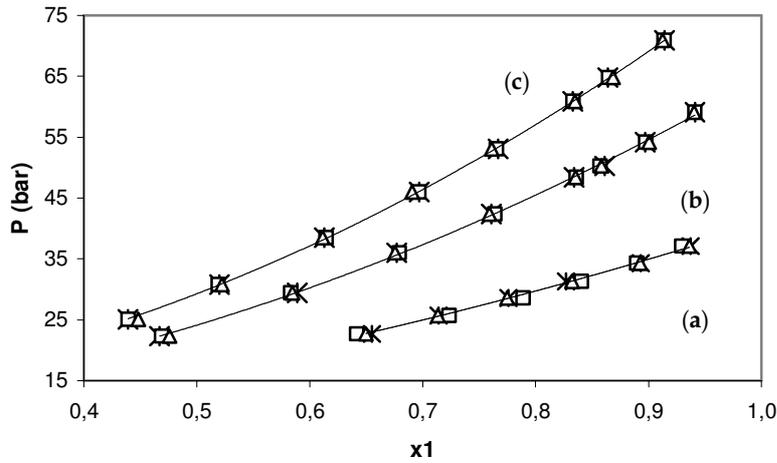


Figura 5.2.2.67. Etanol(1)+etil laurato(2). Curva P - x experimental vs. calculada com os modelos SAFT e PR-MKP. Curva (a) 493,15 K. Curva (b) 523,15 K. Curva (c) 543,15 K. *(exp) Δ (SAFT) \square (PR-MKP). Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2008).

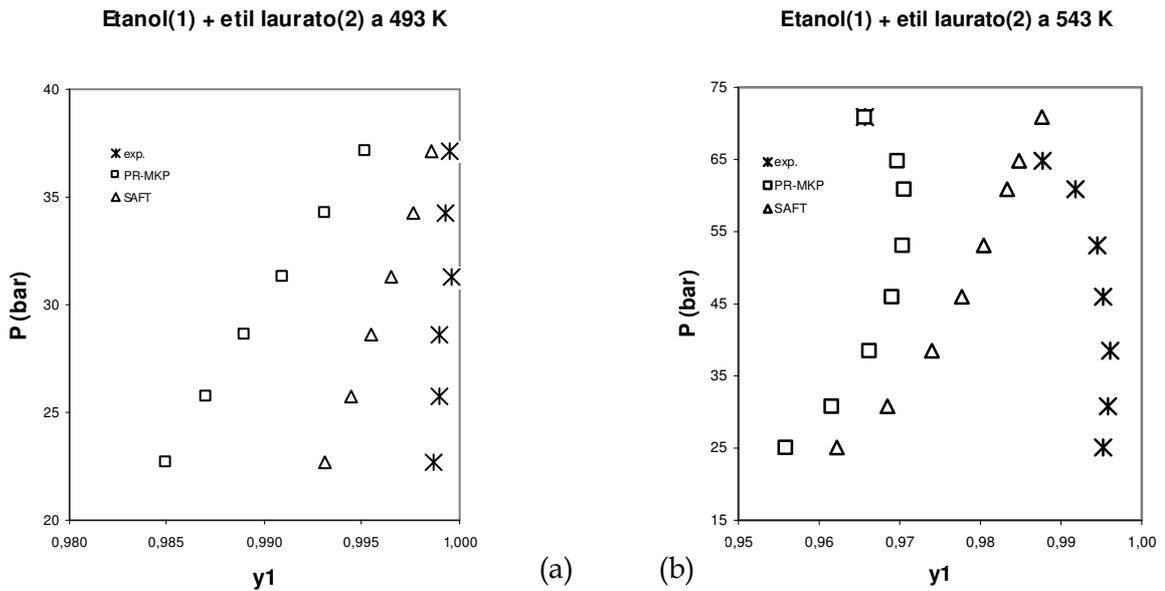


Figura 5.2.2.68. Etanol(1)+etil laurato(2). Curva P - y experimental vs. calculada com os modelos PR-MKP e SAFT. Curva (a) 493,15 K. Curva (b) 543,15 K. *(exp) Δ (SAFT) \square (PR-MKP). Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2008).

Para avaliar os desempenhos dos modelos PR-MKP e SAFT pontualmente com relação à representação da fase vapor, curvas P - y a 493,15 e 543,15 K foram construídas para a mistura etanol+etil laurato, expostas nas Figuras 5.2.2.68a e 5.2.2.68b, respectivamente. Em ambas as temperaturas SAFT levou a desvios absolutos

menores que PR-MKP. Todavia, a 543,15 K, a despeito do melhor desempenho da SAFT, PR-MKP conseguiu reproduzir qualitativamente a tendência da curva P - y experimental em que há redução da fração molar de CO_2 em pressões acima de 55 bar, conforme revela a Figura 5.2.2.68b.

A baixa polaridade dos ésteres contribui levemente para a não idealidade dos sistemas etanol+etil laurato e etanol+etil miristato. A complexidade destas misturas binárias é consequência, principalmente, da capacidade associativa do etanol e da diferença de forma e tamanho das moléculas. Os autores dos dados experimentais modelaram este sistema com PR usando as regras de mistura quadrática e de Wong-Sandler combinando a equação de estado cúbica com o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC modificado por GMEHLING e colaboradores (1993). Os parâmetros de interação binária foram ajustados às composições das fases líquida e vapor simultaneamente. Desvios absolutos médios de 0,012 para a fase vapor e de 0,010 para a fase líquida foram reportados para a modelagem com PR. No caso de PR com regra de mistura de Wong-Sandler, desvios de 0,005 e 0,036 foram obtidos para a fase líquida e vapor, respectivamente.

Similarmente ao sistema etanol+glicerina, os resultados da SAFT e SAFT-CB foram muito próximos em todas as isotermas em decorrência dos fatores de esfericidade do etanol e dos ésteres etil laurato e etil miristato terem valores unitários o que torna os modelos praticamente semelhantes.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis nos Anexos O e P. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

5.2.2.8. Mistura binária metanol + ésteres metílicos derivados de triglicerídeos

Sistema 8.1. Metanol(1)+metil laurato(2) a 493,15–543,15 K

Visando à comparação entre os desempenhos dos modelos com sistemas envolvendo metanol+éster metílico e etanol+ésteres etílicos, foi incluída a modelagem do sistema metanol+éster metílico utilizando dados experimentais líquido-vapor de

SHIMOYAMA e colaboradores (2007) determinados nas mesmas temperaturas dos Sistemas 7.1 e 7.2 (493,15, 523,15 e 543,15 K) com pressões variando no intervalo 21-85 bar. Os conjuntos de dados possuem seis ou sete pontos do tipo P - x - y . O grau de incerteza das frações molares das fases líquida e vapor foram reportadas como sendo 0,0013 e 0,0001, respectivamente.

Os parâmetros de interação binária foram ajustados à composição da fase líquida. Um resumo dos desvios absolutos médios está disponível nas Figuras 5.2.2.69a e 5.2.2.69b. Os desvios médios na fase líquida são inferiores aos observados na fase vapor. De modo similar aos Sistemas 7.1 e 7.2, PR e SAFT tiveram desempenho oscilatório na fase líquida no intervalo de temperatura avaliado como mostra a Figura 5.2.2.69a. PR-MKP e SAFT-CB demonstraram bom desempenho com o aumento da temperatura. Os desvios absolutos médios obtidos na fase vapor, mostrados na Figura 5.2.2.69b, aumentaram com a temperatura em todos os modelos, exceto PR-MKP.

De maneira inversa aos sistemas etanol+glicerina, etanol+etil laurato e etanol+etil miristato, os resultados da SAFT e SAFT-CB divergiram fortemente em todas as temperaturas e as diferenças foram maiores na fase líquida, como pode ser constatado na Figura 5.2.2.69a.

Apesar dos fatores de esfericidade do metanol e do metil laurato serem unitários o que tornaria estes modelos bastante similares, a influência da regra de mistura baseada em segmentos na SAFT e SAFT-CB, conforme mencionado no item 5.2.2.6, pode ter sido preponderante e forneceu tais resultados.

Os resultados da modelagem deste sistema estão disponíveis no Anexo Q. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

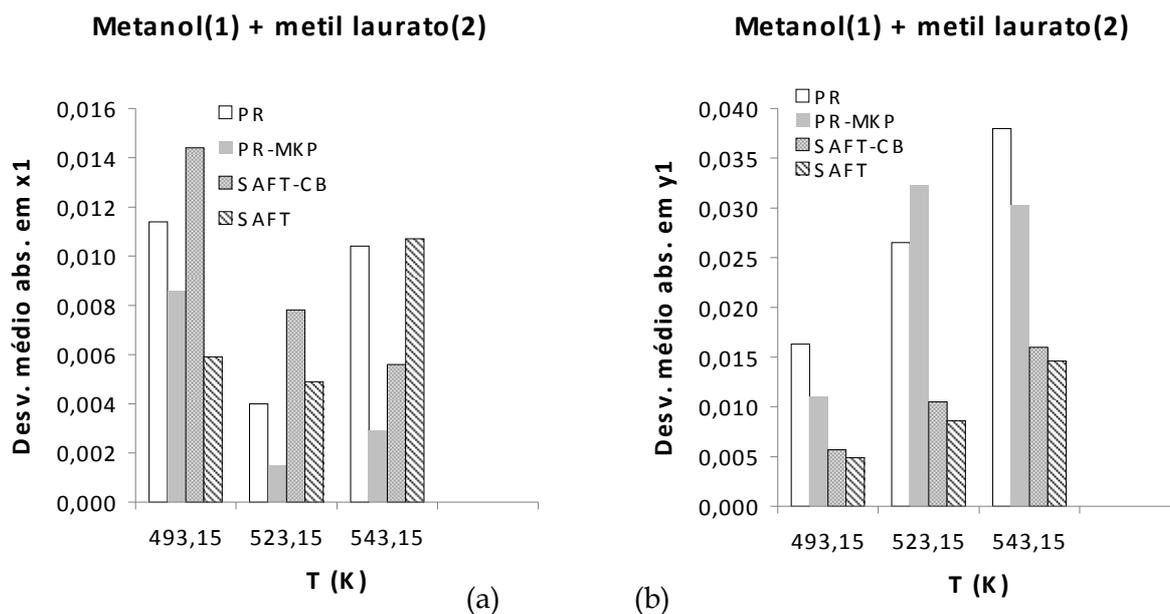


Figura 5.2.2.69. Metanol(1)+metil laurato(2). Desempenho dos modelos a 493,15, 523,15 e 543,15 K. (a) fase líquida. (b) fase vapor. Dados experimentais de SHIMOYAMA e colaboradores (2007).

5.2.2.9. Mistura ternária biodiesel etílico de soja + etanol + glicerina em pressão ambiente

A importância da modelagem de tais sistemas provém do fato de que o equilíbrio líquido-líquido (ELL) ocorre principalmente na etapa de separação dos produtos da síntese do biodiesel. Os modelos utilizados para o equilíbrio líquido-vapor foram testados para avaliar a capacidade de cada um em reproduzir os dados experimentais do tipo líquido-líquido.

LIU e colaboradores (2008) investigaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários biodiesel de soja+etanol+glicerina e biodiesel de soja+etanol+óleo de soja com temperatura variando entre 300,15 e 343,15 K. Biodiesel etílico de soja com 99,2% de pureza, em massa, foi utilizado. A composição média, em fração mássica, do óleo de soja foi 12,5% de tripalmitina, 5,2% de triestearina, 23,5% de trioleína, 47,8% de trilinoleína e 10% de trilinolenina. Os erros experimentais das frações mássicas não foram explicitamente divulgados. O artigo não contempla modelagem dos dados experimentais.

Para a modelagem do ELL, os parâmetros de interação binária dos modelos foram ajustados com a função objetivo contendo as composições das fases líquidas L1 e L2. De posse dos parâmetros as frações mássicas de cada componente em cada fase líquida foram calculadas e os desvios em relação aos dados experimentais foram determinados. As Figuras 5.2.2.70-72 mostram um sumário dos desvios absolutos médios encontrados para cada componente em cada fase a 300,15, 323,15 e 343,15 K.

Em geral, não foi observada influência marcante da temperatura na performance dos modelos. Os desvios absolutos médios na fase L1 foram superiores aos da fase L2 excetuando-se a glicerina, conforme mostra a Figura 5.2.2.72. Os maiores desvios foram encontrados com o etanol na fase L1 com todos os modelos, como mostra a Figura 5.2.2.71. SAFT e SAFT-CB tiveram desempenhos semelhantes com todos os componentes. Já PR e PR-MKP alteraram suas performances de acordo com as fases e temperaturas consideradas.

Em resumo, pela análise dos desvios médios absolutos por fase e por componente não é possível escolher o melhor modelo, mas no ajuste dos parâmetros de interação binária, o modelo SAFT apresentou os menores desvios relativos no programa PE 2000 considerando as composições de ambas as fases seguido pelos modelos SAFT-CB e PR-MKP.

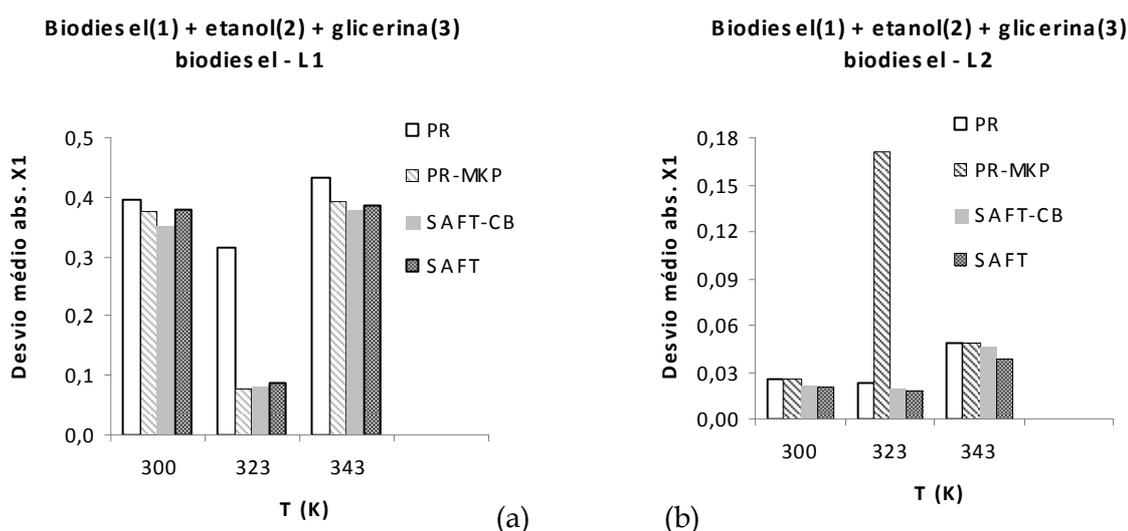


Figura 5.2.2.70. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+glicerina(3) a 300,15-343,15 K e 1,013 bar. (a) Biodiesel de soja na fase L1. (b) Biodiesel de soja na fase L2. Dados experimentais de LIU e colaboradores (2008).

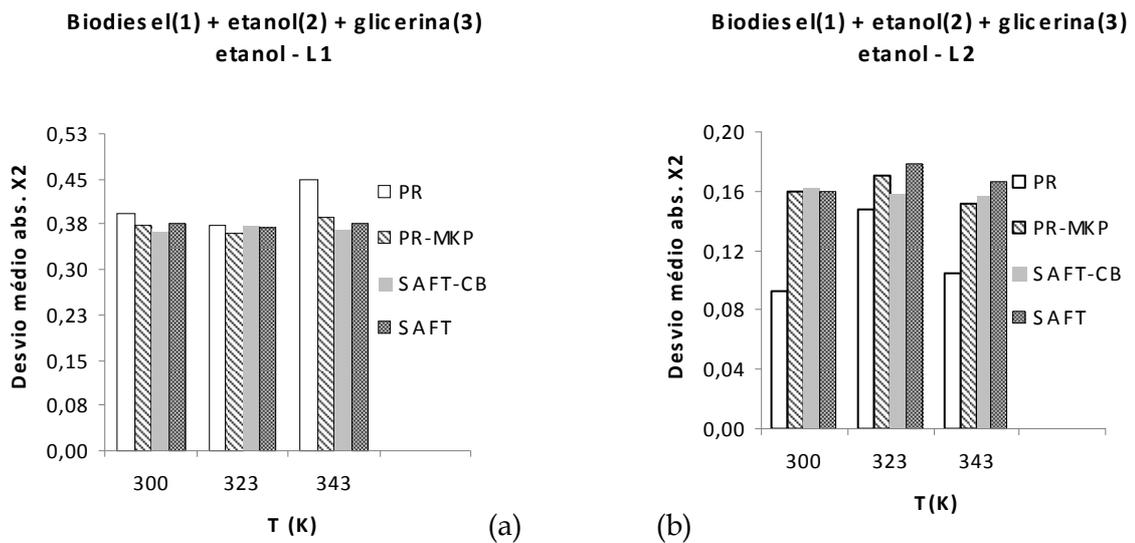


Figura 5.2.2.71. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+glicerina(3) a 300,15-343,15 K e 1,013 bar. (a) Etanol na fase L1. (b) Etanol na fase L2. Dados experimentais de LIU e colaboradores (2008).

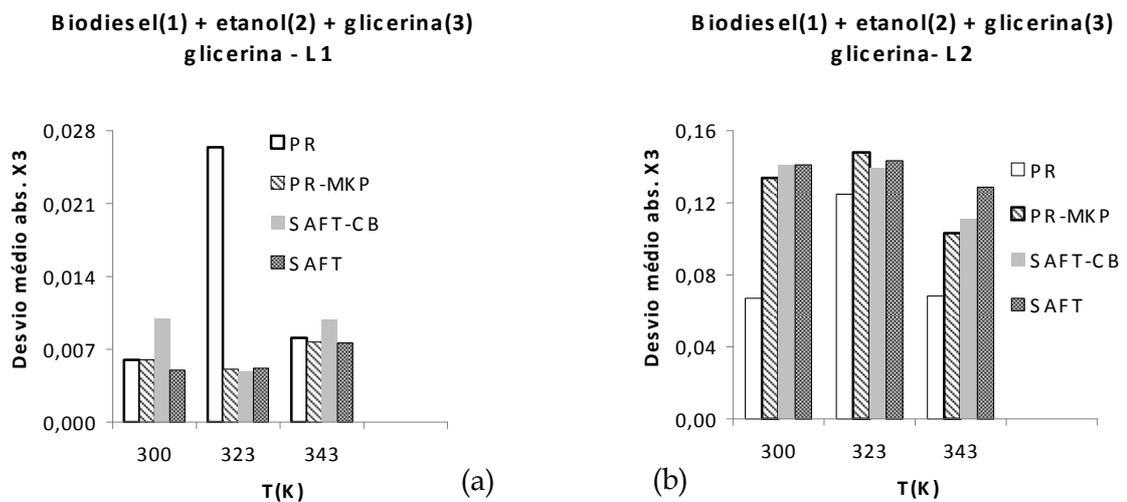


Figura 5.2.2.72. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+glicerina(3) a 300,15-343,15 K e 1,013 bar. (a) Glicerina na fase L1. (b) Glicerina na fase L2. Dados experimentais de LIU e colaboradores (2008).

Um outro conjunto de dados experimentais para este sistema foi publicado por LANZA (2008) que mediu o equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários contendo biodiesel de soja+etanol+glicerina e etanol+óleo de soja+biodiesel de soja a 298,15 e 313,15 K em pressão ambiente. O desvio relativo médio reportado no balanço de massa

global das fases foi de 0,17% para o sistema biodiesel de soja+etanol+glicerina e o correspondente ao sistema etanol+óleo de soja+biodiesel de soja foi de 0,19%.

O autor correlacionou as composições experimentais com o modelo de coeficiente de atividade NRTL e afirmou que todos os sistemas apresentaram desvios em relação aos experimentais abaixo de 1,5% os quais foram considerados satisfatórios.

As Figuras 5.2.2.73-75 apresentam um resumo dos desvios absolutos médios encontrados para cada componente em cada fase a 298,15 e 313,15 K. Os parâmetros de interação binária dos modelos foram ajustados com as composições das fases líquidas L1 e L2. Todos os modelos reproduziram adequadamente a fração mássica de biodiesel em ambas as fases. De acordo com a Figura 5.2.2.73, os maiores desvios em biodiesel foram encontrados com PR em ambas as fases. No caso do etanol e da glicerina, o melhor desempenho foi obtido com SAFT como mostram as Figuras 5.2.2.74 e 5.2.2.75.

Para este conjunto de dados, pela avaliação dos desvios médios absolutos por fase e por componente, é possível concluir que SAFT foi o modelo que melhor reproduziu as composições das linhas de amarração determinadas experimentalmente.

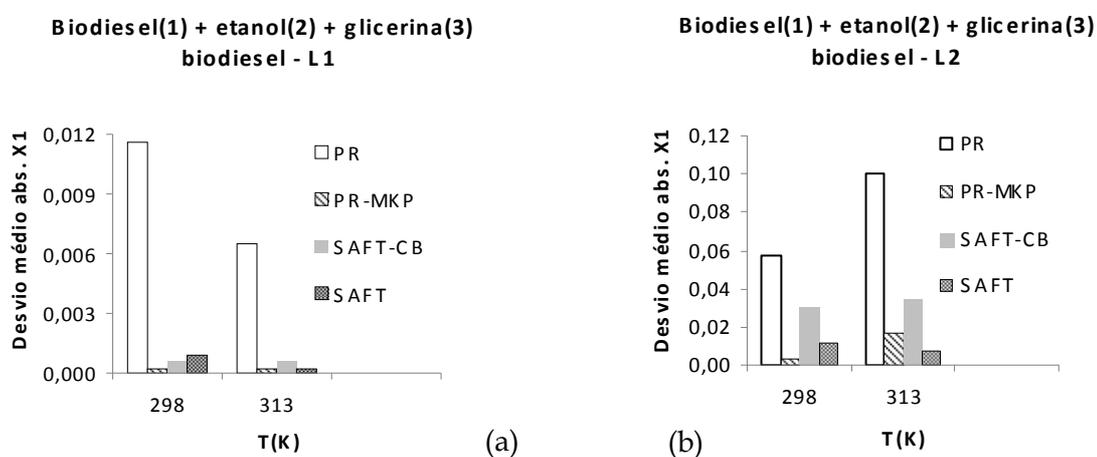


Figura 5.2.2.73. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+glicerina(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar. (a) Biodiesel de soja na fase L1. (b) Biodiesel de soja na fase L2. Dados experimentais de LANZA (2008).

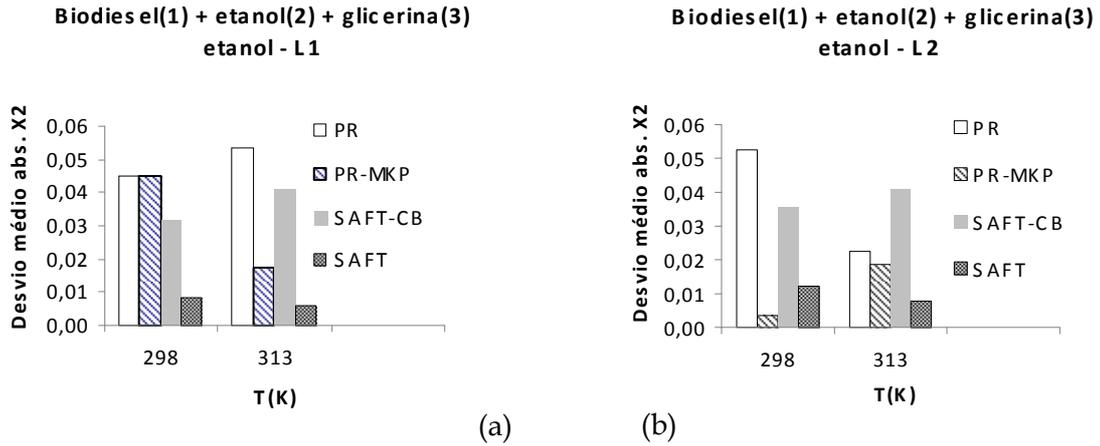


Figura 5.2.2.74. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+glicerina(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar. (a) Etanol na fase L1. (b) Etanol na fase L2. Dados experimentais de LANZA (2008).

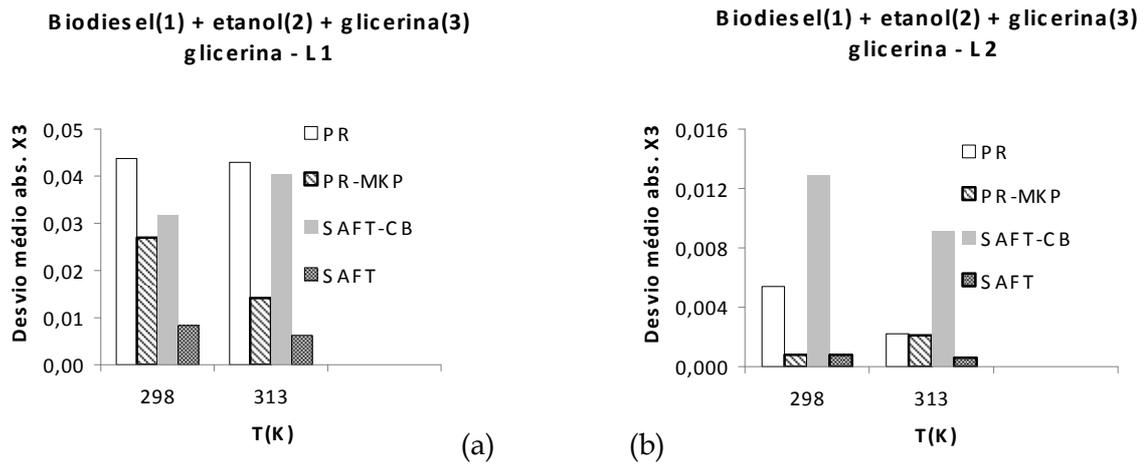


Figura 5.2.2.75. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+glicerina(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar. (a) Glicerina na fase L1. (b) Glicerina na fase L2. Dados experimentais de LANZA (2008).

Os resultados da modelagem do sistema biodiesel de soja+etanol+glicerina estão disponíveis no Anexo R. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

5.2.2.10. Mistura ternária biodiesel etílico de soja + etanol + óleo de soja em pressão ambiente

Os desvios absolutos médios encontrados para cada componente, em cada fase, a 300,15 K estão expostos nas Figuras 5.2.2.76 e 5.2.2.77.

Para o biodiesel etílico de soja, a Figura 5.2.2.76a revela que os desempenhos dos modelos foram semelhantes para uma mesma fase, porém os valores dos desvios nas fases L1 e L2 foram bastante próximos. No caso do etanol e óleo de soja, os desempenhos foram parecidos para uma mesma fase, mas os desvios obtidos na fase L1 foram praticamente um terço daqueles observados na fase L2, conforme mostram as Figuras 5.2.2.76b e 5.2.2.77.

Para este conjunto de dados não foi observada distinção marcante entre os desempenhos dos quatro modelos.

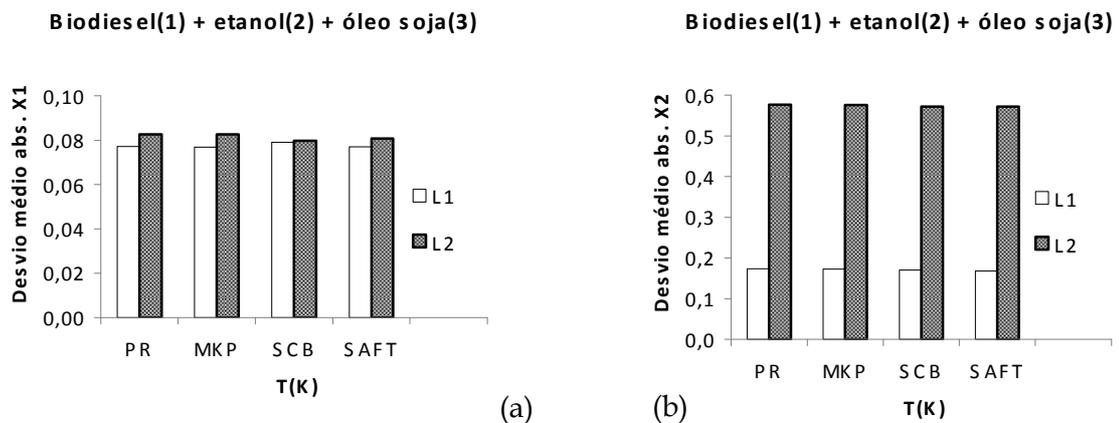


Figura 5.2.2.76. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+óleo de soja(3) a 300,15 K e 1,013 bar. (a) Biodiesel de soja. (b) Etanol. Dados experimentais de LIU e colaboradores (2008).

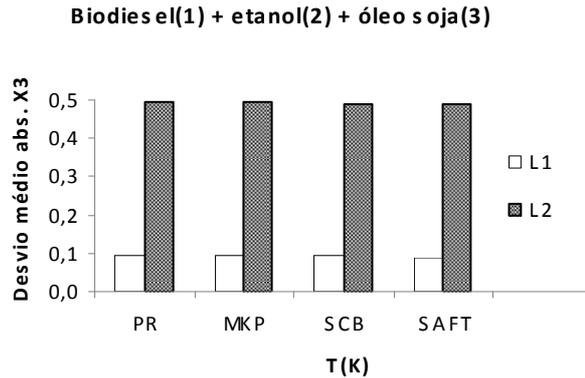


Figura 5.2.2.77. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+óleo de soja(3) a 300,15 K e 1,013 bar. Fração mássica de óleo de soja. Dados experimentais de LIU e colaboradores (2008).

Com relação aos resultados encontrados com os dados experimentais de LANZA (2008) para o sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+óleo de soja(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar, as Figuras 5.2.2.78-80 mostram os desempenhos dos modelos para cada componente em cada fase. Os parâmetros de interação binária dos modelos foram ajustados com as composições das fases líquidas L1 e L2. Embora todos os modelos tenham apresentado desvios pequenos para biodiesel nas duas fases, SAFT apresentou o melhor desempenho e PR-MKP o pior. Com relação ao etanol, SAFT e SAFT-CB foram os melhores modelos. O mesmo se aplica ao óleo de soja, embora SAFT tenha fornecido um maior desvio a 298,15 K.

Generalizando, pode-se concluir que SAFT e SAFT-CB representam os dados experimentais deste sistema ternário de modo mais adequado que PR e PR-MKP.

Os resultados da modelagem do sistema biodiesel de soja+etanol+óleo de soja estão disponíveis no Anexo S. Em cada temperatura, para cada modelo, estão listados os valores dos parâmetros, as composições experimentais, calculadas e seus respectivos desvios absolutos.

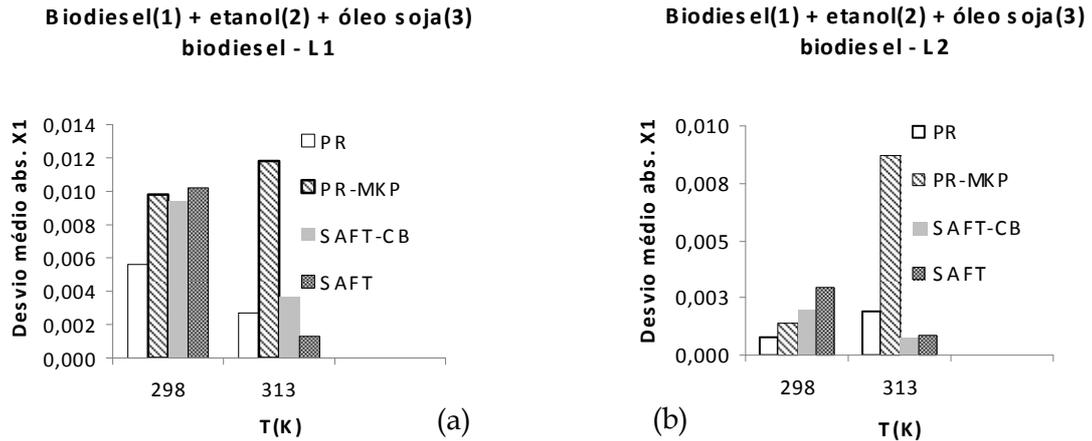


Tabela 5.2.2.78. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+óleo de soja(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar. (a) Biodiesel de soja na fase L1. (b) Biodiesel de soja na fase L2. Dados experimentais de LANZA (2008).

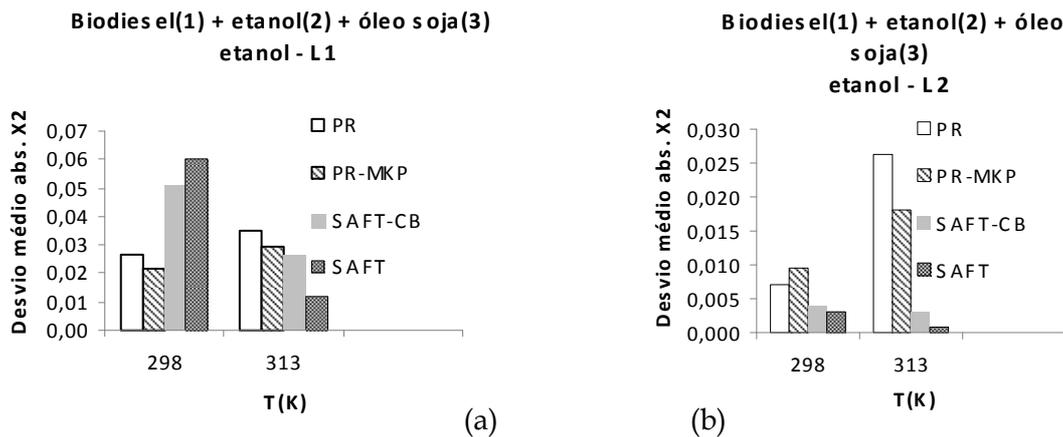


Tabela 5.2.2.79. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+óleo de soja(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar. (a) Etanol na fase L1. (b) Etanol na fase L2. Dados experimentais de LANZA (2008).

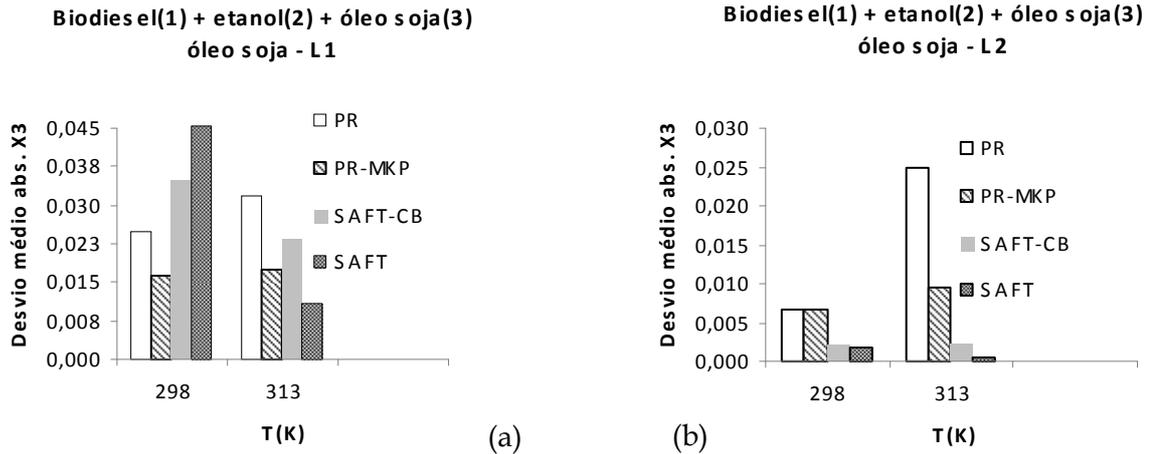


Tabela 5.2.2.80. Desempenho dos modelos para o ELL do sistema biodiesel de soja(1)+etanol(2)+óleo de soja(3) a 298,15 e 313,15 K e 1,013 bar. (a) Óleo de soja na fase L1. (b) Óleo de soja na fase L2. Dados experimentais de LANZA (2008).

Em resumo, a variedade de resultados obtidos na modelagem dos equilíbrios de fases dificulta a aplicação de um único modelo e um único conjunto de parâmetros para as etapas de reação e separação. A variação dos parâmetros com a temperatura, pressão e, algumas vezes, composição demonstra que ainda é necessário muito esforço em estudos e pesquisas sobre este tópico.

Nos cálculos de processo (projeto e avaliação de processos de produção de biodiesel) faz-se normalmente o uso de simuladores que podem conter os modelos usados nesta modelagem e os parâmetros de interação binária correspondentes são requeridos. Na maioria dos casos, os parâmetros de interação binária disponíveis nos simuladores são nulos e quando existentes possuem valores de procedência desconhecida. Os resultados obtidos neste estudo podem ajudar na avaliação dos modelos e parâmetros a serem utilizados para um determinado cálculo de processo.

É importante ressaltar que mesmo que os cálculos envolvam misturas multicomponentes os parâmetros usados nos modelos são binários, pois as regras de mistura utilizadas contemplam somatórios de contribuições inerentes às misturas binárias.

6 – CONCLUSÕES

Com base nas lacunas detectadas na literatura no que diz respeito à produção de biodiesel etílico em meio supercrítico, esta tese investigou a reação de transesterificação etílica do óleo de soja com etanol supercrítico, com mistura supercrítica CO₂+etanol e através da síntese enzimática na presença de CO₂ supercrítico. O estudo incluiu uma parte experimental para levantamento de dados conversão em regime batelada e outra computacional envolvendo as modelagens da cinética com os dados experimentais obtidos e do equilíbrio de fases dos compostos envolvidos no processo a partir de dados experimentais disponíveis na literatura.

A aparelhagem montada para a parte experimental mostrou-se adequada para as três rotas utilizadas, mas o limite máximo de temperatura do reator, 350°C, em concordância com o sistema de controle, não permitiu a avaliação da cinética da reação em temperaturas superiores a 300°C que têm sido reportadas por alguns pesquisadores como promissoras para a obtenção de conversões elevadas em curtos períodos de reação com etanol supercrítico. Uma investigação mais detalhada sobre o sistema de controle PID do reator poderia gerar parâmetros que garantam rapidez para atingir as temperaturas desejadas e estabilidade em torno das mesmas, sobretudo em bateladas mais longas. Adicionalmente, em decorrência do regime de batelada, a pressão do reator depende da temperatura e não pôde ser elevada até os valores normalmente reportados na literatura.

Com relação à rota enzimática, realizada a 45,16°C, 87,4 bar, razão molar etanol:óleo 5,01 e 10% de enzima Novozym® 435 em relação à massa de óleo, conversões abaixo de 36,5% foram obtidas em cinco e seis horas de batelada. Os resultados da análise da atividade lipásica da enzima mostraram que houve perda de 79,5% da atividade inicial após 15 bateladas com reúso e reposições aleatórias de enzima imobilizada fresca. Esta perda significativa de atividade justifica a estabilização da conversão em valores baixos a partir de cinco horas de batelada. Fatores como tipo, tamanho e controle do reator, podem ter contribuído para que valores de conversão de aproximadamente 10 pontos percentuais superiores aos dos experimentos reportados na

literatura com óleo de girassol em condições semelhantes, mas com o triplo da razão mássica Novozym® 435:óleo utilizada neste trabalho, fossem obtidos. O elevado custo da enzima Novozym® 435 e a inibição causada pelo contato com o etanol impedem que a síntese de biodiesel etílico de soja, catalisada por esta enzima especificamente, na presença de CO₂ supercrítico, possa competir com a rota convencional de produção de biodiesel. Os resultados revelaram que são necessários mais estudos no sentido de encontrar suportes mais econômicos para imobilização de lipases utilizadas neste processo.

No caso da síntese do biodiesel de soja com etanol supercrítico conduzida a 281,4°C, 81,1 bar e com razão molar etanol:óleo 40,10, a conversão não ultrapassou 61,6% em bateladas de 40 e 50 minutos. Embora não haja trabalhos disponíveis na literatura que mostrem a variação de conversão de óleo de soja com o tempo usando etanol supercrítico em regime de batelada, estes valores, aparentemente, contrariam os apresentados em outras publicações sobre a rota supercrítica para produzir biodiesel empregando temperaturas superiores a 320°C e pressões iguais ou acima de 200 bar em que conversões maiores que 80% são atingidas em bateladas de 10 minutos. Comparações mais criteriosas devem ser feitas considerando-se as diferenças entre os tipos de óleos além dos tipos e os tamanhos dos reatores utilizados.

No que diz respeito à reação com mistura supercrítica etanol+CO₂ realizada a 233,31°C, 121,0 bar, razão molar etanol:óleo 25,1 e razão mássica CO₂:etanol 0,22, obteve-se conversão de 26,3% em 30 minutos. Na comparação com a batelada de 30 minutos da rota que emprega etanol supercrítico, foi observado que com o decréscimo de aproximadamente 48°C na temperatura, aumento de pressão de aproximadamente 45 bar e redução na razão molar de 40 para 25, a conversão foi reduzida à metade no caso da reação realizada com 14% em massa de CO₂. Estudos adicionais sobre esta rota em outros períodos de batelada, incluindo a variação da razão molar etanol:óleo, são requeridos para tentar avaliar a possibilidade de obter conversões que possam tornar o uso de CO₂ como cossolvente atrativo em relação à síntese que usa apenas etanol supercrítico.

Com relação à modelagem cinética da reação com etanol supercrítico, a modelagem da reação global do biodiesel foi conduzida com um modelo pseudohomogêneo irreversível com ordem ajustável devido aos resultados insatisfatórios obtidos com a

constante cinética ajustada aos dados de concentração de óleo seguindo um modelo de primeira ordem. Com a expressão da taxa do tipo exponencial contendo dois parâmetros cinéticos ajustáveis, os desvios absolutos entre os valores de conversão experimental e calculada, expressos em percentagem, variaram nos intervalos 0-3,5% para o modelo proposto e 0-11,4% para o modelo de primeira ordem. A busca por um melhor entendimento sobre a cinética da síntese do biodiesel em meio supercrítico persiste. Adicionalmente, há necessidade de trabalhos sobre a cinética incluindo modelos mais robustos do que os simplificados que consideram constantes cinéticas de pseudoprimera ordem. Até o presente momento o mecanismo e a cinética detalhada não são conhecidos e na maioria dos casos apenas taxas de reação global e expressões da taxa com ordens pré-estabelecidas têm sido reportadas. Um conhecimento mais abrangente sobre o comportamento das fases poderia levar ao uso de razões molares etanol:óleo menores o que implicaria em redução de custos operacionais com separação e reciclo do álcool. Consequentemente, a inclusão do efeito do comportamento das fases pode gerar modelos cinéticos mais potentes que levem em consideração a existência de imiscibilidade no sistema reacional o que possibilitaria obter projetos mais adequados para os reatores.

No caso da reação enzimática, a modelagem da cinética baseada na expressão da taxa inicial do tipo ping-pong bi-bi, com os dados experimentais obtidos, não foi bem sucedida. O modelo requer o uso de velocidades iniciais da reação para o ajuste dos parâmetros que, geralmente, são medidas a partir de dados de variação de concentração de óleo na primeira hora da batelada usando-se diferentes concentrações iniciais de etanol.

A modelagem do equilíbrio de fases dos compostos envolvidos na produção de biodiesel a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido, de misturas binárias e ternárias, disponíveis na literatura foi realizada com quatro equações de estado (SAFT, SAFT-CB, PR e PR-MKP). Os desempenhos destes modelos na reprodução dos dados experimentais em diferentes intervalos de pressão, temperatura e composições foram avaliados com base nos desvios absolutos entre as composições experimentais e as calculadas. Em alguns casos, a disponibilidade de dados experimentais de pressão e composição em diferentes temperaturas permitiu a avaliação da influência da temperatura nos parâmetros de interação binária ajustados.

A diversidade das misturas avaliadas juntamente com os intervalos de temperatura, pressão, composição, pureza dos componentes e qualidade dos dados experimentais, levaram a uma grande variedade de resultados que dificultam a aplicação de um único modelo e um único conjunto de parâmetros de interação binária nos cálculos de processo nas etapas de reação e separação do processo de produção de biodiesel. A raridade de dados de equilíbrios que contemplem a coexistência das fases líquida-líquida-vapor torna o uso de modelos com parâmetros gerados a partir de dados líquido-líquido ou líquido-vapor ainda mais preditivo.

Fundamentadas nos resultados obtidos e nas discussões disponíveis no capítulo anterior, algumas conclusões podem ser indicadas:

- Não é recomendável usar nenhum dos modelos avaliados com apenas um parâmetro de interação binária devido à complexidade das misturas;
- O uso dos parâmetros independentemente da temperatura deve ser feito com cuidado, a depender do intervalo considerado;
- O uso indiscriminado da equação cúbica de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática para misturas de compostos envolvidos na síntese de biodiesel pode levar a resultados desastrosos;
- O modelo PR-MKP, excetuando-se os casos de equilíbrio líquido-líquido em pressão ambiente, revelou-se capaz de representar uma variedade de sistemas em diferentes intervalos de temperatura;
- O modelo SAFT-CB mostrou-se limitado para representar alguns dos sistemas testados, mas, em conformidade com sua fundamentação, teve desempenho satisfatório nas misturas envolvendo soluto e solvente no estado supercrítico. Já o modelo SAFT, produziu bons resultados com as misturas formadas por ésteres etílicos e etanol e com o ELL de misturas ternárias em pressão ambiente, mas em geral apresentou desempenho inferior ao PR-MKP. A complexidade dos modelos SAFT e SAFT-CB limita a utilização devido principalmente à existência dos parâmetros de componentes puros ajustáveis a dados de pressão de vapor e densidade de líquido;

- Os resultados obtidos neste estudo podem ser úteis para avaliar modelos e parâmetros a serem utilizados para determinados cálculos de processo.

Por fim, muitas das estimativas dos custos de capital apresentadas nas publicações referentes aos processos de produção de biodiesel em meio supercrítico são baseadas em cálculos de processo via pacotes comerciais de simulação aplicando modelos termodinâmicos com parâmetros de interação binária sem a devida fundamentação e considerando trioleína e metil oleato como óleo e biodiesel, respectivamente. Como os resultados são muitas vezes absurdos, a única forma de justificar a viabilidade econômica da rota supercrítica em comparação com a rota alcalina é valer-se da matéria-prima de mais baixo valor: o óleo de fritura residual. Apenas com investimentos em pesquisas sobre a cinética da reação, equilíbrio de fases e engenharia de reatores pode-se chegar a resultados que permitam concluir algo sobre a inviabilidade técnico-econômica desta rota a partir de óleos vegetais.

Para futuros trabalhos, as seguintes sugestões são aplicáveis:

- Fazer um estudo de sintonia do sistema de controlador PID do reator para obter os parâmetros de controle que garantam maior rapidez para atingir o *set point* e maior estabilidade de pressão e temperatura em tempos superiores a 40 minutos;
- Estudar o uso de alimentação de etanol continuamente na síntese enzimática de biodiesel etílico de soja na presença de CO₂ supercrítico;
- Investigar outros suportes para a imobilização de lipases visando à redução de custos com a enzima;
- Levantar a curva conversão versus tempo para a síntese do biodiesel de soja com etanol supercrítico usando etanol hidratado para avaliar a influência da água na conversão;
- Levantar a curva conversão versus tempo para a síntese do biodiesel de soja com mistura supercrítica CO₂+etanol avaliando o efeito da razão molar etanol:óleo na conversão;

- Avaliar a influência da escala utilizando um reator de maior capacidade nos casos de reação com etanol supercrítico;

- Medir dados de equilíbrio das misturas binárias: CO₂+glicerina, +trilinoleína, +trilinolenina e +etil linolenato, etanol+etil oleato, +etil linoleato, +etil palmitato, +etil estearato, +trioleína, +trilinoleína, +trilinolenina, +tripalmitina e +triestearina, e glicerina+etil linolenato, +etil oleato, +etil linoleato, +etil palmitato e +etil estearato.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S., MASSALDI, H. A. e PRAUSNITZ, J. M., “Vapor pressures of liquids as a function of temperature. Two-parameter equation based on kinetic theory of fluids”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13, pp. 259-262, 1974;

ACOSTA, G.M., SMITH, R.L.Jr. e ARAI, K., “High-pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein, and n-Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa”, *J. Chem. Eng. Data*, 41, pp. 961-969, 1996;

ADAM, B., KAMAL, P. K. e RAM G., “Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃”, *Catalyst Fuel*, 87, pp. 2956-2960, 2008;

ADSCHIRI, T., AKIYA, H., CHIN, L.C., ARAI, K. e FUJIMOTO, K., “Lipase-Catalyzed Interesterification of Triacylglyceride with Supercritical Carbon Dioxide Extraction”, *J. Chem. Eng. Jpn*, 25, pp. 104-105, 1992;

AHN, E., KONCAR, M., MITTELBACH, M. e MARR, R., “A low-waste process for the production of biodiesel”, *Separation Science and Technology*, 30(7-9), pp. 2021-2033, 1995;

ALDER, B.J., YOUNG, D.A. e Mark, M.A., “Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid”, *J. Chem. Phys.*, 56 (6), pp. 3013, 1972;

AMERICAN OIL CHEMIST’S SOCIETY, *Official and Recommended Practices of AOCS*, AOCS Cd 3d-63(93), D. Firestone Ed., Chicago, ILL, USA, 1996;

ANDERKO, A., “Modeling phase equilibria using an equation of state incorporating association”, *Fluid Phase Equilibria*, 75, pp. 89-103, 1992;

ANP, *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, 2010, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, Brasil, 2010;

ANVISA, *Agência Nacional de Vigilância Sanitária*, Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet:
http://www.anvisa.gov.br/legis/resol482_99.htm. Acesso em março de 2011;

AUCOIN, M.G. e LEGGE, R.L., “Effect of Supercritical CO₂ Exposure on Immobilized Lipase Activity”, *Biotechnol. Lett.*, 18, pp. 1345-1350, 1996;

BAMBERGER, T., ERICKSON, J.C., COONEY, C.L. e KUMAR, S. K., “Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides, and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide”, *J. Chem. Eng. Data*, 33, pp. 327-333, 1988;

BARROS, G.S.C, SILVA, A.P, PONCHIO, L. A, ALVES, L.R.A, OSAKI, M. e CENAMO, M., “Custo de produção de biodiesel no Brasil”, *Revista de política agrícola*, ano XV, n.3, pp. 36-50, 2006;

BARTON, A.F.M., *Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Florida, 1985;

BATISTA, E., MONNERAT, S., KATO, K., STRAGEVITCH, L. e MEIRELLES, A.J.A., (a) “Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols”, *J. Chem. Eng. Data*, 44, pp. 1360-1364, 1999;

BATISTA, E., MONNERAT, S., STRAGEVITCH, L., PINA, C.G., GONÇALVES, C.B. e MEIRELLES, A.J.A., (b) “Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol”, *J. Chem. Eng. Data*, 44, pp. 1365-1369, 1999;

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

BHARATH, R., INOMATA, H., ARAI, K., SHOJI, K. e NOGUCHI, Y., “Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters”, *Fluid Phase Equilibria*, 50, pp. 315-327, 1989;

BHARATH, R., YAMENE, S., INOMATA, H., ADSCHIRI, T. e ARAI, K., “Phase Equilibria of Supercritical CO₂-Fatty Oil Component Binary Systems”, *Fluid Phase Equilibria*, 83, pp. 183-192, 1993;

BONHORST, C.W., ALTHOUSE, P.M. e TRIEBOLD H.O., “Physical Properties of Methyl, Propyl, and Isopropyl Esters of C6 to C18 Saturated Fatty Acids”, *Ind. Eng. Chem.*, 40(12), pp. 2379-2384, 1948;

BOUBLIK, T., “Hard convex body equation of state”, *J. Chem. Phys.*, 63 (9), pp. 4084, 1975;

BOUSQUET-DUBOUCH, M-P., GRABER, M., SOUSA, N., LAMARE, S. e LEGOY, M-D., “Alcoholysis catalyzed by *Candida antarctica*, lipase B in a gas/solid system obeys a Ping Pong Bi Bi mechanism with competitive inhibition by the alcohol substrate and water”, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1550, pp. 90-99, 2001;

BRADY, L., BROZOWSKI, A.M. e DEREWEDA, Z.S., “A serine protease triad forms the catalytic centre of a triacylglycerol lipase”, *Nature*, 343, pp. 767, 1990;

BRINKLEY, R.L. e GUPTA, R.B., “Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding of 2-Methoxyethanol and 2-Butoxyethanol in n-Hexane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 4823-4827, 1998;

BROLL, D., KAUL, C., KRAMER, A., KRAMER, P., RICHTER, T., JUNG, M. VOGEL, H. e ZEHNER, P, "Chemistry in supercritical water", *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2998-3014, 1999;

BUREAU, N., JOSE, J., MOKBEL, I. e de HEMPTINNE, J-C., "Vapour pressure measurements and prediction for heavy esters", *J. Chem. Thermodyn.*, 33(11), pp. 1485-1498, 2001;

BUSSCHE, K.M.V. e FROMENT, G.F., "A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Catalysis*, 161, 1-10 (1996);

BUTTON, J.K. e GUBBINS, K.E., "SAFT prediction of vapour-liquid equilibria of mixtures containing carbon dioxide and aqueous monoethanolamine or diethanolamine", *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, pp. 175-181, 1999;

CAETANO, M., "O desafio do biodiesel", *Revista Globo Rural*, 253, pp. 40-48, 2006;

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

CASTIGLIONI, R.F., *Processo de obtenção de biodiesel através da transesterificação de triglicerídeos utilizando álcoois em estado supercrítico*, Patente PI 0503215-6, República Federativa do Brasil, 12/12/2006;

CERNIA, E., PALOCCI, C., CELIA, E.,C. e SORO, S., "Effect of Pressure on Enzymatic Reactions in a Supercritical Fluid", In *Proceedings of the 5th Conference on Supercritical Fluids and their Applications*, Verona, Itália, pp. 325, 1999;

CHANG, C.J., DAY, C-Y., KO, C-M. e CHIU, K-L., "Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 131, pp. 243-258, 1997;

CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G. e RADOSZ, M., "SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating", *Fluid Phase Equilibria*, 52, pp. 31-88, 1989;

CHEIRSILP, B., H-KITTIKUN, A. e LIMKATANYU, S., "Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase", *Biochemical Eng. Journal*, 42, pp. 261-269, 2008;

CHEN, C.-C., CHANG, C. M-J. e YANG, P.-W., "Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, α -tocopherol and triolein at elevated pressures", *Fluid Phase Eq.*, 175 (1-2), pp. 107-115, 2000;

CHEN, J.W. e WU, W.T., "Regeneration of immobilized *Candida antarctica* lipase for transesterification", *J. Biosci. Bioeng.*, 95, pp. 466-469, 2003;

CHEN, S.S. e KREGLEWSKI, A., "Application of the augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids". *Ber Bunsen-Ges.*, 81 (10), pp. 1048, 1977;

CHENG, K.C., FOO, S.S. e ADESINA, A.A., "Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Co-Ni/Al₂O₃", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(21), pp. 10804-10817, 2010;

CHRASTIL, J., "Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases", *J. Phys. Chem.*, 86, pp. 3016-3021, 1982;

CHULALAKSANANUKUL, W.; CONDORET, J-S. e COMBES, D., 1993, "Grenyl acetate synthesis by lipase catalyzed transesterification in supercritical carbon dioxide", *Enzyme Microb. Technol.*, 15, pp. 691, 1993;

CHULALAKSANANUKUL, W., CONDORET, J.S., DELORME, P. e WILLEMOT, R.M., "Kinetic study of esterification by immobilized lipase in n-hexane", *FEBS Letters*, 276, pp. 181-184, 2001;

CISMONDI, M., MOLLERUP, J., BRIGNOLE, E.A. e ZABALOY, M.S., "Modeling the high-pressure phase equilibria of carbon dioxide-triglyceride systems: A parametrization strategy", *Fluid Phase Eq.*, 281, pp. 40-48, 2009;

CONIGLIO, L., KNUDSEN, K. e GANI, R., "Model Prediction of Supercritical Fluid-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide and Fish Oil Related Compounds", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 2473-2484, 1995;

CONSTANTINOU, L. e GANI, R., "A New Group-Contribution Method for the Estimation of Properties of Pure Compounds", *AIChE Journal*, 40, pp. 1697-1710, 1994;

CRAMPON, C., CHARBIT, G. e NEAU, E., "High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂", *Journal of Supercritical Fluids*, 16, pp. 11-20, 1999;

DASARI, M.A., GOFF, M.J., e SUPPES, G.J., "Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80, 2, pp.189-192, 2003;

DAUBERT, T.E. e DANNER, R.P., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1981;

DAY, C-Y., CHANG, C.J. e CHEN, C-Y., "Phase Equilibrium of Ethanol+CO₂ and Acetone+CO₂ at Elevated Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, 41, pp. 839-843, 1996;

DAY, C-Y., CHANG, C.J. e CHEN, C-Y., "Phase Equilibrium of Ethanol+CO₂ and Acetone+CO₂ at Elevated Pressures", *Correction, J. Chem. Eng. Data*, 44, pp. 365, 1999;

DEBYE, P. e PRINS, W., "Micellar dispersion of α -monoglycerides in benzene and chlorobenzene", *J. Colloid Sci.*, 13, pp. 86, 1958;

DEBYE, P. e COLL, H., "The association of α -monoglycerides in nonaqueous solvents", *J. Colloid Sci.*, 17, pp. 220, 1962;

DE LA CRUZ, J.L.M. e GALICIA-LUNA, L.A., “High-pressure vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide+ethanol and carbon dioxide+propa-1-ol systems at temperatures from 322.36 K to 391.96 K”, *ELDATA:The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 5, pp.157-164, 1999;

DEREWENDA, U. e DEREWENDA, Z.S., “Relationship among serine hydrolases: evidence for a common structure motif in triacylglyceride lipase and esterase”, *Cell Bio.*, 69, pp. 842, 1991;

DEREWENDA, U., BROZOZOWSKI, A.M., LAWSON, D.M. e DEREWENDA, Z.S., “Catalysis at the interface: the anatomy of a conformational change in a triglyceride lipase”, *Biochemistry*, 31, pp. 1532, 1992;

DERMIBAŞ, A. (a), “Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats”, *Energy Conversion and Management*, 49, pp. 125-130, 2008;

DERMIBAŞ, A. (b), *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*, Springer-Verlag, London, 2008;

DERMIBAŞ, A. (a), “Progress and recent trends in biofuels”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, pp. 1-18, 2007;

DERMIBAŞ, A. (b), “Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide”, *Energy Conv. Manag.*, 48, pp. 937-941, 2007;

DERMIBAŞ, A., “Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterifications methods”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, pp. 466-487, 2005;

DERMIBAŞ, A., “Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol”, *Energy Conversion and Management*, 43, pp. 2349-2356, 2002;

DERMIBAŞ, A., “Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey”, *Energy Conversion and Management*, 44, pp. 2093-2109, 2005;

DESLANDES, N., BELLENGER, V., JAFFIOL, F. e VERDU, I., “Solubility parameter of a polyester composite material”, *J. Appli. Polymer Sci.*, 1998, pp. 69, 663;

DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L. e SANTACESARIA, E., “Heterogeneous catalysis for biodiesel production”, *Energy & Fuels*, 22, pp. 207-217, 2008;

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

DIJKSTRA, Z.J., *The potential of enzymatic catalysis in supercritical fluids*, Ph.D. Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, June, 2006;

DIXIT, S., CRAIN, J., POON, W.C.K., FINNEY, J.L. e SOPER, A.K., “Molecular segregation observed in a concentrated alcohol-water solution”, *Nature*, vol. 416, pp. 829-832, 2002;

DODDEMA, H.J., JANSSENS, R.J.J., de JONGM J.P.J., van der LUGT, J.P., e OOSTROM, H.H.M., “Enzymatic Reactions in Supercritical Carbon Dioxide and Integrated Product-Recovery”, In *5th European Congress on Biotechnology*, edited by C. Christiansen, L. Munck, and J. Villadsen, Munksgaard, Copenhagen, pp. 239-242, 1990;

DORDICK, J.S., “Enzymatic Catalysis in monophasic organic solvents”, *Enzyme Microb. Technol.*, 11, pp. 194, 1989;

DORTMUND DATA BANK (DDB), Biodiesel Related Data, DDBST-Software& Separation Technology GmbH, Marie-Curie-Straße 10, D-26129, Oldenburg, Germany, 2006;

DUMONT, T., BARTH, D., CORBIER, C., BRANLANT, G. e PERRUT, M., “Enzymatic Reaction Kinetic: Comparison in an Organic Solvent and in Supercritical Carbon Dioxide”, *Biotechnology and Bioengineering*, 39, pp. 329-333, 1992;

DU, W., LI, W., SUN, T., CHEN, X. e LIU, D., “Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 79, pp. 331–337, 2008;

EISSLER, R.L. e FRIEDRICH, J.P., “Estimation of Supercritical Solubility Parameter Differences for Vegetable Oils and Other Liquids from Data Taken with a Stirred Autoclave”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, pp. 764-767, 1988;

ESPINOSA, S., FORNARI, T., BOTTINI, S. e BRIGNOLE, E.A., “Phase Equilibria in Mixtures of Fatty Oils and Derivatives with Near Critical Fluids using the GCA-EOS Model”, *Journal of Supercritical Fluids*, 23, pp. 91, 2002;

FERREIRA, O., MACEDO, E.A. e BRIGNOLE, E.A., “Aplication of the GCA-EOS Model to Supercritical Processing of Associating Oil Derivatives: Fatty Acids, Alcohols and Triglycerides”, *J. Food Eng.*, 70, pp. 579, 2005;

FRANÇA, B.B., *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona+glicerina+álcool*, Dissertação de MSc., PEQ/COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2008;

FRANK, E. U. e DEUL, R., “Dielectric behavior of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures”, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 66, pp. 191-198, 1978;

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H. e MOUNTS, T. L., “Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils”, *JAACS*, 61, no.10, pp. 1638-1643, 1984;

FU, Y-H. e SANDLER, S.I., “A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 1897-1909, 1995;

GALICIA-LUNA, L.A., ORTEGA-RODRIGUEZ, A., e RICHON, D., “New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and Accurate Critical Pressures”, *J. Chem. Eng. Data*, 45, pp. 265-271, 2000;

GERPEN, J.V., “Biodiesel processing and production”, *Fuel Processing Technology*, 86, pp. 1097-1107, 2005;

GLIŠIĆ, S., MONTOYA, O., ORLOVIĆ, A. e SKALA, D., “Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72, pp. 13-27, 2007;

GLIŠIĆ, S. e SKALA, D., “The problems in design and detailed analysis of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions”, *Journal of Supercritical Fluids*, 49, pp. 293-301, 2009;

GLIŠIĆ, S., “Catalyzed and non-catalyzed triglycerides methanolysis: reaction kinetic and process design”, PhD thesis, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia, 2009;

GLIŠIĆ, S., LUKIC, I. e SKALA, D., “Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale”, *Bioresource Technology*, 100, pp. 6347-6354, 2009;

GLIŠIĆ, S. e SKALA, D., “Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis”, *Journal of Supercritical Fluids*, 54, pp. 71-80, 2010;

GMEHLING, J., LI, J. e SCHILLER, M., “A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for different Thermodynamic Properties”, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 32, pp. 178-193, 1993;

GODDARD, R., BOSLEY, J. e AL-DURI, B. (a), “Lipase-catalysed esterification of oleic acid and ethanol in a continuous packed bed reactor, using supercritical CO₂ as solvent: approximation of system kinetics”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, pp. 715-721, 2000;

GODDARD, R., BOSLEY, J. e AL-DURI, B. (b), “Esterification of oleic acid and ethanol in plug flow (packed bed) reactor under supercritical conditions – Investigation of kinetics”, *Journal of Supercritical Fluids*, 18, pp. 121-130, 2000;

GOETSCH, D., MACHAY, I.S. e WHITE, L.R., *Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel*, United States Patent (7388034), June 17 2008;

GROSS, J. “An Equation-of-State Contribution for Polar Components: Quadrupolar Molecules”, *AIChE Journal*, 51, pp. 2556-2568, 2005;

GROSS, J., VRABEV, J., “An Equation-of-State Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules”, *AIChE Journal*, 52, pp. 1194-1204, 2006;

GUI, M.M, LEE, K.T. e BHATIA, S., “Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies”, *J. Sup. Fluids*, 49, pp. 286-292, 2009;

GUIGARD, S.E. e STIVER, W. H., “A density-dependent solute solubility parameter for correlating solubilities in supercritical fluids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 3786-3792, 1998;

GUNNLAUGSDOTTIR, H. e SIVIK, B., Lipase-Catalyzed Alcoholysis of Cod Liver Oil in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 72, pp. 399-405, 1995;

GUNNLAUGSDOTTIR, H., JAREMO, M. e SIVIK, B., “Process parameters influencing ethanolysis of cod liver oil in supercritical carbon dioxide”, *J. Sup. Fluids*, 12, pp. 85-93, 1998;

GUPTA, R.B. e SHIM, J-J., “Solubility in supercritical carbon dioxide”, CRC Press Boca Raton FL, 2007;

GURDIAL, G.S., FOSTER, N.R., YUN, S.L.J. e TILLY, K.D. CHESTER, T.L., “Phase behavior of supercritical fluid-entrainer systems”. In *Supercritical Fluid Engineering Science*, Kiran, E., Brenneck, J.F., Eds.; ACS Symposium Series 514; American Chemistry Society: Washington D.C., pp. 34-45, 1993;

HALLING, P. J.,”Salt hydrates for water activity control with biocatalysts in organic media”, *Biotechnol. Techniques*, 6, pp. 271-276, 1992;

HAN, H., CAO, W. e ZHANG, J., “Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent”, *Process Biochemistry*, 40, pp. 3148-3151, 2005;

HE, H., TAO, W. e ZHU, S., “Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process”, *Fuel*, 86, pp. 442-447, 2007;

HEGEL, P., MABE, G., PEREDA, S., e BRINGNOLE, E.A., “Phase Transitions in a Biodiesel Reactor using Supercritical Methanol“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 6360-6365, 2007;

HEGEL, P.E., MABE, G.D.B., ZABALOY, M.S., e BRINGNOLE, E.A., “Extraction of fixed oils from grounded seeds with near critical CO₂+propane mixtures”, *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering & 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Rio de Janeiro, Brazil, August 14-18, 2005;

HENDERSON, N., SACCO, W.F., BARUFATTI, N.E., e ALI, M.M., “Calculation of Critical Points of Thermodynamic Mixtures with Differential Evolution Algorithms”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, pp. 1872-1882, 2010;

HERNÁNDEZ, E.J., MABE, G.D., SEÑORÁNS, F.J., REGLERO, G. e FORNARI, T., “High-Pressure Phase Equilibria of the Pseudoternary Mixture Sunflower Oil + Ethanol + Carbon Dioxide”, *J. Chem. Eng. Data*, 53, pp. 2632-2632, 2008;

HERNÁNDEZ-MARTÍN, E. e OTERO, C., “Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym 435 and Lipozyme TL IM”, *Bioresource Technology*, 99, pp. 277-286, 2008;

HIRAI, T., IKENAGA, N.O., MIYAKE, T. e SUZUKI, T., “Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst”, *Energy Fuels*, 19(4), pp. 1761–1762, 2005;

HOFFMANN, M.N. e CONRADI, M.S., “Are there hydrogen bonds in supercritical methanol and ethanol?”, *J. Phys. Chem. B*, 102, pp. 263-271, 1998;

HOOGENDOORN, A., ADRIAANS, T., van KASTEREN, J.M.N. e JAYARAJ, K.M., *Glycerine purification via biocatalysis and column adsorption for high-quality applications*, SenterNovem Commissioner, Project N°. 0656.632, Doc. N°.0656632-R06, Nov. 2007, Ingenia Consultants & Engineers, Eindhoven, The Netherlands, 2007;

HUANG, S.H., RADOSZ, M., “Equation of State for Small and Large, Polydisperse and Associating and Nonassociating Molecules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, pp. 2284-2294, 1990;

HUANG, S.H. e RADOSZ, M., “Equation of State for Small and Large, Polydisperse and Associating and Nonassociating Molecules: Extension to Fluid Mixtures”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 1994-2005. *Errata in Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, pp. 762, 1993;

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

IRIMESCU, R., IWASAKI, Y. e HOU, C.T., “Study of TAG ethanolysis to 2-MAG by immobilized *Candida antarctica* lipase and synthesis of symmetrically structured TAG”, *JAACS*, 79, pp. 879-883, 2002;

ISO, M., CHEN, B., EGUCHI, M., KUDO, T., SHRESTHA, S., “Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase”, *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, pp. 53-58, 2001;

JANSSEN, A.E.M., SJURSNES, B.J., VAKUROV, A.V. e HALLING, P.J., “Kinetics of lipase-catalyzed esterification in organic media: Correct model and solvent effects on parameters”, *Enzyme and Microbial Technology*, 24, pp. 463-470, 1999;

JENNINGS, D.W., RONG-JWYN, L. e TEJA, A.S., “Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems”, *J. Chem. Eng. Data*, 36, pp. 303-307, 1991;

JOG, P.K., SAUER, S.G., BLAESING, J., CHAPMAN, W.G., “Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior Polar Fluids and Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp. 4641-4648, 2001;

JOUNG, S.N., YOO, C.W., SHIN, H.Y., KIM, S.Y., YOO, K.P., LEE, C.S. e HUH, W.S., “Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol

systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol, and 2-ethoxyethanol)", *Fluid Phase Equilibria*, 185, pp. 219-230, 2001;

KAMAT, S.V., BECKMAN, E.J. e RUSSEL, A.J., "Role of diffusion in non-aqueous enzymology: 1 Theory" *Enzyme Microbiology Technology*, 14, pp. 265-271, 1992;

KAMAT, S.V., CRITCHLEY, G., BECKMAN, E.J. e RUSSEL, A.J., "Biocatalytic synthesis of acrylates in organic solvents and supercritical fluids. III. Does carbon dioxide covalently modify enzymes?" *Biotechnol. Bioeng.*, 46, pp. 610-620, 1995;

KATO, M., KODAMA, D., ONO, T. e KOKUBO, M., "Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at 313.15 K", *J. Chem. Eng. Data*, 54, pp. 2953-2956, 2009;

KEFFLER L.J.P., MAC LEAN J.H., *J. Soc. Chem. Ind. Trans. Comm.*, 54, pp. 178-185, 1935;

KEMÉNY, S., FARKAS, I., DEÁK, A., "EOS mixing rules and the quadratic concentration dependence of the second virial coefficient", *Fluid Phase Equilibria*, 128, pp. 131, 1997;

KHAN, A.K., *Research into Biodiesel Kinetics & Catalyst Development*, PhD. Thesis, University of Queensland, Brisbane, Australia, 17 May 2002;

KIM, S. e JOHNSTON, K.P., "Clustering in supercritical fluid mixtures", *AIChE Journal*, Vol. 33, Issue10, pp. 1603-1611, 2004;

KING, J.W., "Fundamentals and Applications of Supercritical Fluid Extraction in Chromatographic Science", *J. Chromatogr. Sci.*, 27 (7), pp. 355-364, 1989;

KING, J. W. e LIST, G. R., "Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry", AOCS Press, Champaign, IL, USA, 1996;

KISS, A.A., OMOTA, F., DIMIAN, A.C. e ROTHENBERG, G., "The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation", *Topics in Catalysis*, 40, No. 1-4, pp. 141-150, 2006;

KLIBANOV, A.M., "Enzymatic catalysis in anhydrous organic solvents", *Trends Biochem. Sci.*, 14, pp. 141-144, 1989;

KNEZ, Ž., ŠKERGET, M., ILIČ, L. e LÜTGE, C., "Vapor-liquid equilibrium of binary CO₂- organic solvent systems (ethanol, tetrahydrofuran, *ortho*-xylene, *meta*-xylene, *para*-xylene)", *J. Supercritical Fluids*, 43, pp. 383-389, 2008;

KNEZ, Ž. e HABULIN, M., "Compressed gases as alternative enzymatic-reaction solvents: a short review", *J. Supercritical Fluids*, 23, pp. 29-42, 2002;

KNOTHE, G., "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of a fatty acid alkyl esters", *Fuel Process Technol.*, 86, pp. 1059-1070, 2005;

- KNOTHE, G., GERPEN, J.V. e KRAHL, J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Publishing, 2005;
- KNOTHE, G., SHARP, C.A., RYAN, T.W., “III Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine”, *Energ. Fuel*, 20, pp. 403-408, 2006;
- KODAMA, D. e KATO, M., “High-Pressure Phase Equilibrium for Carbon Dioxide + Ethanol at 291.15 K”, *J. Chem. Eng. Data*, 50, pp. 16-17, 2005;
- KORDIKOWISKI, A., SCHENK, A.P., VAN NIELEN, R.M. e PETERS, C.J., “Volume Expansions and Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of a Variety of Polar Solvents and Certain Near-Critical Solvents”, *J. Supercritical Fluids*, 8, pp. 205-216, 1995;
- KRAMMER, P. e VOGEL, H., “Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water”, *J. Supercritical Fluids*, 16, pp. 189-206, 2000;
- KRASKA, T. e GUBBINS, K.E., “Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State 2. Binary Mixtures on n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, pp. 4738-4746, 1996;
- KROP, H.B., VELZEN, J.M.V., PERSONS, J.R. e COVERS, A.J., “Structured lipids from high laurate canola oil and long chain omega-3 fatty acids”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74(3), pp. 309-315, 1997;
- KULKARNI, M.G. e DALAI, A., K., “Waste Cooking Oil – An Economical Source for Biodiesel: A Review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 2901-2913, 2006;
- KUMAR, S., REID, R., e SUTER, U., “A Statistical-Mechanics Based Lattice Model Equation of State: Applications to Mixtures with Supercritical Fluids”, *ACS Div. Fuel Chem. Preprints*, vol.30, no.3, pp. 66-77, 1985;
- KUMAR, S., SUTER, U. e REID, R., “A statistical mechanics based lattice model equation of state”, *Ind. Eng. Chem.*, 26, pp. 2532-2542, 1987;
- KUSDIANA, D., SAKA, S., “Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol”, *Chemical Eng. Jpn.*, 34, p. 383-387, 2001;
- KUSDIANA, D. e SAKA, S. (a), “Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment”, *Bioresource Tech.*, 91, pp. 289-295, 2004;
- KUSDIANA, D. e SAKA, S. (b), “Catalytic Effect of Metal Reactor in Transesterification of Vegetable Oil”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, pp.103-104, 2004;
- ITOKAZU, T.I., “Biodiesel: Uma alternativa para o diesel”, *Engenharia Automotiva e Aeroespacial*, 4, pp. 204, 2004;

- LANZA, M., *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerólise*, Dissertação de D.Sc. da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo, Outubro de 2008;
- LI, L.L., DU, W., LIU, D.H., WANG, L. e LI, Z.B. “Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium, *J. Mol. Catal., B: Enzym.*, 43, pp. 58–62, 2006;
- LI, C.C, “Critical temperature estimation of simple mixtures”, *Can. J. Chem. Eng.*, 49, pp. 709-710, 1971;
- LI, H. e LI, S., “Molecular connectivity indices method for correlating and estimating solubility of fatty acids, alcohols, esters, and triglycerides in supercritical carbon dioxide”, *Fluid Phase Equilibria*, 268, pp. 153-158, 2008;
- LIM, C.S., MANAN, Z.A. e SARMIDI, M.R., “Simulation modeling of the phase behavior of palm oil-supercritical CO₂”, *JAOCS*, 80, pp. 1147-1156, 2003;
- LIU, K-S., “Preparation of Fatty Acid Methyl Esters for Gas-Chromatographic, Analysis, of Lipids in Biological Materials”, *JAOCS*, 71, no.11, pp. 1179-1187, 1994;
- LIU, X., PIAO, X., WANG, Y. e ZHU, S., “Liquid-liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters+Ethanol+Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters+Ethanol+Glycerol)”, *J. Chem. Eng. Data*, 53, pp. 359-362, 2008;
- LOZANO, P., DE DIEGO, T., GUEGAN, J.P., VAULTIER, M. e IBORRA, J.L., “Stability of immobilized α -chymotrypsin in supercritical carbon dioxide”, *Biotechnol. Lett.*, 18, pp. 1345-1350, 1996;
- MA, F., CLEMENTS, L.D., e HANNA, M.A. (a), “The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow”, *Trans. ASAE*, 41, pp. 1261-1264, 1998;
- MA, F., CLEMENTS, L.D., e HANNA, M.A. (b), “Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 3768-3771, 1998;
- MA, F. e HANNA, A.M., “Biodiesel production: a review”, *Bioresource Technology*, 70, pp. 1-15, 1999;
- MACKNICK, A. B. e PRAUSNITZ, J. M., “Vapor Pressures of Heavy Liquid Hydrocarbons by a Group-Contribution Method”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18, no.4, pp. 348-351, 1979;
- MACKNICK, A. B., WINNICK, J. e PRAUSNITZ, J. M., “Vapor Pressures of Liquids as a Function of Temperature. Two-Parameter Equation Based on Kinetic Theory of Fluids –Errata”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 16, no.3, pp. 392, 1977;
- MADRAS, G., KOLLURU, C. e KUMAR, R., “Synthesis of biodiesel in supercritical fluids”, *Fuel*, 83, pp. 2029-2033, 2004;

- MALCATA, F.X., REYES, H.R., GARCIA, H.S. HILL, C.G.Jr. e AMUNDSON, C.H., “Immobilized Lipase Reactors for Modification of Fats and Oils - A Review”, *JAOCS*, 67, no. 12, pp. 890-910, 1990;
- MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U. e ERRAZU, A.F., “Possible methods for biodiesel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, pp. 1300-1311, 2007;
- MARTINELLE, M. e HULT, K., “Kinetics of acyl transfer reactions in organic media catalysed by *Candida antarctica* lipase B”, *Biochim. Biophys. Acta*, 1251, pp. 191-197, 1995;
- MARTY, A., COMBES, D. e CONDORET, J-S., “Continuous Reaction-Separation Process for Enzymatic Esterification in Supercritical Carbon Dioxide”, *Biotechnology and Bioengineering*, 43, pp. 497-504, 1994;
- MATHIAS, P.M., KLOTZ, H.C., PRAUSNITZ, J.M., “Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance”, *Fluid Phase Equilibria*, 67, pp. 31, 1991;
- MATSUDA, T., WATANABE, K., HARADA, T. e NAKAMURA, K., “Enzymatic reactions in supercritical CO₂”, *Catalysis Today*, 96, pp. 103-111, 2004;
- MCCORMICK, R.L, GRABOSKI, M.S., ALLEMAN, T.L. e HERRING, A.M., “Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine”, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 1742-1747, 2001;
- MEHER, L.C., SAGAR, D.V. e NAIK, S.N., “Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, pp. 248-268, 2006;
- MEIRELLES, F.S., *Biodiesel*, Federação de Agricultura de Estado de São Paulo, Brasília, p. 22, 2003;
- MILLER, D.J. e HAWTHORN, S. B., “Determination of Solubilities of Organic Solutes in Supercritical CO₂ by Online Flame Ionization Detection” *Anal. Chem.* 67 (2), pp. 273-279, 1995;
- MILLER, D.A., BLANCH, H.W. e PRAUSNITZ, J.M., “Enzyme-Catalyzed Interesterification of Triglycerides in Supercritical CO₂”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, pp. 939-946, 1991;
- MINAMI, E. e SAKA, S., “Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process”, *Fuel*, 85, pp. 2479-2483, 2006;
- MONACO, L.C., *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*, Relatório Técnico, Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial, pp.1-364, Brasília, DF, Brasil, 1985;

- MOSER, B.R., "Biodiesel production, properties, and feedstocks", *In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant*, 45, pp. 229-266, 2009;
- MUJUMDAR, A.S., *Handbook of industrial drying*, Science, CRC; 3 edition, NY 2006;
- MULLER, E.A. e GUBBINS, K.E., "Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp. 2193-2211, 2001;
- MÜNÜKLÜ, P., WUBBOLTS, F., De LOOS, T.W., JANSENS, P.J., "The phase behavior of systems of supercritical CO₂ or propane with edible fats and a wax", *Journal of Supercritical Fluids*, 39, pp. 1-5, 2006;
- NAKAMURA, K., CHI, Y. M., YAMADA, Y. e YANO, T., "Lipase Activity and Stability in Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Eng. Commun.*, 45, pp. 207-212, 1986;
- NAKAMURA, K., HOSHINO, T. e ARIYAMA, H., "Adsorption of carbon dioxide on proteins in the supercritical region", *Agric. Biol. Chem.*, 55, pp. 2341, 1991;
- NAKAMURA, K., KINOSHITA, M. e OHNO, A., "Structure of Solvent Affects Enantioselectivity of Lipase-catalyzed Transesterification" *Tetrahedron*, 51, pp. 8799, 1995;
- NASCIMENTO, F.P., *Estudo do Equilíbrio de Fases do Sistema Etanol e CO₂ via Método Acústico*, Monografia em Engenharia Química, Escola de Química da UFRJ, Março de 2010;
- NDIAYE, P. M, *Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂, propano e n-butano*, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2004;
- NDIAYE, P.M., TAVARES, F.W, DALMOLIN, I., DARIVA, C., OLIVEIRA, D. e OLIVEIRA, J.V., "Vapor Pressure Data of Soybean Oil, Castor oil and Their Fatty Acid Ethyl Ester Derivatives", *J. Chem. Eng. Data*, 50, pp. 330-333, 2005;
- NDIAYE, P.M., LANZA, M., TAVARES, F.W., DARIVA, C., OLIVEIRA, D. e OLIVEIRA, J.V., (a), "Phase behavior of olive and soybean oils in propane and n-butane", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23, n.03, pp. 405-415, 2006;
- NDIAYE, P.M., FRANCESCHI, E., OLIVEIRA, D., DARIVA, C., TAVARES, F.W. e OLIVEIRA, J.V., (b), "Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures", *Journal of Supercritical Fluids*, 37, pp. 29-37, 2006;
- NELDER, J.A. e MEAD, R., "A simplex method for function minimization", *Comp. Journal*, 7, pp. 308-313, 1965;

NILSSON, W.B., GAUGLITZ, E.J.Jr. e HUDSON, J. K., "Solubility of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols and glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide", *JAOCS*, 68, no.8, pp. 87-91, 1991;

NILSSON, W.B. e HUDSON, J.K., "Solubility of simple and mixed triacylglycerols in supercritical CO₂", *JAOCS*, 70, no.8, pp. 749-754, 1993;

NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ, v.1., *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, IMESP, 3^a ed., p. 245-246, São Paulo, 1985;

NOVO NORDISK, *Characteristics of immobilized lipase in ester synthesis and effects of water and temperature in various reactions*, Internal Report, A-05948, 1992;

NOUREDDINI, H., HARKEY, D. e MEDIKONDURU, V., "A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids", *JAOCS*, 75, no.12, pp. 1775-1783, 1998;

NOUREDDINI, H., GAO, X. e PHILKANA, R.S., "Immobilized lipase for biodiesel fuel production from soybean oil", *Bioresource Tech.*, 96, pp. 769-777, 2005;

OLIVEIRA, J.V. e OLIVEIRA, D., "Kinetics of the Enzymatic Alcoholysis of Palm Oil in Supercritical CO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, pp. 4450-4454, 2000;

OLIVEIRA, D., *Estudo comparativo da produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO₂ supercrítico*, Dissertação de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 1999;

OZAKI, M. e BATALHA, M.D., "Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio", *XLVI Congresso SOBER "Estrutura, Evolução e Dinâmica dos Sistemas Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais"*, 2008;

ÖZLEM, G-Ü. e TEMELLI, F., "Correlating the Solubility Behavior of Fatty Acids, Mono-, Di-, and Triglycerides, and Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, pp. 4756-4766, 2000;

PANAGIOTOPOULOS, A.Z., *High Pressure Phase Equilibria: Experimental and Monte Carlo Simulation Studies*, Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, USA 1986;

PARENTE, E.J.S., *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*, Fortaleza-CE: Unigráfica, p. 66, 2003;

PASTA, P., MAZZOLA, G., CARREA, G., e RIVA, S., "Subtilisin catalyzed transesterification in supercritical dioxide carbon", *Biotechnology Letters*, v.2, pp. 643, 1989;

PATEL, N.C. e TEJA, A.S., "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 37, No.3, pp. 463-473 (1982);

- PENG, D.-Y. e ROBINSON, D.B. “A New Two-Constant Equation of State”, *I&EC Fundam.*, 15(1), pp. 59, 1976;
- PERDOMO, F.A. e GIL-VILLEGAS, A., “Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds”, *Fluid Phase Equilibria*, 293, pp. 182–189, 2010;
- PEREIRA, M.F, FONSECA, F.S.T. e MULLER, R.A., “Estudo de viabilidade técnica e econômica para produção de biodiesel de soja e mamona na Região Norte do Paraná”, *XLV Congresso SOBER “Questões agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”*, (CD-Room), 2006;
- PESSOA, F.L.P, MAGALHAES, S. e FALCAO, P.W., “Kinetic Study of Biodiesel Production by Enzymatic Transesterification of Vegetable Oils”, *Computer Aided Chemical Engineering*, Vol. 27, 1809-1814, 2009;
- PESSOA, F.L.P, MAGALHAES, S. e FALCAO, P.W., “Production of Biodiesel via Enzymatic Ethanolysis of Sunflower and Soybean Oils: Modeling”, *Applied Biochemistry BioTechnology*, Vol. 161, 2010;
- PETKOV, S., PFOHL, O. e BRUNNER, G., PE 2000 – A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria, Fev. 2000, Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.tu-harburg.de/vt2/PE2000>. Acesso em setembro de 2007;
- PETKOV, S. e BRUNNER, G., DFG SPP “Stoffeigenschaften komplexer fluider Gemische“, *Workshop Thermische Zustandsgleichungen*, Januar 2000, Kaiserslautern, (In German);
- PFOHL, O. e BRUNNER, G., “Use of BACK to Modify SAFT in Order To Enable Density and Phase Equilibrium Calculations Connected to Gas-Extraction Processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 2966-2976, 1998;
- PFOHL, O., PAGEL, A. e BRUNNER, G., “Phase equilibria in systems containing *o*-cresol, *p*-cresol, carbon dioxide, and ethanol at 323,15-473,15 K and 10-35 MPa”, *Fluid Phase Equilibria*, 157, pp. 53-79, 1999;
- PFOHL, O., Ph.D. Dissertation, TU Hamburg-Harburg, VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany 1998;
- PIMENTEL, G., MCCLELLAN, A., “The Hydrogen Bond”, *W.H. Freeman and Co.*, San Francisco, CA, Appendix B, 1960;
- PINNARAT, T. e SAVAGE, P.E., “Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis using Supercritical Reaction Conditions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, pp. 6801-6808, 2008;
- PÖHLER, H. e KIRAN, E., “Volumetric Properties of Carbon Dioxide+Ethanol at High Pressures”, *J. Chem. Eng. Data*, 42, pp. 384-388, 1997;

- POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M. e O'CONNELL, J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, NY, 2005;
- RAMOS, L.P., KUČEK, K.T., DOMINGOS, A.K. e WILHELM, H.M., "Biodiesel – Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil", *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 31, pp. 28-37, 2003;
- RANDOLPH, T.W., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M. e WILKE, C.R., "Enzymatic catalysis in a supercritical fluid", *Biotechnology Lett.*, 7, pp. 325, 1985;
- RANGANATHAN, S.V., NARASIMHAM, S.L. e MUTHUKUMAR, K., "An overview of enzymatic production of biodiesel", *Bioresource Technology*, 99, pp. 3975-3891, 2008;
- RATHORE, V. e MADRAS, G., "Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide", *Fuel*, 86, pp. 2650-2659, 2007;
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition, McGraw-Hill, NY, 1987;
- RIBEIRO, S.K., "Aposta no biodiesel", *Scientific American*, 53, pp. 61-65, 2006;
- RIHA, V., *Gegenstromtrennung von Fettsäureethylestern mit überkritischem CO₂*, PhD Thesis, TU Hamburg-Harburg, Germany, 1996.
- ROVERE, E.L.L. e OBERMAIER, M., "Alternativa Sustentável?", *Scientific American Brasil*, Edição Especial, Nº32, pp. 68-75, 2009;
- ROYON, D., DAZ, M., ELLENRIEDER, G. e LOCATELLI, S., "Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using *t*-butanol as a solvent", *Bioresource Technology*, 98, pp. 648-653, 2006;
- SAKA, S. e KUSDIANA, D., "Kinetics Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol", *Fuel*, 80, pp. 693-698, 2001;
- SALDAÑA, M.D.A., TOMBERLI, B., GUIGARD, S.E., GOLDMAN, S., GRAY, C. G. e TEMELLI, F., "Determination of vapor pressure and solubility correlation of phenolic compounds in supercritical CO₂", *Journal of Supercritical Fluids*, 40, pp. 7-19, 2007;
- SANTOS, O.I.B., RATHMANN, R. e PADULA, A.D., "Modelo para avaliação dos limites da viabilidade do biodiesel no Brasil", *XLV Congresso SOBER "Questões agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento"*, (CD-Room), 2006;
- SANTOS, W.L., *Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem co-solvente*, Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2009.

SCHMID, R.F. e VERGER, R., “Lipases: Interfacial enzymes with attractive application”, *Angew Chem Int. Ed*, 37, pp. 1608, 1998;

SCHRIMPF, E., “O óleo vegetal comparado com outros combustíveis – a posição do óleo vegetal comparado a outros combustíveis de origem biológica”, *Revista Biocombustíveis em Foco*, Agosto/2009, Ano I/Nº08, Pesquisa escrita por Prof. Dr. Schrimpf, E., [“Landwirte als Energiewirte”, *ÖkologiePolitik* Nº113, p.20, 2003];

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R.R. e VARGAS, R.M., “Transesterification of vegetable oils: a review”, *J. Braz. Chem. Society*, 9, pp. 199-210, 1998;

SECUIANU, C., FEROIU, V. e GEANĂ, D., ”Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state”, *J. Supercritical Fluids*, 47, pp. 109-116, 2008;

SHARMA, Y.C., SINGH, B. e UPADHYAY, S.N., “Advancements in development and characterization of biodiesel: A review”; *Fuel*, 87, pp. 2355-2373, 2008;

SHIMADA, Y., WATANABE, Y., SIGIHARAS, A. e TOMINAGA, Y., “Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing”, *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17, pp. 133-142, 2002;

SHIMOYAMA, Y., IWAI, Y., JIN, B.S., HIRAYAMA, T. e ARAI, Y., “Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol+methyl laurate and methanol+methyl myristate systems near critical temperature of methanol”, *Fluid Phase Equilibria*, 257, pp. 217-222, 2007;

SHIMOYAMA, Y., IWAI, Y., ABETA, T. e ARAI, Y., “Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol+ethyl laurate and ethanol+ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol”, *Fluid Phase Equilibria*, 264, pp. 228-234, 2008;

SHIMOYAMA, Y., ABETA, T. e IWAI, Y., “Prediction of vapor-liquid equilibria for supercritical alcohol + fatty acid ester systems by SRK equation of state with Wong-Sandler mixing rule based on COSMO theory”, *J. Supercritical Fluids*, 46, pp. 4-9, 2008;

SHIMOYAMA, Y., ABETA, T. e IWAI, Y., “Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol+glycerol and ethanol+glycerol systems at 493-573K”, *Fluid Phase Equilibria*, 284, pp. 64-69, 2009;

SHISHIKURA, A., FUJIMOTO, K., SUZUKI, T. e ARAI, K., “Improved Lipase-Catalyzed Incorporation of Long-Chain Fatty Acids into Medium-Chain Triacylglycerides Assisted by Supercritical Carbon Dioxide Extraction”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, pp. 961-967, 1994;

SKJOLD-JORGENSEN, S., “Gas solubility calculations. II. Application of a new group-contribution equation of state”. *Fluid Phase Equilibria*, 16, 3, pp. 317-351, 1984;

SIGMA TECHNICAL BULLETIN, Catalog Number FG0100, *Free Glycerol Determination Kit*, Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.sigma-aldrich.com>. Acesso em dezembro de 2010;

SILVA, C., WESCHENFELDER, T.A., ROVANI, S., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., DARIVA, C. e OLIVEIRA, J.V., “Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean in Compressed Ethanol”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 5304-5309, 2007;

SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J.V. e FILHO, L.C., “Continuous Production of Soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor”, *Fluid Processing Technology*, 91, pp. 1274-1281, 2010;

SINADINOVIĆ-FIŠER, S.V., JANKOVIĆ, M.R., RADIČEVIEĆ, R.Ž., “Simulation of the fixed-bed reactor for methanol synthesis”, *Petroleum and Coal*, 43, 1, pp. 31-34, 2001;

SOARES, B.M.C., GAMARRA, F.M.C., PAVIANI, L.C., GONÇALVES, L.A. G. e CABRAL, F.A., “Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide”, *J. Supercritical Fluids*, 43, pp. 25-31, 2007;

SOLÓRZANO-ZAVALA, M., BARRAGÁN-AROCHE, F., BAZÚA, E.R., “Comparative study of mixing rules for cubic equation of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria”, *Fluid Phase Equilibria*, 22, pp. 99, 1996;

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

SOUMANOU, M.M. e BORNSCHEUER, U., “Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower”, *Enzyme and Microbial Technology*, 33, pp. 97-103, 2003;

SOUSA, G.S., PIRES, M.M., ALMEIDA, C.M., ALVES, J.M e NETO, J.A, “Viabilidade econômica do biodiesel e impacto do seu uso no preço da tarifa de ônibus da cidade de Itabuna, Bahia”, *XLV Congresso SOBER “Questões agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”*, (CD-Room), 2006;

SPIZZICHINO, C., *J. Rech. Centre Nat. Rech. Scient. (CNRS)*, 1-24, 1956;

STABY, A. e MOLLERUP, J.M., “Separation of Constituents of Fish Oil Using Supercritical Fluids: A Review of Experimental Solubility, Extraction, and Chromatographic Data”, *Fluid Phase Equilibria*, 91, pp. 349-386, 1993;

STEINBERGER, D.J. e MARR, T.G.R., “Enzyme inactivation and purification effects of supercritical carbon dioxide”. *In Proceedings of the Fifth Conference on Supercritical Fluids and their Applications*, pp. 339-346, Verona, Italy, 1999;

STIEVANO, M. e ELVASSORE, N., “High-Pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and

carbon dioxide-dichloromethane supercritical”, *Journal of Supercritical Fluids*, 33, pp. 7-14, 2005;

STRYJEK, R. e VERA, J.H., “PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 1986, pp. 323-333, 1986a;

STRYJEK, R. e VERA, J.H., “PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-Liquid Equilibria Calculations”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 1986, pp. 820-826, 1986b;

SUBRAMANIAM, B. e MCHUGH, M. A., “Reactions in Supercritical Fluids – A Review”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, pp. 1-12, 1986;

SUZUKI, K., SUE, H., ITOU, M., SMITH, R. L., INOMATA, H., ARAI, K. e SALTO, S., “Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol. Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems”, *J. Chem. Eng. Data*, 35, pp. 63-66, 1990;

SZYBIST, J.P., KIRBY, S.R. e BOEHMAN, A.L., “NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel”, *Energy & Fuels*, 19, pp. 1484-1492, 2005;

TALUKDER, M.M.R., MIN, B.K.L., SONG, O.P., PUAH, S., WU, J.C., WON, C.J. e CHOW, Y., “Improved method for efficient production of biodiesel from palm oil”, *Energy & Fuels*, 22, pp. 141-144, 2008;

TAN, K.T., LEE, K.T. e MOHAMED, A.R., “Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53, pp. 89-91, 2010;

TAYLOR, L. T., *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, New York, Inc., 1996;

TEMELLI, F., “Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, pp. 583-590, 2009;

THIRSTRUP, K., VERGER, R. e CARRIERE, F., “Evidence for a pancreatic lipase subfamily with new kinetic properties”, *Biochemistry*, 33, pp. 2748, 1994;

TOCHIGI, K., NAMAET., SUGA, T., MATSUDA, H., KURIHARA, K., RAMOS, M.C. e MCCABE, C., “Measurement and prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide+n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55, pp. 682-689, 2010;

TOCHIGI, K., “Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria using ASOG”, *Fluid Phase Eq.*, 104, pp. 253-260, 1995;

- TORRES, C.F., HILL, C.G.Jr. e OTERO, C., “Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic Study”, *Biotechnol. Prog.*, 20, pp. 756-763, 2004;
- TORRES, C.F., FORNARI, T., TENLLADO, D., SEÑORÀNS, F.J. e REGLERO, G., “A predictive kinetic study of lipase-catalyzed ethanolysis reactions for the optimal reutilization of the biocatalyst”, *Biochemical Eng. Journal*, 42, pp. 105-110, 2008;
- TSIVINTZELIS, I., MISSOPOLINO, D., KALOGIANNIS, K. e PANAYIOTOU, C., “Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane”, *Fluid Phase Equilibria*, 224, pp. 89-96, 2004;
- TU, C.H. e LIU, C.P., “Group contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds”, *Fluid Phase Equilibria*, 121, pp. 45-65, 1996;
- UPPENBERG, J. , HANSEN, M.T., PATKAR, S. e JONES, T.A., “The sequence, crystal structure determination and refinement of two crystal forms of lipase B from *Candida antarctica*“, *Structure* 2, pp. 293-308, 1994;
- VALLE, P., VELEZ, A., HEGEL, P., MABE, G. e BRIGNOLE, E. A., “Biodiesel production using supercritical alcohols in batch and continuous reactors”, In *Proceedings to 23rd InterAmerican Confederation of Chemical Engineering Congress*, Philadelphia, USA, 2008;
- VALLE, P., VELEZ, A., HEGEL, P., MABE, G. e BRIGNOLE, E. A., “Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 54, pp. 61-70, 2010;
- van BOMMEL, M.J., M.Sc. Thesis, University of Utrecht, pp. 1-154, 1986;
- van EIJS, A.M.M., DEJONG, J.P.L., DODDEMA, H.J. e LINDEBOOM, D.R., “Enzymatic transesterification in supercritical carbon dioxide”. In *Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids*, v.2, pp. 933, Nice, França, 1988;
- van KASTEREN, J.M.N. e NISWORO, A.P., “A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification”, *Resources, Conservation and Recycling*, 50, pp. 442-458, 2007;
- van KONYNENBURG, P.H. e SCOTT, R.L., “Critical lines and phase equilibrium in binary Van Der Waals mixtures”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 298(9), pp. 495-540, 1980;
- VARMA, M.N. e MADRAS, G., “Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 1-6, 2007;
- VARMA, M.N., DESHPANDE, P.A. e MADRAS, G., “Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide”, *Fuel*, 89, pp. 1641-1646, 2010;
- VASCONCELLOS, V.R. e CABRAL, F.A., “New Method for Estimating Solubility of Fatty Acids, Esters, and Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide”, *JAOCs*, 78, no.8, pp. 827-829, 2001;

VIEITEZ, I., SILVA, C., BORGES, G.R., CORAZZA, F., CORAZZA, M., FIAMETTI, K.G., OLIVEIRA, J.V., GROMPONE, M. e JACHMANIÁN, I., “Efecto de la concentración de agua en la síntese de biodiesel en etanol supercrítico”, *XII Congreso Latinoamericano de Grasas y Aceites*, 12-14, Florianópolis, Brasil, Noviembre de 2007;

VOGEL, A.I., *J.Chem. Soc.*, London, UK, pp. 624-644, 1948;

WALSH J.M., IKONOMOU, G.D. e DONOHUE, M.D., “Supercritical phase behavior: The entrainer effect”, *Fluid Phase Eq.*, 33, pp. 295-314, 1987;

WANG, Y. e ZHANG, L., “Ectoine improves yield of biodiesel catalyzed by immobilized lipase”, *J. Mol. Catalysis B: Enz.*, 62, pp. 91-96, 2010;

WARABI, Y., KUSDIANA, D. e SAKA, S. (a), “Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols”, *Bioresource Tech.*, 91, pp. 283-285, 2004;

WARABI, Y., KUSDIANA, D. e SAKA, S. (b), “Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 113-116, pp. 793-801, 2004;

WATANABE, Y., SHIMADA, Y., SUGIHARA, A., NODA, H., FUKUDA, H. e TOMINAGA, Y., “Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil using Immobilized *Candida antarctica* Lipase”, *JAACS*, 77, no.4, pp. 355-360, 2000;

WEBER, W., PETKOV, S. e BRUNNER, G., “Vapour-liquid-equilibria and calculations using Redlich-Kwong-Aspen equation of state for tristearin, tripalmitin and triolein in CO₂ and propane”, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, pp. 695-706, 1999;

WEN, D., JIANG, H. e ZHANG, K., “Supercritical fluids technology for clean production”, *Progress in Nature Science*, 19, pp. 273-284, 2009;

WRIGHT, H.J., SEGUR, J. B., CLARK, H.V., COBURN, S. K., LANGDON, E.E. e DUPUIS, R. N., “A report on ester interchange”, *Oil Soap*, 21, pp. 145, 1944;

WU, W.T. e CHEN, J.W., *Method of preparing lower alkyl fatty acids and esters and in particular biodiesel*, Patent [6,398,707], USA, 2002;

WU, W., KE, J. e POLIAKOFF, M., “Phase Boundaries of CO₂+Toluene, CO₂+Acetone, and CO₂+Ethanol at High Temperatures and High Pressures”, *J. Chem. Eng. Data*, 51, pp. 1398-1403, 2006;

YAGIZ, F., KAZAN, D. e AKIN, A.N., “Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites”, *Chemical Engineering Journal*, 134, pp. 262-267, 2007;

YENNAWAR, N.H., YENNAWAR, H.P. e FARBER, G. K., “X-ray crystal structure of gamma-chymotrypsin in hexane”, *Biochemistry*, 33, pp. 7326, 1994;

YEO, S-D., PARK, S-J., KIM, J-W. e KIM, J-C., “Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, +Ethanol, + 1-Propanol, and +1-Butanol”, *J. Chem. Eng. Data*, 45, pp. 932-935, 2000;

YOON, J-H., LEE, H-S. e LEE, H., “High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for carbon Dioxide+Methanol, Carbon Dioxide+Ethanol, and Carbon Dioxide+Methanol+Ethanol”, *J. Chem. Eng. Data*, 38, pp. 53-55, 1993;

YOU, S-S., LEE, C.S. e YOO, K-P., “Modeling of Supercritical-Fluid Phase-Equilibria Using a New Nonrandom Lattice-Fluid Theory”, *J. Supercritical Fluids*, 6, pp. 69-84, 1993;

ZAKS, A. e KLIBANOV, A.M., ”Enzymatic catalysis in organic media at 100 degrees C”, *Science*, 224, pp. 1249-1251, 1984;

ZHANG, Y. e BOEHMAN, A.L. “Impact of Biodiesel on NO_x Emissions in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine”, *Energy & Fuels*, 21, pp. 2003-2012, 2007;

ZIEGLER, J.M., CHESTER, T.L., INNIS, D.P., PAGE, S.H. e DORSEY, J.G., “Supercritical fluid flow injection method for mapping liquid-vapor critical loci of binary mixtures containing CO₂”. In *Innovations in Supercritical Fluids*, Hutchinson, K.W, Foster, N.R., Eds.: ACS Symposium Series 608; American Chemistry Society: Washington D.C., pp. 93-110, 1996.