

UFMG/ICEx.DQ. 794

T. 333

PEDRO WALLACE DE PAULA AMARAL DO VALLE

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DO
ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2009



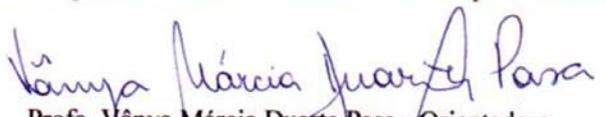
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

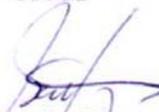


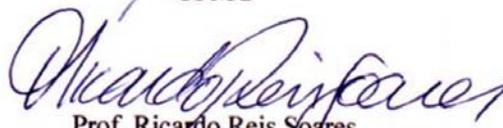
"Produção de Biodiesel Via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro"

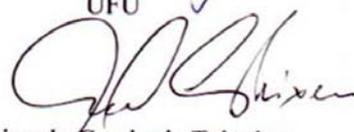
Pedro Wallace de Paula Amaral do Valle

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora
UFMG


Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes - Co-Orientadora
UFMG


Prof. Ricardo Reis Soares
UFU


Dr. Lincoln Cambraia Teixeira
CETEC


Profa. Rosana Zacarias Domingues
UFMG


Prof. Túlio Matencio
UFMG

Belo Horizonte, 17 de dezembro de 2009.

DEDICATÓRIA

À Margarita (Peggy), minha esposa, pelo seu amor.

À minha mãe, Laís, exemplo de amor desinteressado e perseverança no Bem.

À memória de meu pai, Carlos, que sempre se esforçou pela educação minha e de meus irmãos e que certamente se orgulharia muito nessa data, se ainda estivesse entre nós.

AGRADECIMENTOS

Nesta oportunidade, eu não poderia deixar de expressar o sentimento de gratidão pela oportunidade de ter freqüentado e estar concluindo o curso de doutorado no Departamento de Química da UFMG. Instituições, empresas, professores, funcionários, colegas, familiares e amigos, todos eles contribuíram, direta ou indiretamente, em alguma medida, para o desenvolvimento desse trabalho:

- ✓ Laboratório de Ensaio de Combustíveis – LEC/DQ/UFMG
- ✓ Laboratório de Ensaio de Combustíveis – CETEC
- ✓ Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior – PDEE/CAPES
- ✓ Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI/UNS
- ✓ Gênesis Sementes Armazéns Gerais Ltda.
- ✓ Oficina mecânica do Departamento de Física da UFMG
- ✓ SH Sistema Óleo Hidráulico Ltda.
- ✓ Marcelo A. Veloso – CDTN
- ✓ Professora Vânia Márcia Duarte Pasa – Orientadora
- ✓ Professora Isabel Cristina Pereira Fortes – Coorientadora
- ✓ Professores, funcionários, colegas e amigos do LEC/DQ/UFMG
- ✓ Professores, funcionários, colegas e amigos do Departamento de Química da UFMG
- ✓ Professor Esteban Alberto Brignole – Orientador em PLAPIQUI, Argentina
- ✓ Guillermo Mabe e grupo de Termodinâmica de PLAPIQUI, Argentina
- ✓ Amigos no Brasil e na Argentina
- ✓ Familiares no Brasil e na Argentina
- ✓ Peggy, em especial

A todos eles, meu reconhecimento e gratidão!

RESUMO

A obtenção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos oriundos da biomassa está entre as possibilidades conhecidas de aproveitamento energético e o Brasil é considerado um país privilegiado com relação a esse aproveitamento, devido a sua grande extensão de terras agricultáveis, da abundância de água doce em seu território, da elevada incidência da radiação solar sobre sua superfície e da grande disponibilidade de mão-de-obra rural. O Programa do Alcool Brasileiro – Pró-Alcool, instituído em 1975, foi um exemplo bem sucedido de uso da biomassa para fins energéticos e, atualmente, o crescente interesse mundial pela produção e emprego de biodiesel como substituto do diesel de petróleo parece indicar um caminho, sem retorno, em direção a uma substituição progressiva do petróleo como combustível. A busca por tecnologias que maximizem a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, através de rotas limpas, tem sido objetivo de pesquisas em todo o mundo e o estudo aqui desenvolvido é uma iniciativa nessa direção.

O presente trabalho realiza uma pesquisa ampla da utilização do óleo cru de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes) como uma matéria-prima para a síntese de biodiesel, empregando-se tanto etanol quanto metanol como reagente nos processos. Foram estudadas duas rotas de síntese: a rota clássica, catalisada por base e a rota supercrítica, que dispensa o uso de catalisadores. O emprego do etanol hidratado (92,8 INPM) e do óleo refinado de soja na síntese supercrítica também foi estudado. Em todos esses estudos, as condições ótimas de síntese foram estabelecidas por meio de técnicas quimiométricas de planejamento experimental, utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta – MSR.

Os resultados obtidos com a síntese clássica de biodiesel do Óleo de Nabo Forrageiro – ONF confirmaram que o emprego de catalisadores alcóxidos permite que a reação de transesterificação seja conduzida em uma única etapa, apresentando rendimentos elevados e satisfatórios. A rota supercrítica para síntese de biodiesel mostrou-se muito promissora: os rendimentos foram elevados e satisfatórios, mesmo com o uso do etanol hidratado; a água de lavagem e o uso de produtos químicos foram eliminados da etapa final de purificação do produto da reação, que se reduziu à destilação do etanol excedente e da separação da glicerina por decantação ou centrifugação.

Ao final do trabalho, concluiu-se que o nabo forrageiro e a rota supercrítica deveriam ser considerados alternativas interessantes de matéria-prima e de processo, respectivamente, para produção de biodiesel.

ABSTRACT

The obtainment of solid, liquid and gaseous fuels from biomass is among the well-known possibilities of the use of the energetic resources. Brazil is considered a privileged country to develop from biomass point of view, due to its vast farmland, abundance of water and high incidence of solar radiation on the land, and the availability of rural workforce. Pró-Álcool (Brazilian Alcohol Program), which was established in 1975, was a good example of the use of biomass for the production of energy. The current worldwide increasing interest in the production and use of biodiesel as an alternative for diesel seems to show a one way path towards the gradual substitution of petroleum. The search for technologies that maximize the conversion of vegetable oil in biodiesel using clean processes has been the goal of research carried out worldwide, and the work presented herein is an initiative in that direction. In all these studies, optimum synthesis conditions were established by means of chemometric techniques of experimental design, using Response Surface Methodology – RSM.

This work carries out a large research on the use of fodder radish crude oil (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes) as a raw material for biodiesel synthesis, using ethanol as well as methanol as reagents in the process. Two synthesis were studied: the classical process (catalyzed by base) and the supercritical process (without a catalyst). The use of hydrated ethanol (92,8 INPM) and soybean refined oil in the supercritical synthesis were also studied

The results obtained using the classical synthesis of biodiesel from fodder radish oil confirmed that the use of alkoxide catalysts allows the transesterification reaction to be carried out in a single step, with high and good efficiency, even in the cases where hydrated alcohol was used; scavenging water and chemical products were cut out from the final product purification stage of the reaction, which thus reduced to the distillation of surplus ethanol and to the separation of glycerin by decantation or centrifugation.

The final conclusion of this work was that fodder radish and the supercritical process should be considered interesting alternatives of raw material and process, respectively, to produce biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Exemplo de molécula de TG</i>	6
<i>Figura 2.2: Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido</i>	17
<i>Figura 2.3: Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base</i>	18
<i>Figura 2.4: Esquema da produção de biodiesel catalisada por base (adaptado de Gerpen, 2005)</i>	19
<i>Figura 2.5: Equilíbrio de fases para uma substância pura: a) Projeção no plano $P \times T$; b) Projeção no plano $P \times V$ (adaptado de Rovetto, 2004)</i>	22
<i>Figura 2.6: Variação da densidade reduzida do CO_2 com a pressão reduzida, em regiões próximas ao ponto crítico (adaptado de Espinosa, 2001)</i>	24
<i>Figura 2.7: Equilíbrio líquido-vapor entre duas substâncias miscíveis a diferentes temperaturas em um diagrama $P \times X$: a) Mistura binária em temperatura inferior à temperatura crítica do componente mais volátil; b) Mistura binária em uma temperatura acima da temperatura crítica do componente mais volátil e inferior à temperatura do outro componente; c) Evolução com a temperatura, do equilíbrio de um sistema binário: $T_1 <$ Temperatura crítica do componente mais volátil, $T_1 < T_2 < T_3$ (adaptado de Espinosa, 2001)</i>	27
<i>Figura 2.8: Aspecto do equilíbrio líquido-vapor para uma mistura de duas substâncias miscíveis com diferentes composições em um diagrama $P \times T$, em que: S_A, L_A e V_A correspondem às fases sólida, líquida e vapor do componente mais volátil da mistura binária e S_B, L_B e V_B são as mesmas fases do outro componente (adaptado de Espinosa, 2001)</i>	27
<i>Figura 2.9: Diagrama do Tipo I para uma mistura bifásica entre substâncias miscíveis (fonte: Scott e van Koynenburg, 1970)</i>	29
<i>Figura 2.10: Diagrama do Tipo II para uma mistura bifásica entre substâncias que apresentam imiscibilidade em temperaturas abaixo da temperatura crítica do componente mais volátil</i>	30
<i>Figura 2.11: (a) Efeito da presença de água e (b) Efeito da presença de AGL na síntese de biodiesel por três métodos diferentes segundo Bala (2005)</i>	31
<i>Figura 2.12: Mecanismo proposto para a síntese supercrítica de biodiesel (adaptado de Kusdiana e Saka, 2004)</i>	33
<i>Figura 3.1: Vistas lateral e frontal da montagem utilizada para síntese de biodiesel por via catalítica</i>	35

<i>Figura 3.2: Vista geral do reator com volume variável utilizado na síntese supercrítica de biodiesel e detalhe da conexão entre os equipamentos.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.3: Reator para síntese supercrítica de biodiesel e vista do interior pela janela de vidro</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.4: Esmagador de sementes utilizado nos experimentos: (a) Vista frontal; (b) Vista superior e (c) Montado na prensa para extração do óleo.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.5: Esquema simplificado da montagem utilizada nos experimentos na PLAPIQUI. Fonte: Valle e colaboradores, 2008b.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.1: (a) Sementes de nabo forrageiro; (b) Torta após prensagem mecânica; (c) Separação de sólidos após centrifugação</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.2: Cromatograma dos ésteres metílicos derivados dos AG do ONF</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.3: Cromatograma do ONF por CLAE-DAD/EM-IES: 1= LLLn; 2= LLL e LLnO; 3= PLnL; 4=LLnG; 5= PLL e POLn; 6= LLG; 7= OOL; 8= PLnG; 9= LLE; 10= OLG; 11= LLA e OLnA; 12= OLE e LGG; 13= OOG e SLG; 14= OOE e GGO; 15= SEL e GLA; 16= OGE; 17= PGE e SOE; 18= EEO e EGG.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.4: Espectro de massas de alguns TG do ONF: (a) LLE; (b) OLE e LGG; (c) OOE e GGO; (d) OGE</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.5: Evolução no tempo, do espectro no infravermelho de uma amostra de ONF mantida fora da geladeira.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.6: Evolução no tempo, do espectro no infravermelho de uma amostra de ONF degomado, mantida sob refrigeração.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.1: Modelo Doehlert 3V para a massa recuperada de biodiesel sintetizado com etanol e etóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>82</i>
<i>Figura 5.2: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel sintetizado com etanol e etóxido de sódio: (a) Valores estimados versus valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>82</i>
<i>Figura 5.3: Superfícies de resposta dos modelos Doehlert 3V, para uma concentração de etóxido de sódio igual a 1,3% (m/m) : (a) Para a massa recuperada de biodiesel; (b) Para o teor de ésteres em biodiesel.....</i>	<i>83</i>

<i>Figura 5.4: Interseção de curvas de níveis das massas recuperadas de biodiesel e dos teores de ésteres de acordo com o Planejamento Doehlert 3V na síntese catalisada por etóxido de sódio</i>	<i>84</i>
<i>Figura 5.5: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres na síntese com etanol e etóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>88</i>
<i>Figura 5.6: Modelo Doehlert com duas variáveis para o teor de ésteres em biodiesel do ONF (catalisador = 1,3% (m/m); T = 30 °C e tempos superiores a 70 min): (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de mesmo rendimento</i>	<i>89</i>
<i>Figura 5.7: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres na síntese com metanol e metóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>94</i>
<i>Figura 5.8: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres na síntese com metanol e metóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>95</i>
<i>Figura 5.9: Superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel de ONF com metanol e metóxido de sódio e razão molar metanol/óleo igual a 8:1: (a) Modelo Doehlert 2V (temperatura = 38 °C); Modelo Doehlert 3V (temperatura = 30 °C)</i>	<i>96</i>
<i>Figura 5.10: Curvas de nível para o teor de ésteres do modelo Doehlert 3V na síntese com metanol e metóxido de sódio, para molar metanol/óleo igual a 8:1: (a) Temperatura de 30 °C; (b) catalisador = 1,05% (m/m)</i>	<i>97</i>
<i>Figura 6.1: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>105</i>
<i>Figura 6.2: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol (T = 319 °C e $\delta_{carga} = 0,62 \text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b) Teor de ésteres versus tempo para diferentes razões molares</i>	<i>106</i>
<i>Figura 6.3: Curvas de nível com teores de ésteres em biodiesel supercrítico do ONF, para temperatura de 319 °C</i>	<i>107</i>
<i>Figura 6.4: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol (RM = 39:1 e $\delta_{carga} = 0,62 \text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b) Teor de ésteres versus tempo e diferentes temperaturas</i>	<i>107</i>
<i>Figura 6.5: Curvas de nível com teores de ésteres em biodiesel supercrítico do ONF para razão molar etanol/óleo = 39:1 e $\delta_{carga} = 0,62 \text{ g/cm}^3$</i>	<i>108</i>

<i>Figura 6.6: Imagens da evolução de fases durante a síntese para teste do modelo de regressão</i> <i>RM = 39:1; $\delta_{carga} = 0,617 \text{ g/cm}^3$; $t = 15 \text{ min}$ e teor de ésteres = 97,5%.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 6.7: Análise do equilíbrio de fases da transesterificação do ONF em etanol supercrítico</i> <i>Adaptado de Valle e colaboradores (2008b).....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 6.8: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com</i> <i>metanol: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos</i> <i>.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 6.9: Superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com</i> <i>metanol (RM = 39:1 e $\delta_{carga} = 0,50 \text{ g/cm}^3$).....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 6.10: Curvas de nível com teores de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF para uma</i> <i>razão molar metanol/óleo = 39:1 e $\delta_{carga} = 0,50 \text{ g/cm}^3$: (a) Isotermas no gráfico: Éster</i> <i>versus Tempo; (b) Curvas de mesmo rendimento no gráfico: Temperatura versus Tempo</i> <i>.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 7.1: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja</i> <i>com etanol hidratado (RM = 40:1 e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Valores estimados versus</i> <i>valores observados; (b) Distribuição dos resíduos.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 7.2: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja</i> <i>com etanol hidratado ($\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Valores estimados versus valores</i> <i>observados; (b) Distribuição dos resíduos</i>	<i>127</i>
<i>Figura 7.3: Modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja</i> <i>com etanol hidratado: (a) Valores estimados versus valores observados; (b) Distribuição</i> <i>dos resíduos.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 7.4: Superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de</i> <i>soja com etanol hidratado (modelo com duas variáveis: RM = 40:1 e $\delta_{carga} = 0,592$</i> <i>g/cm^3).....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 7.5: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja</i> <i>com etanol hidratado (RM = 40:1 e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Isotermas no gráfico</i> <i>“Éster versus Tempo”; (b) Curvas de nível com teor de ésteres no gráfico “Temperatura</i> <i>versus Tempo”</i>	<i>130</i>
<i>Figura 7.6: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja</i> <i>com etanol hidratado ($T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b)</i> <i>Curvas de mesma razão molar no gráfico “Éster versus Tempo”</i>	<i>130</i>

<i>Figura 7.7: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado (RM = 49 °C e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível teor de ésteres no gráfico “Temperatura versus Tempo”</i>	<i>131</i>
<i>Figura 7.8: Superfície de resposta para o modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado (RM = 49 °C e $\delta_{carga} = 0,498 \text{ g/cm}^3$).....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 7.9: Modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado (RM = 49:1 e $\delta_{carga} = 0,498 \text{ g/cm}^3$): (a) Isotermas no gráfico teor de ésteres versus tempo; (b) Curvas de nível teor de ésteres no gráfico “Temperatura versus Tempo”</i>	<i>132</i>
<i>Figura 7.10: Evolução de fases em sínteses supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado RM = 39:1; $\delta = 0,626 \text{ g/cm}^3$; t = 42 min e teor de ésteres = 87,3%</i>	<i>134</i>
<i>Figura 7.11: Evolução com a temperatura dos cromatogramas de biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado: a) Referência de cromatograma de biodiesel catalisado; b) Reação a 280 °C; b) Reação a 295 °C; c) Reação a 310 °C; e) Reação a 325 °C; f) Reação a 340_°C; g) Reação a 355 °C e h) Reação a 370 °C.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura AII.1: Desvios utilizados na determinação da incerteza pura do experimento (d_1, d_2 e d_3) e da incerteza associada à falta de ajuste do modelo (F_{Aj}).....</i>	<i>165</i>
<i>Figura AIII.1: Modelo para controle de temperatura na síntese clássica: (a) Reta de ajuste; (b) Distribuição dos resíduos.....</i>	<i>174</i>
<i>Figura AIII.2: Superfície de resposta do modelo para controle de temperatura na síntese clássica.....</i>	<i>175</i>
<i>Figura AIII.3: Modelo para controle da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico: (a) Reta de ajuste; (b) Distribuição dos resíduos.....</i>	<i>179</i>
<i>Figura AIII.4: Superfície de resposta do modelo para controle da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico.....</i>	<i>179</i>
<i>Figura AIII.5: Modelo para controle do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico: (a) Reta de ajuste; (b) Distribuição dos resíduos.....</i>	<i>181</i>
<i>Figura AIII.6: Superfície de resposta do modelo para controle do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico de volume fixo.....</i>	<i>181</i>

Figura AIII.7: Interseção de curvas de níveis com a temperatura do bloco de alumínio e com o tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico de volume fixo..... 182

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Dados sobre as moléculas de AG mais comuns</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2.2: Composição de alguns óleos vegetais em % dos AG na formação das moléculas de TG.....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas de alguns óleos vegetais</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 2.4: Propriedades críticas de algumas substâncias puras.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 2.5: Propriedades físicas de líquidos, gases e FSC.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 3.1: Parâmetros e níveis usados no Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1} para seleção das variáveis significativas na síntese de biodiesel com etanol e catalisada por etóxido de sódio</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 3.2: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 3V para otimização da síntese de biodiesel com etanol e catalisada por etóxido de sódio.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 3.3: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 2V para pesquisar um novo domínio experimental na síntese com etanol e catalisada por etóxido de sódio</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 3.4: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 4V para otimização da síntese de biodiesel com metanol e catalisada por metóxido de sódio.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 3.5: Parâmetros e níveis usados no Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} para seleção das variáveis significativas na síntese supercrítica de biodiesel do ONF com etanol</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 3.6: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 3V para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com etanol.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 3.7: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 2V para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com metanol.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 3.8: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 4V para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 4.1: Extração do óleo de sementes de nabo forrageiro com n-hexano.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4.2: Porcentagem de hexano remanescente no óleo após destilação do solvente.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4.3: Composição do ONF em AG</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 4.4: TG do ONF: massa molar, tempo de retenção na análise, NCE, razão (m/z) de um dos picos relevantes do espectro de massas e sua porcentagem na composição do óleo.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 4.5: Propriedades físico-químicas do ONF</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 4.6: Atribuições às bandas observadas nos espectros no IV obtidos para o ONF</i>	<i>72</i>

<i>Tabela 5.1: Experimentos realizados no Planejamento Fatorial 2^{5-1} e teor de ésteres nos produtos das sínteses com etanol e catalisadas por etóxido de sódio</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 5.2: Efeito das variáveis sobre o teor de ésteres nos produtos das reações com etanol e catalisadas por etóxido de sódio</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 5.3: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 3V e resultados obtidos nas sínteses com etanol e catalisadas por etóxido de sódio</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5.4: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para a massa recuperada de produto purificado</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 5.5: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 5.6: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para a massa recuperada de produto purificado.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 5.7: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 5.8: Resultados de algumas propriedades físico-químicas do biodiesel de nabo forrageiro e especificações da ANP.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 5.9: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 2V e resultados obtidos para o novo domínio experimental na síntese com etanol e catalisada por etóxido de sódio.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 5.10: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 5.11: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 5.12: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 4V e resultados obtidos nas sínteses com metanol e catalisadas por metóxido de sódio</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 5.13: Significância dos coeficientes do modelo de regressão do Planejamento Doehlert 2V na síntese com metanol e metóxido de sódio</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 5.14: Significância dos coeficientes do modelo de regressão do Planejamento Doehlert 3V na síntese com metanol e metóxido de sódio</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 5.15: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V na síntese com metanol e metóxido de sódio.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 5.16: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V na síntese com metanol e metóxido de sódio.....</i>	<i>94</i>

<i>Tabela 6.1: Experimentos realizados no Planejamento Fatorial 2^{4-1} e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 6.2: Efeito das variáveis sobre o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 6.3: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 3V e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol.....</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 6.4: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 6.5: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 6.6: Condições e resultado do teste do modelo Doehlert 3V na síntese supercrítica do ONF.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabela 6.7: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 2V e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 6.8: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabela 6.9: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 6.10: Condições propostas para síntese do ONF com metanol supercrítico de acordo com os resultados desse trabalho.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 7.1: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 4V e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>121</i>
<i>Tabela 7.2: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 7.3: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>122</i>

<i>Tabela 7.4: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 7.5: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabela 7.6: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabela 7.7: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado.....</i>	<i>126</i>
<i>Tabela AI.1: Especificação do Biodiesel B100, segundo a Resolução ANP N° 7</i>	<i>152</i>
<i>Tabela AI.2: Propriedades físico-químicas do óleo diesel e biodiesel produzido a partir de óleos vegetais.....</i>	<i>154</i>
<i>Tabela AII.1: Número de experimentos necessários e eficiência dos planejamentos utilizados na otimização de processos.....</i>	<i>161</i>
<i>Tabela AII.2: Incertezas características do processo de tomada de decisão</i>	<i>165</i>
<i>Tabela AIII.1: Parâmetros e níveis do Planejamento Fatorial para seleção das variáveis do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel.....</i>	<i>170</i>
<i>Tabela AIII.2: Matriz de Planejamento Fatorial do tipo 2⁴ com repetições no ponto central, para selecionar os parâmetros significativos do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel.....</i>	<i>171</i>
<i>Tabela AIII.3: Efeito e significância dos parâmetros do CTM45, para controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabela AIII.4: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 2V para otimização do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabela AIII.5: Matriz de Planejamento Doehlert 2V para otimização do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel</i>	<i>173</i>
<i>Tabela AIII.6: Coeficientes significativos do modelo quadrático de regressão, para otimização do CTM45 no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel.....</i>	<i>173</i>
<i>Tabela AIII.7: Análise da variância do modelo quadrático de regressão, para otimização do CTM45 no controle de temperatura da síntese clássica</i>	<i>174</i>
<i>Tabela AIII.8: Parâmetros e níveis usados para otimização do CTM45 no controle do reator supercrítico.....</i>	<i>176</i>

<i>Tabela AIII.9: Matriz de Planejamento Doehlert 2V para otimização do CTM45, no controle do reator supercrítico.....</i>	<i>177</i>
<i>Tabela AIII.10: Coeficientes significativos do modelo quadrático de regressão, para otimização da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico.....</i>	<i>178</i>
<i>Tabela AIII.11: Análise da variância – ANOVA da regressão linear, para otimização da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico.....</i>	<i>178</i>
<i>Tabela AIII.12: Coeficientes significativos do modelo quadrático de regressão, para otimização do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes, no reator supercrítico.....</i>	<i>180</i>
<i>Tabela AIII.13: Análise da variância – ANOVA da regressão linear, para otimização do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes, no reator supercrítico.....</i>	<i>180</i>

LISTA DE SIGLAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG = Ácido graxo

AGL = Ácido graxo livre

ANOVA = Análise de variância

ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM = American Society for Testing and Materials

CCTBB = Centro Científico Tecnológico de Bahía Blanca

CETEC = Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

CG/DIC = Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama

CLAE/DAD = Cromatografia líquida de alta eficiência com detector por arranjo de diodos

CONICET = Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

DG = Diglicerídeo

EM/IES = Espectrometria de massas com ionização por eletrospray

EVTECIAS = Estudos de Viabilidade Técnica Econômica e de Impactos Ambientais e Sociais

INPM = Instituto Nacional de Pesos e Medidas

FSC = Fluido supercrítico

GMP = Gerador manual de pressão

LEC/UFMG = Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais

LQTA/UNICAMP = Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada da Universidade Estadual de Campinas

MG = Monoglicerídeo

MSR = Metodologia de superfície de resposta

NCE = Número de (átomos de) carbono equivalente

NF = Nabo forrageiro

ONF = Óleo de nabo forrageiro

ONF DEG = Óleo de nabo forrageiro degomado

PCSS = Pressão crítica superior de solução

PII = Programa de Incentivo à Invação

PFCS = Ponto final crítico superior

PLAPIQUI/UNS = Planta Piloto de Ingeniería Química/Universidad Nacional del Sur

PIA/EEO (ICP/OES) = Plasma indutivamente acoplado/Espectrometria por emissão ótica

TCSS = Temperatura crítica superior de solução

RCLA = Reator contínuo de leito agitado

SEBRAE = Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

SECTES = Secretaria de Estado de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior

TG = Triglicerídeo

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SIGLAS	XIX
1) INTRODUÇÃO	1
2) REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1) DIESEL.....	4
2.2) ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL PARA MOTORES DIESEL.....	5
2.2.1) Composição dos óleos vegetais.....	6
2.2.2) Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais	10
2.2.3) O ONF.....	12
2.2.4) Desempenho dos óleos vegetais em motores diesel.....	13
2.3) BIODIESEL E A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	14
2.3.1) A transesterificação de óleos vegetais.....	15
2.3.2) Especificação da ANP para o biodiesel comercializável no Brasil e propriedades físico-químicas do biodiesel obtido de diversas matérias-primas.....	21
2.4) FLUIDOS SUPERCRÍTICOS – FSC.....	21
2.4.1) Algumas aplicações dos FSC	25
2.4.2) Equilíbrio de fases.....	26
2.5) TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS EM ALCOÓIS SUPERCRÍTICOS	30
3) PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1) EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DE BIODIESEL	34
3.1.1) Equipamento utilizado na síntese clássica de biodiesel	34
3.1.2) Equipamentos utilizados na síntese supercrítica de biodiesel	35
3.2) OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ONF	39
3.2.1) Extração mecânica do óleo por prensagem a frio no laboratório e separação dos sólidos em suspensão	39
3.2.2) Determinação do teor de óleo nas sementes de nabo forrageiro	40
3.2.3) Determinação da composição em AG e elucidação das moléculas de TG.....	41
3.2.4) Levantamento de algumas propriedades físico-químicas.....	43
3.2.5) Acompanhamento do processo de envelhecimento do ONF por meio da evolução dos espectros no infravermelho.....	46
3.3) SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF POR VIA CATALÍTICA.....	46

3.3.1)	Otimização da síntese com etanol e catalisada por etóxido de sódio	48
3.3.2)	Otimização da síntese com metanol e catalisada por metóxido de sódio	50
3.4)	SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF PELA ROTA SUPERCRÍTICA	52
3.4.1)	Otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com etanol.....	52
3.4.2)	Otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com metanol.....	55
3.5)	SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA REFINADO COM ETANOL HIDRATADO.....	56
4)	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ONF	60
4.1)	EXTRAÇÃO MECÂNICA DO ÓLEO POR Prensagem a frio no laboratório e separação dos sólidos em suspensão	60
4.2)	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO NAS SEMENTES DE NABO FORRAGEIRO	61
4.2.1)	Extração com n-hexano e destilação para recuperação do óleo	61
4.2.2)	Determinação do teor de n-hexano remanescente no óleo	62
4.3)	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DERIVADOS DOS AG E COMPOSIÇÃO DOS TG PRESENTES NO ONF.....	63
4.3.1)	Análise por CG-DIC (GC-FID) - Determinação dos teores de ésteres metílicos derivados dos AG do ONF.....	63
4.4)	LEVANTAMENTO DE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ONF	69
4.5)	ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO DO ONF POR MEIO DA EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO.....	70
4.6)	CONCLUSÃO	72
5)	SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF POR VIA CATALÍTICA.....	74
5.1)	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE COM ETANOL E CATALISADOR ETÓXIDO (ETILATO) DE SÓDIO 74	
5.2)	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE COM METANOL E CATALISADOR METÓXIDO (METILATO) DE SÓDIO	90
5.3)	CONCLUSÃO	97
6)	SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF PELA ROTA SUPERCRÍTICA	99
6.1)	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ONF COM ETANOL	99
6.2)	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ONF COM METANOL	112
6.3)	CONCLUSÃO	117
7)	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ÓLEO REFINADO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO.....	119
7.1)	A ADIÇÃO DE ÁGUA NA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL	119
7.2)	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE UTILIZANDO ÁLCOOL ETÍLICO 92,8 INPM	119
7.3)	CONCLUSÃO	137
8)	CONCLUSÕES FINAIS E ATIVIDADES FUTURAS	139
8.1)	CONCLUSÕES	139

8.2) ATIVIDADES FUTURAS	142
9) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
ANEXO I.....	152
RESOLUÇÃO ANP Nº 7 E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL.....	152
ANEXO II.....	155
PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	155
AII.1) PLANEJAMENTO FATORIAL	155
AII.1.1) Algoritmo para cálculo dos efeitos.....	157
AII.1.2) Estimativa da incerteza devido aos tratamentos.....	157
AII.1.3) Estimativa da incerteza na determinação dos efeitos	158
AII.2) OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS: MSR	159
AII.3) CONSTRUÇÃO DE MODELOS EMPÍRICOS	161
AII.4) ESTIMATIVA DA INCERTEZA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO	162
AII.5) ANÁLISE DE VARIÂNCIA – ANOVA: UMA AVALIAÇÃO DO MODELO DE REGRESSÃO ..	163
AII.6) TESTES DE HIPÓTESES EM ESTATÍSTICA	165
AII.6.1) Testes de hipóteses na ANOVA.....	166
AII.6.2) Testes de hipóteses para avaliação da significância do efeito de uma variável.....	167
ANEXO III	169
OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROGRAMAÇÃO DO CONTROLADOR CTM45	169

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O motor diesel foi apresentado ao público por Rudolf Diesel em 1900, durante a Exposição Mundial de Paris. Os primeiros exemplares eram de injeção indireta e podiam ser alimentados indistintamente com petróleo filtrado, óleos vegetais ou óleo de peixe. Porém, segundo Knothe e colaboradores (2006), a motivação de Rudolf Diesel para o desenvolvimento do motor, que recebeu o nome em sua homenagem, foi o interesse em desenvolver uma máquina eficiente do ponto de vista termodinâmico, provavelmente para substituir as máquinas a vapor da época, que convertiam apenas 6% a 10% do poder calorífico do combustível utilizado.

O óleo diesel derivado de petróleo só surgiu com o advento dos motores de injeção direta e sem pré-câmara e a importância do petróleo cresceu rapidamente com a disseminação desses motores, na década de 50. Após esse período, o emprego de óleos vegetais como combustível foi praticamente deixado de lado.

Com a primeira grande crise do petróleo em 1973/1974, o preço do barril de petróleo sofreu uma elevação de aproximadamente 300%, mas essa crise teve a consequência positiva de conscientizar a população mundial de que o petróleo não era um recurso energético perene e que o esgotamento de suas reservas seria uma questão de tempo. A partir daquele momento, em todo o mundo foram empreendidos esforços na direção da conservação ou economia de energia e em pesquisas por outras fontes de energia primária e por tecnologias de conversão, que pudessem servir de alternativas aos derivados de petróleo.

Dentre as possibilidades conhecidas de aproveitamento energético estão: a conversão da energia nuclear em eletricidade, a utilização de recursos hídricos e eólicos no acionamento de turbinas geradoras de energia elétrica, o aproveitamento da energia solar, tanto em painéis fotovoltaicos para geração de eletricidade quanto na utilização direta para produção de calor, e a obtenção de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos oriundos da biomassa. Com relação ao aproveitamento da energia da biomassa, o Brasil é considerado um país privilegiado, devido a sua grande extensão de terras agricultáveis, da abundância de água doce em seu território, da elevada incidência da radiação solar sobre sua superfície e da grande disponibilidade de mão-de-obra rural. O Programa do Alcool Brasileiro – Pró-Alcool, instituído em 1975 pelo governo

militar, foi um exemplo bem sucedido, em grande escala, de substituição da gasolina por etanol da cana-de-açúcar.

Atualmente, o crescente interesse mundial pela produção e emprego de biodiesel como substituto do diesel de petróleo parece indicar um caminho, sem retorno, em direção a uma substituição progressiva do petróleo como combustível. A busca por tecnologias que maximizem a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, através de rotas limpas, tem sido objetivo de estudos em todo o mundo e esta tese é uma iniciativa nessa direção.

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é otimizar o processo de transesterificação do ONF (utilizando tanto metanol como etanol) por meio de dois processos diferentes: o clássico, catalisado por alcóxidos¹ de sódio e o processo supercrítico, no qual a reação se processa na condição de estado supercrítico do solvente ou do sistema, dispensando a necessidade de catalisador. Além disso, a via supercrítica foi utilizada para se estudar a síntese de biodiesel empregando óleo refinado de soja e etanol hidratado. Para o estudo da síntese supercrítica, equipamentos apropriados foram projetados, confeccionados e montados no Laboratório de Ensaio de Combustíveis – LEC/UFMG, constituindo-se em parte do objetivo deste trabalho.

Relevância do trabalho

O estudo amplo da utilização do óleo cru de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes) como uma matéria-prima para a síntese de biodiesel é considerado uma contribuição importante desse estudo. O nabo forrageiro é uma planta de crescimento rápido e tem um custo baixo de produção, além do seu cultivo proporcionar benefícios agrícolas, como será apresentado no Capítulo 2. Este óleo não pode ser empregado para alimentação humana e sua utilização como fonte de combustível não compete com a indústria alimentícia. Outra contribuição deste trabalho, e talvez mais importante, foi o desenvolvimento dos equipamentos para a pesquisa com a rota de síntese supercrítica de biodiesel em uma ampla faixa de variabilidade. Esses equipamentos foram o conteúdo do trabalho premiado no tema Tecnologia

¹ Os alcóxidos são considerados catalisadores de segunda geração. Ao serem comparados com os hidróxidos (primeira geração de catalisadores para síntese de biodiesel) os alcóxidos possuem a vantagem de diminuir a formação de água no meio e, dessa maneira, contribuir para o aumento do rendimento da reação.

de Energia pela categoria doutorado, na 4ª Edição do Prêmio Petrobrás de Tecnologia e encontram-se em processo de registro de patente junto ao INPI.

Este trabalho foi parcialmente desenvolvido na Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, dentro do PDEE da Capes, por um período de doze meses.

Estrutura da tese

Após essa introdução, uma revisão da literatura sobre os principais assuntos tratados é apresentada no Capítulo 2 e no Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos empregados nos experimentos. Informações adicionais sobre os experimentos realizados e a discussão dos resultados obtidos foram divididos por assunto nos Capítulos 4, 5, 6 e 7. O Capítulo 8 é dedicado às conclusões finais e sugere alguns estudos para desenvolvimento futuro. As referências bibliográficas são listadas no Capítulo 9 e, finalmente, algumas informações complementares foram dispostas em três anexos para enriquecimento do texto.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

O principal objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão da literatura sobre os principais assuntos abordados neste trabalho: diesel; óleos vegetais como combustíveis para motores diesel; biodiesel e a transesterificação de óleos vegetais; fluidos supercríticos; transesterificação de óleos vegetais em alcoóis supercríticos.

2.1) DIESEL

O diesel de petróleo é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos obtida com a destilação do óleo cru, na faixa de temperatura entre 250 °C e 370 °C. Esses hidrocarbonetos incluem parafinas, naftênicos², olefinas e aromáticos, com o número de carbono nas cadeias variando de 12 a 18 (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Atualmente, o diesel derivado de petróleo desempenha um papel importante na economia industrial do Brasil. Ele é utilizado no abastecimento de caminhões pesados, dos ônibus para transporte urbano, de locomotivas, de geradores de eletricidade, dos equipamentos agrícolas, dos equipamentos de mineração do subsolo, etc. Em 2006, o Brasil tornou-se auto-suficiente em petróleo, embora, por razões de natureza econômica e de política interna, a Petrobras continue com a importação e exportação de certo volume desse recurso primário. De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2008, em 2007 o país produziu 101,755 milhões, importou 24,12 milhões e exportou 24,454 milhões de m³ de petróleo. Considerando variação no estoque, perdas e ajustes no balanço igual a 363.000 m³, o consumo total foi de 101,058 milhões de m³. Com relação ao diesel, a produção foi de 39,516 milhões, a importação foi de 5,099 milhões, a exportação de 1,804 milhões e o consumo total foi de 42,784 milhões de m³. No caso do diesel, também, o fechamento do balanço considera uma diferença de 27.000 m³, devido a variações no estoque, perdas e ajustes. Os dados referentes à gasolina são: produção de 22,204 milhões,

² Hidrocarbonetos naftênicos é o nome dado aos cicloalcanos pela indústria de petróleo.

importação de 0,01 milhões, exportação de 3,706 milhões, consumo total de 18,627 milhões e variação no estoque, perdas e ajustes de 119.000 m³ (MME, 2008).

Do ponto de vista da preservação global do meio ambiente e da preocupação com o suprimento de longo prazo de combustíveis derivados do petróleo, é lógico que as pesquisas e o desenvolvimento de novos combustíveis que possam substituir aqueles de origem fóssil sejam levados adiante, com uma ênfase especial nos aspectos de produtividade e qualidade desses novos produtos.

2.2) ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL PARA MOTORES DIESEL

Para Srivastava e Prasad (2000) os combustíveis alternativos para o óleo diesel precisam ser técnica e ambientalmente aceitáveis, economicamente competitivos e facilmente obtíveis para serem disponibilizados no mercado. No que diz respeito às considerações ambientais, diferentemente dos combustíveis baseados em hidrocarbonetos, o conteúdo de enxofre dos óleos vegetais é próximo de zero e, portanto, os danos causados pelo enxofre quase não existem. Além disso, as emissões líquidas de CO₂ decorrentes da combustão de óleos vegetais são inferiores às emissões da combustão de produtos fósseis, devido à captura do gás da atmosfera, durante o período de crescimento das plantas oleaginosas, contribuindo para redução do efeito estufa e, conseqüentemente, para a diminuição do aquecimento global.

O uso de óleos vegetais, tais como os óleos de palma, soja, girassol, amendoim e oliva, como um combustível alternativo para emprego em motores diesel remonta ao princípio do século XX. Nos dias de hoje, devido ao rápido declínio das reservas de óleo cru, o uso de óleos vegetais como combustíveis para motores diesel tem sido promovido em diversos países. As espécies oleaginosas investigadas em cada país são função das suas condições climáticas e de solo. Por exemplo, os EUA têm preferência pelo emprego do óleo de soja, enquanto a Europa prioriza a utilização dos óleos de canola e girassol. A palma é a principal oleaginosa no sudeste asiático e o amendoim, nas Filipinas (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). No Brasil, as possibilidades de exploração comercial de oleaginosas, para fins combustíveis, são várias: mamona, soja, girassol, dendê, milho, nabo forrageiro, pinhão manso, macaúba, dentre outras.

De acordo com Alves (2003), das 50 plantas que mais produzem óleo, 40 são cultivadas em solo brasileiro. Dentre elas destacam-se a palma e o coco-da-baía, cujas produtividades de

óleo são de aproximadamente 7.500 e 5.000 kg/ha.ano, respectivamente. O nabo forrageiro e o girassol rendem 900 kg de óleo e a soja produz cerca de 370 kg de óleo. No entanto, os dados de produtividade de óleo/ha de algumas espécies oleaginosas apresentados por Teixeira (2005a) diferem, em maior ou menor proporção, das informações de Alves (2003). Segundo Teixeira (2005a) a soja produz, aproximadamente, 600 kg de óleo; o algodão, 250 kg; o girassol, 700 kg; o dendê, 3.700 kg; o nabo forrageiro, 400 kg; a macaúba (considerada dendê mineiro) de 1.500 a 5.000 kg de óleo e o indaiá, 1.700 kg. As diferenças entre os autores se devem aos seguintes fatores: a produtividade agrícola e o teor de óleos nas sementes e frutos das plantas oleaginosas variam com as condições do solo e do clima de cada região e os processos de extração apresentam diferenças de rendimento proporcionando variações nas quantidades de óleo recuperado do processo.

2.2.1) Composição dos óleos vegetais

De acordo com Srivastava e Prasad (2000), os óleos vegetais são constituídos principalmente de Triglicerídeos – TG (cerca de 90% a 98%) e quantidades menores de Monoglicerídeos – MG e Diglicerídeos – DG, Ácidos Graxos Livres – AGL (geralmente de 1% a 5%), fosfolipídios, fosfatídeos, carotenos, tocoferóis, compostos de enxofre e traços de água. Os Ácidos graxos – AG comumente encontrados nos óleos vegetais são o palmítico, o esteárico, o oléico, o linoléico e linolênico.

Os TG são ésteres formados por três AG e glicerol. Eles contêm quantidades apreciáveis de oxigênio em sua estrutura, apresentam cadeias com número de carbono variável e número variável de ligações duplas entre carbonos, como no exemplo da Figura 2.1.

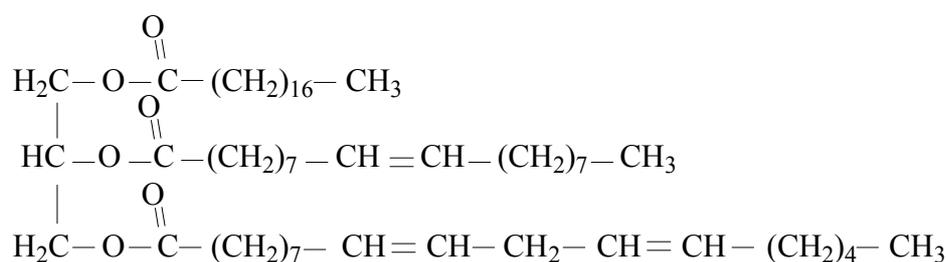


Figura 2.1: Exemplo de molécula de TG

As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam, respectivamente, as estruturas químicas dos AG comuns e a composição de alguns óleos vegetais nos AG que são precursores das moléculas dos ésteres que compõem os TG, consoante com Srivastava e Prasad (2000).

Tabela 2.1: Dados sobre as moléculas de AG mais comuns

AG	Nome sistemático	C : n° de ligações duplas	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	TG (g/mol)
Butírico	Ácido butanóico	4:0	C ₄ H ₈ O ₂	88,1	302,4
Capróico	Ácido hexanóico	6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,2	386,5
Caprílico	Ácido octanóico	8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,21	470,68
Cáprico	Ácido decanóico	10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,26	554,84
Láurico	Ácido dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32	639,00
Mirístico	Ácido tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,37	723,16
Palmítico	Ácido hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	807,32
Palmitoléico	Ácido 9(Z)-hexadecenóico	16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254,41	801,27
Esteárico	Ácido octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	891,48
Oléico	Ácido 9(Z)-octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	885,43
Ricínoléico	ácido 9(Z),12(hidróxi)-octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	298,46	933,43
Linoléico	Ácido 9(Z),12(Z)-octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,45	879,38
Linolênico	Ácido 9(Z),12(Z),15(Z)- octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,43	873,34
Araquídico	Ácido eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,53	975,64
Gadoléico	Ácido 11(Z)-eicosenóico	20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,51	969,59
	Ácido 11(Z),14(Z)-eicosadienóico	20:2	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308,50	963,54
Behênico	Ácido dosocanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,58	1059,80
Erúcico	Ácido 13(Z)-docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,57	1053,75
	Ácido 13(Z),16(Z)-docosadienóico	22:2	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	336,55	1047,70
Lignocérico	Ácido tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,64	1143,96
Nervônico	Ácido 15(Z)-tetracosenóico	24:1	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	366,62	1137,91

Fontes: ANVISA (1999); Srivastava e Prasad (2000); Ferrari e colaboradores (2005) e Radmann e Costa (2008).

Tabela 2.2: Composição de alguns óleos vegetais em % dos AG na formação das moléculas de TG

AG	Algodão		Amendoim		Arroz	Babaçu Amêndoa		Canola		Cártamo	Coco	Dendê Amêndoa	Gergelim	
6:0											0,4 - 0,6			
8:0						2,6 - 7,3	6,8				5 - 10	2,7		
10:0						1,2 - 7,6	6,3				4,5 - 8	7		
12:0	< 0,1		< 0,4			40 - 55	41				43 - 51	46,9	< 0,1	
14:0	0,4 - 2,0		< 0,6		0,4 - 1,0	11 - 27	16,2	< 0,2			16 - 21	14,1	< 0,5	
16:0	17 - 31	28,7	6 - 16	11,4	12 - 18	5,2 - 11	9,4	2,5 - 6,5	3,9	7,3	7,5 - 10	8,8	7 - 12	13,1
16:1	0,5 - 2,0		< 0,1		0,2 - 0,4			< 0,6					< 0,5	
18:0	1 - 4	0,9	1,3 - 6,5	2,4	1 - 3	1,8 - 7,4	3,4	0,8 - 3,0	2,1	1,9	2 - 4	1,3	3,5 - 6	3,9
18:1	13 - 44	13,0	35 - 72	48,3	40 - 50	9 - 20	14,2	53 - 70	63,4	13,6	5 - 10	18,5	35 - 50	52,8
18:2	33 - 59	57,4	13 - 45	32	29 - 42	1,4 - 6,6	2,5	15 - 30	20,4	77,2	1 - 2,5	0,7	35 - 50	30,2
18:3	0,1 - 2,1		< 0,3	0,9	< 1			5 - 13	9,5				< 1,0	
20:0	< 0,7		1 - 3	1,0				0,1 - 1,2	0,4				< 1,0	
20:1	< 0,5		0,5 - 2,1		< 1			0,1 - 4,3	0,2				< 0,5	
20:2														
22:0	< 0,5		1 - 5	2,0				< 0,6			< 0,5		< 0,5	
22:1	< 0,5		< 0,3					< 2,0						
22:2														
24:0	< 0,5		0,5 - 3,0	1,0				< 0,2						
24:1								< 0,2						

Adaptado de MIC (1985); ANVISA (1999); Srivastava e Prasad (2000); Demirbas (2003); Ferrari e colaboradores (2005); Domingos (2008).

Continuação

AG	Girassol		Linhaça	Macaúba		Mamona	Milho		Nabo forrageiro ^b			Oliva	Palma	Pinhão-Manso	Soja
				Polpa	Amêndoa										
6:0															
8:0					6,2										
10:0	< 0,4				5,3										
12:0					43,6								< 0,4		< 0,1
14:0	< 0,5				8,5							0,05	0,5 - 2		< 0,5
16:0	3 - 10	6,4	5,1	18,7	5,3	1,1	9 - 14	11,8	8,3	5,7	7,0	7,5 - 20	35 - 47	14,3-15,5	7 - 14
16:1	< 1,0	0,1	0,3	4,0			< 0,5					0,3 - 3,5	< 0,6	0-1,3	< 0,5
18:0	1 - 10	2,9	2,5	2,8	2,4	3,1	0,5 - 4	2,0	2,7	2,2	3,6	0,5 - 5	3,5 - 6,5	5,1-5,4	1,4 - 5,5
18:1	14 - 35	17,7	18,9	53,4	25,5	4,9	24 - 42	24,8	35,4	34,5	27,9	55 - 83	36 - 47	41,1-44,2	19 - 30
18:1 ^a						89,6									
18:2	55 - 75	72,9	18,1	17,7	3,3	1,3	34 - 62	61,3	19,1	17,8	7,6	3,5 - 21	6,5 - 15	34,9-38,1	44 - 62
18:3	< 0,3		55,1	1,5			< 2		13,2	12,5	4,6	0,9	< 0,5	0-0,2	4 - 11
20:0	< 1,5						< 1		0,8	1,0	2,2	0,6	< 1		< 1
20:1	< 0,5						< 0,5		7,9	10,0	11,2	0,4			< 1
20:2															
22:0	< 1,0						< 0,5					0,2			< 0,5
22:1	< 0,5								11,9	16,4	33,3				
22:2															
24:0	< 0,5						< 0,5				0,6	0,2			
24:1	< 0,5										2,0				

Adaptado de MIC (1985); ANVISA (1999); Srivastava e Prasad (2000); Demirbas (2003); Ferrari e colaboradores (2005); Domingos (2008). ^a Ácido ricinoléico.

Ele difere do óleo porque possui uma hidroxila no carbono 12 da cadeia; ^b Os dados da primeira coluna são de Ferrari e colaboradores (2005) e os da segunda são de Domingos e colaboradores (2008) e os da terceira coluna foram determinados neste trabalho.

2.2.2) Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais

A massa molar dos óleos vegetais varia de 600 g/mol a 900 g/mol, cujo valor supera a massa molar do diesel em três vezes ou mais. Essa elevada massa molar é responsável pela alta viscosidade cinemática, que pode variar entre 30 e 40 mm²/s a 38 °C. O ponto de fulgor dos óleos vegetais é bastante alto (acima de 200 °C) e isso os torna seguros para transporte e armazenamento. O poder calorífico superior PCS ou o valor negativo da entalpia de combustão está entre 39 MJ/kg e 40 MJ/kg, um pouco inferior do diesel (em torno de 45 MJ/kg). Essa diferença de aproximadamente 10% menos, no poder calorífico dos óleos vegetais, é devido à presença de oxigênio quimicamente ligado à estrutura molecular dos TG. O número de cetano³ varia de 32 a 40 (para o diesel os valores são entre 40 e 45) e o índice de iodo pode variar de 0 a 200, dependendo no grau de insaturação. O ponto de névoa e o ponto de entupimento do filtro a frio são superiores àqueles apresentados pelo diesel.

A Tabela 2.3 sintetiza as propriedades físico-químicas de alguns óleos vegetais. Ao se observar os dados da Tabela 2.3, três valores se destacam entre os demais dos grupos a que pertencem: a viscosidade cinemática do óleo de mamona (285 mm²/s); os pontos de névoa do óleo de palma (31 °C) e o ponto de entupimento de filtro a frio do ONF (20 °C). As diferenças entre esses valores e os respectivos de cada grupo são função de algumas diferenças observadas nessas moléculas, em relação às demais. No caso da mamona, por exemplo, a presença de um grupo hidroxila no meio da cadeia longa de um dos AG que compõem a molécula do TG é responsável por essa mudança acentuada na viscosidade do óleo da mamona, em função das ligações de hidrogênio que se formam. No óleo de palma, o motivo do ponto de névoa elevado é o percentual elevado do ácido graxo saturado palmítico (16:0, saturado, ver continuação da Tabela 2.2, página 9) nas moléculas do TG, aumentando as interações de van der Waals entre elas. Por último, o destaque do elevado ponto de entupimento de filtro a frio do ONF, também, tem sua origem na composição das moléculas desse óleo. De acordo com a continuação da Tabela 2.2 (página 9), o ONF é o único com percentuais elevados de AG com cadeias muito longas de carbono, tais como o ácido gadoléico (20:1) e o ácido erúico (22:1), fazendo com que as forças de van der Waals entre as moléculas dos TG sejam maiores do que em outros TG com cadeias menores de carbono.

³ É uma medida da qualidade de ignição do diesel. O índice de cetano se aproxima do número de cetano e é determinado com base na temperatura de destilação das frações de 10, 50 e 90% do volume e na gravidade específica.

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas de alguns óleos vegetais

Óleos vegetais	Viscosidade cinemática		Número de cetano	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Ponto de névoa (°C)	Ponto de entupimento do filtro a frio (°C)	Ponto de fulgor (°C)	Densidade		Resíduo de carbono (% m/m)	Cinzas (% m/m)	Enxofre (% m/m)
	37,8 °C	40 °C						Temp. não informada	25 °C			
	(mm ² /s)							(kg/L)				
Algodão	33,5		41,8	39,5	1,7	-15,0	234	0,9148		0,24	0,010	0,01
Amendoim	39,6		41,8	39,8	12,8	-6,7	271	0,9026		0,24	0,005	0,01
Babaçu	36,5		38,0 ^a	37,5	20,0 ^a		150 ^a		0,9153		0,03	
Cártamo	31,3		41,3	39,5	18,3	-6,7	260	0,9144		0,25	0,006	0,01
Canola	37,0		37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115		0,30	0,054	0,01
Dendê	(amêndoa)			36,8					0,9184			
	(polpa)	43		39,6					0,9118		0,01	
Gergelim	35,5		40,2	39,3	-3,9	-9,4	260	0,9133		0,25	< 0,010	0,01
Girassol	33,9		33,9	39,6	7,2	-15,0	274	0,9161		0,27	< 0,010	0,01
Linhaça	27,2		34,6	39,3	1,7	-15,0	241	0,9236		0,22	< 0,010	0,01
Macaúba	(amêndoa)			35,7					0,9176		< 0,01	
	(polpa)	46,4		39,2					0,9256		0,01	
Mamona	285,0 ^b		42,3	37,4					0,9578	0,21	0,01	0,01
Milho	34,9		37,6	39,5	-1,1	-40,0	277	0,9095		0,24	0,010	0,01
Nabo forrageiro ^c		41				20		0,9117 ^d		0,48		
Palma	39,6		42,0		31,0		267	0,9180				
Pequi	(amêndoa)			39,3					0,8840 ^e		< 0,01	
	(polpa)	47,0		39,1					0,9102		< 0,01	
Pinhão-Manso	31,5			39,1				0,9069			< 0,1	
Soja	32,6		37,9	39,6	-3,9	-12,2	254	0,9138		0,27	< 0,010	0,01

Adaptado de MIC (1985); Srivastava e Prasad (2000); Ferrari e colaboradores (2005) e resultados da tese.

^a Esses valores do óleo de babaçu foram obtidos de Srivastava e Prasad (2000), enquanto os demais foram retirados de MIC (1985).

^b Valor retirado de MIC (1985); ^c Resultados da tese; ^d Densidade a 20 °C; ^e Densidade a 49 °C.

2.2.3) O ONF

O nabo forrageiro, *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes, é uma planta da família das Crucíferas (flores compostas por quatro pétalas de unha comprida e dispostas em cruz) muito utilizada para adubação verde de inverno (durante o período da entressafra de outras culturas), na prática de rotação de cultivos e como alimentação animal. As aplicações como adubo verde se devem ao seu crescimento rápido, sua elevada capacidade de reciclar nutrientes como fósforo e nitrogênio, e o custo de produção baixo (ADUBAÇÃO, 1996; KOCHHANN e colaboradores, 2003; TEIXEIRA, 2005a e BODIESELBR, 2007).

Trata-se de uma planta muito vigorosa, que cobre cerca de 70% do solo em 60 dias, desenvolvendo-se razoavelmente em solos fracos e com problemas de acidez. Seu sistema radicular é pivotante, atingindo mais de 2 metros de profundidade e o florescimento ocorre 80 dias após o plantio, atingindo a plenitude do desenvolvimento em 120 dias. Esse longo período de floração torna o nabo forrageiro útil, também, à criação de abelhas, servindo para a produção de mel de boa qualidade. A altura da planta varia de 1,00 m a 1,80 m e, devido ao rápido crescimento, compete com as ervas daninhas desde o início do seu desenvolvimento, contribuindo para a economia de herbicidas ou para redução das capinas. Até o momento não se sabe da ocorrência de pragas ou de doenças que mereçam controle e sua grande produção de massa vegetal contribui para a técnica do plantio direto.

De acordo com Rios (2008), recentemente, algumas indústrias de etanol do estado de São Paulo demonstraram interesse pelo uso do nabo forrageiro na renovação dos seus canaviais, devido às propriedades da planta mencionadas acima.

As sementes possuem um teor de óleo elevado que pode ser extraído de forma eficiente por simples prensagem a frio. Isso, somado ao custo de produção baixo e ao fato de que o óleo não pode ser utilizado para alimentação humana, faz com que o nabo forrageiro seja apontado, por alguns pesquisadores e empresários, como matéria-prima interessante para a produção de biodiesel (FERRARI e colaboradores, 2005; UBERLÂNDIA, 2005; BODIESELBR, 2007; DOMINGOS e colaboradores 2008; VALLE e colaboradores, 2008a, b; VALLE e colaboradores, 2009a, b). De acordo com Rios (2008), a produção de sementes e o conteúdo de óleo nelas são, respectivamente, aproximadamente 1200 kg/ha e 40% (m/m). No entanto, Teixeira (2005a) cita que de 1200 kg de sementes de nabo forrageiro se podem extrair cerca de 336 litros de óleo e isso corresponde a apenas 28% (m/m) da massa das sementes.

Pelo fato de seu interesse como matéria-prima para a indústria de biodiesel ser mais recente, o vasto trabalho realizado pelo CETEC sobre as plantas oleaginosas de Minas Gerais (MIC, 1985) não incluiu o NF e, durante o I Congresso sobre Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, realizado na Universidade Federal de Lavras – UFLA, em julho/2004, nenhum trabalho foi dedicado a essa planta. Isso estimulou a escolha do nabo forrageiro como matéria-prima para realização deste trabalho.

O primeiro estudo empregando o ONF na síntese de biodiesel foi apresentado em congresso, sob a autoria de Ferrari, d'Arce e Ribeiro (2005). Posteriormente, os resultados de uma dissertação de mestrado foram divulgados, primeiro em congresso (DOMINGOS e colaboradores, 2006) e dois anos após, em uma publicação de periódico (DOMINGOS e colaboradores, 2008). Os resultados do presente trabalho ampliam as informações sobre as propriedades físico-químicas do ONF e sobre o seu emprego na síntese de biodiesel tanto pela rota catalítica como pela rota supercrítica, sem o emprego de catalisadores (VALLE e colaboradores, 2008a e 2008b; VALLE e colaboradores, 2009a e 2009b).

2.2.4) Desempenho dos óleos vegetais em motores diesel

Os problemas decorrentes da substituição do diesel por óleos vegetais são principalmente associados a sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e o grau de insaturação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Isso dá origem a problemas operacionais tais como a formação de incrustações e depósitos de carbono nos motores (KNOTHE e colaboradores, 2006).

De acordo com Srivastava e Prasad (2000), tem-se observado que o emprego de óleos vegetais em motores diesel convencionais conduzem a uma série de problemas que estão relacionados com o tipo e a qualidade do óleo e com as condições climáticas locais. A injeção, a atomização ou micro aspensão e as características de combustão dos óleos vegetais são significativamente diferentes das do diesel. Sua alta viscosidade interfere no processo de injeção e conduz a uma atomização deficiente na câmara de combustão. A mistura com o ar é ineficiente e isso faz com que sua combustão seja incompleta. O ponto de fulgor elevado é atribuído a sua baixa volatilidade e isso contribui para uma maior formação de depósitos no cilindro, para a carbonização dos bicos injetores, para a aderência dos anéis e para a diluição e degradação do óleo lubrificante. A combinação da alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais causa uma falha na detonação e um atraso da ignição, dificultando a partida a frio do motor. A polimerização térmica e oxidativa dos óleos vegetais promovem a deposição de um filme nos injetores, dificultando a passagem do combustível e prejudicando a combustão. Em operações prolongadas, a utilização de óleos vegetais desenvolve a formação de resinas, a formação de

coque nos injetores e a aderência dos anéis. A Alemanha, Malásia e USA desenvolveram motores modificados que apresentam um bom desempenho quando alimentados com óleos vegetais, independentemente de sua composição e qualidade, mas antes de empregá-los em motores convencionais a óleo diesel, os óleos vegetais precisam ser mais ou menos modificados, em função do tipo de óleo e do uso que será feito dele.

2.3) BIODIESEL E A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, mencionada na Resolução ANP Nº 7 de 19 de março de 2008, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o biodiesel é definido como um combustível para motores a combustão interna, com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A Resolução ANP Nº7 define biodiesel B100 como *combustível composto de alquil ésteres de AG de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais*, conforme especificação contida em Regulamento Técnico integrante da Resolução (ANP, 2008).

Devido aos problemas associados ao uso direto dos óleos vegetais em motores diesel, um considerável esforço tem sido feito no sentido de desenvolver produtos derivados seus, cujas características se aproximem das do óleo diesel.

Segundo Srivastava e Prasad (2000) e Knothe e colaboradores (2006), os processos empregados para modificação dessas propriedades indesejáveis dos óleos vegetais, quando usados como combustíveis, são quatro: misturas binárias com óleo diesel ou diluição; microemulsificação ou mistura cosolvente; pirólise e transesterificação. Para os autores, somente a transesterificação leva a produtos comumente chamados biodiesel.

Os produtos da diluição (que pode ser com diesel, álcool ou algum solvente apropriado) e da formação de microemulsão (dispersão isotrópica, clara ou translúcida e termodinamicamente estável, que pode ser obtida a partir de mistura óleo vegetal, éster e um cosolvente, por exemplo) apresentam problemas com o uso prolongado nos motores diesel (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). A pirólise, além de exigir temperaturas superiores a 550 °C, produz hidrocarbonetos de cadeias curtas em maior quantidade, assemelhando-se mais à gasolina do que ao diesel.

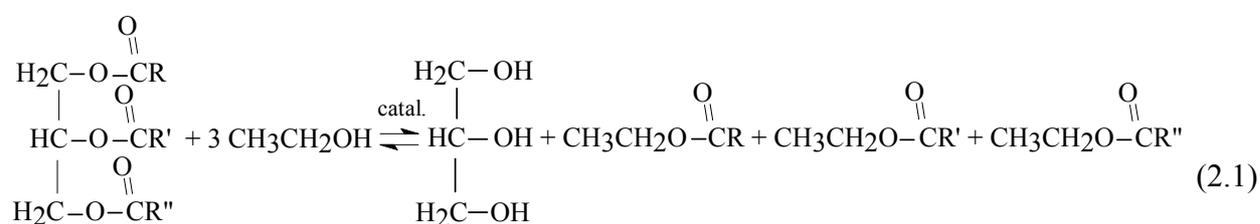
Por essas razões, o processo mais amplamente empregado, comercialmente, em todo o mundo é o da transesterificação dos óleos vegetais, utilizando um álcool de cadeia curta de carbono, principalmente o metanol. No Brasil, quando a rota de síntese utilizando etanol for

consolidada, a preferência tenderá a ser pela sua utilização, por causa da grande disponibilidade no mercado nacional e seu caráter renovável.

2.3.1) A transesterificação de óleos vegetais

A transesterificação é uma importante classe de reações orgânicas, por meio da qual um éster é transformado em outro, com a troca entre dois grupamentos alcóxidos. Se um dos reagentes for álcool, o processo de transesterificação também poderá ser chamado de alcoólise (SCHUCHARDT e colaboradores, 1988).

Em condições amenas de temperatura e pressão, a transesterificação exige a presença de um catalisador, que pode ser tanto de natureza ácida como básica. A Equação (2.1) mostra a reação global de transesterificação utilizando etanol.

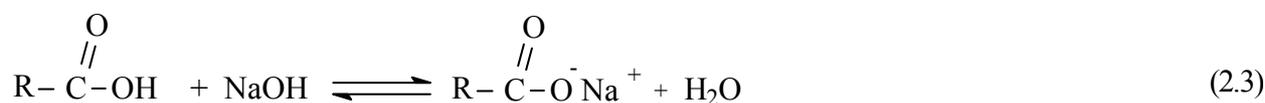


De acordo com Knothe e colaboradores (2006), a catálise homogênea com catalisadores alcalinos, tais como hidróxidos de sódio e de potássio ou os alcóxidos correspondentes, apresentam velocidades de reações superiores àquelas decorrentes do uso de catalisadores ácidos.

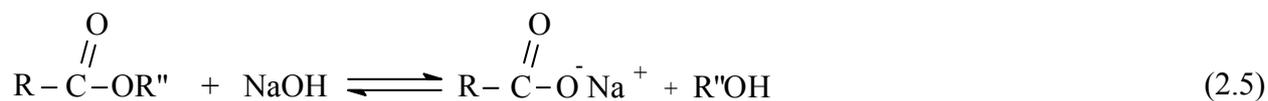
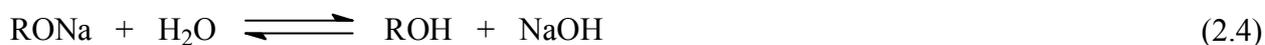
Segundo Teixeira (2005b), a maioria das empresas utiliza NaOH e KOH como catalisadores nas reações de transesterificação, mas o potássio tem a vantagem de poder ser reutilizado em processo de compostagem ou introduzido em biodigestores com nutriente para auxiliar na produção de biogás. Outras empresas utilizam alcoolatos (alcóxidos) visando a melhores condições de processo e rendimentos superiores, mas o custo superior dos alcóxidos precisa ser considerado na escolha do catalisador. Catalisadores heterogêneos também são utilizados comercialmente, mas, da mesma forma que os alcoolatos, os custos são superiores aos hidróxidos. A catálise heterogênea tem sido indicada, principalmente, na transesterificação via catálise ácida.

De acordo com Knothe e colaboradores (2006), para se maximizar a reação de transesterificação, o álcool utilizado deve ser livre de umidade e o conteúdo de AGL do óleo vegetal não deve ultrapassar a 0,5%. A ausência de umidade no meio reagente é importante, porque ela pode proporcionar a hidrólise ácida de ésteres alquílicos e TG e aumentar a

quantidade de AGL, de acordo com a Equação (2.2), com a subsequente formação de sabão, conforme Equação (2.3).



Em Teixeira (2005b), vê-se que outras reações envolvendo a água concorrem para o aumento da formação de sabões, por meio da hidrólise alcalina de ésteres, diminuindo o rendimento final da reação. Essas reações são representadas nas Equações (2.4) e (2.5), a seguir:



Consoante com Knothe e colaboradores (2006), a transesterificação atinge 99% de rendimento em quatro horas, se a temperatura da reação for de 32 °C e o catalisador utilizado for o NaOH ou o NaOMe. Em temperaturas acima de 60 °C e razões molares álcool/óleo pelo menos igual a 6:1, as reações podem se completar em 1 hora, produzindo ésteres metílicos, etílicos ou butílicos a partir de óleos vegetais refinados. Os óleos brutos também podem ser transesterificados, porém os rendimentos das reações poderão ser inferiores, devido à presença de gomas e materiais de outra natureza química, presentes em quantidades variáveis nos óleos vegetais. Os alcóxidos de sódio ou potássio podem ser preparados por meio da reação direta desses metais com o álcool ou por eletrólise de sais com a subsequente reação com álcool. Seu emprego como catalisadores apresenta a vantagem sobre os hidróxidos porque diminuem a quantidade de água no meio reagente.

As Figuras 2.2 e 2.3 apresentam os mecanismos da reação catalisa por ácido e por base, respectivamente.

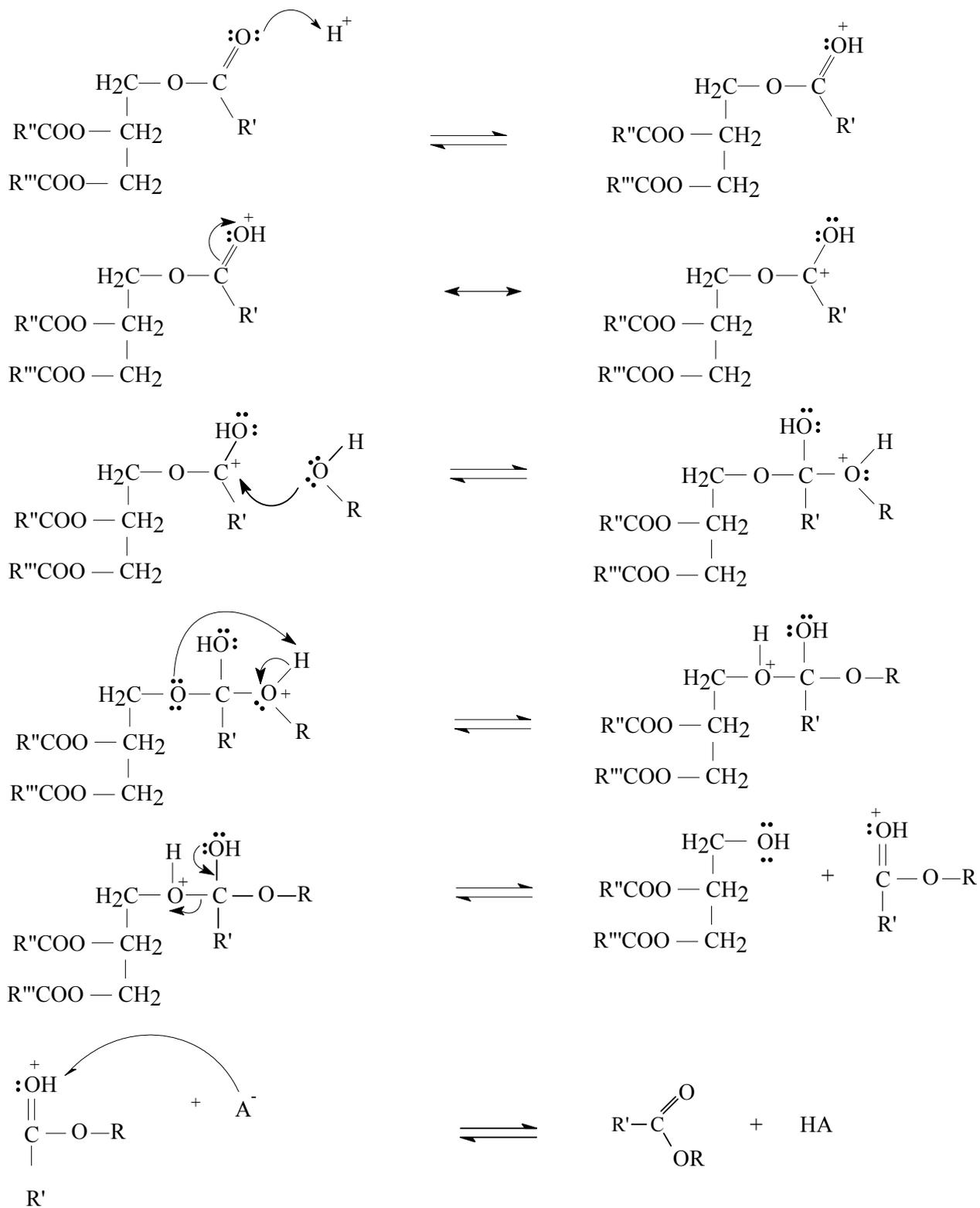


Figura 2.2: Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido

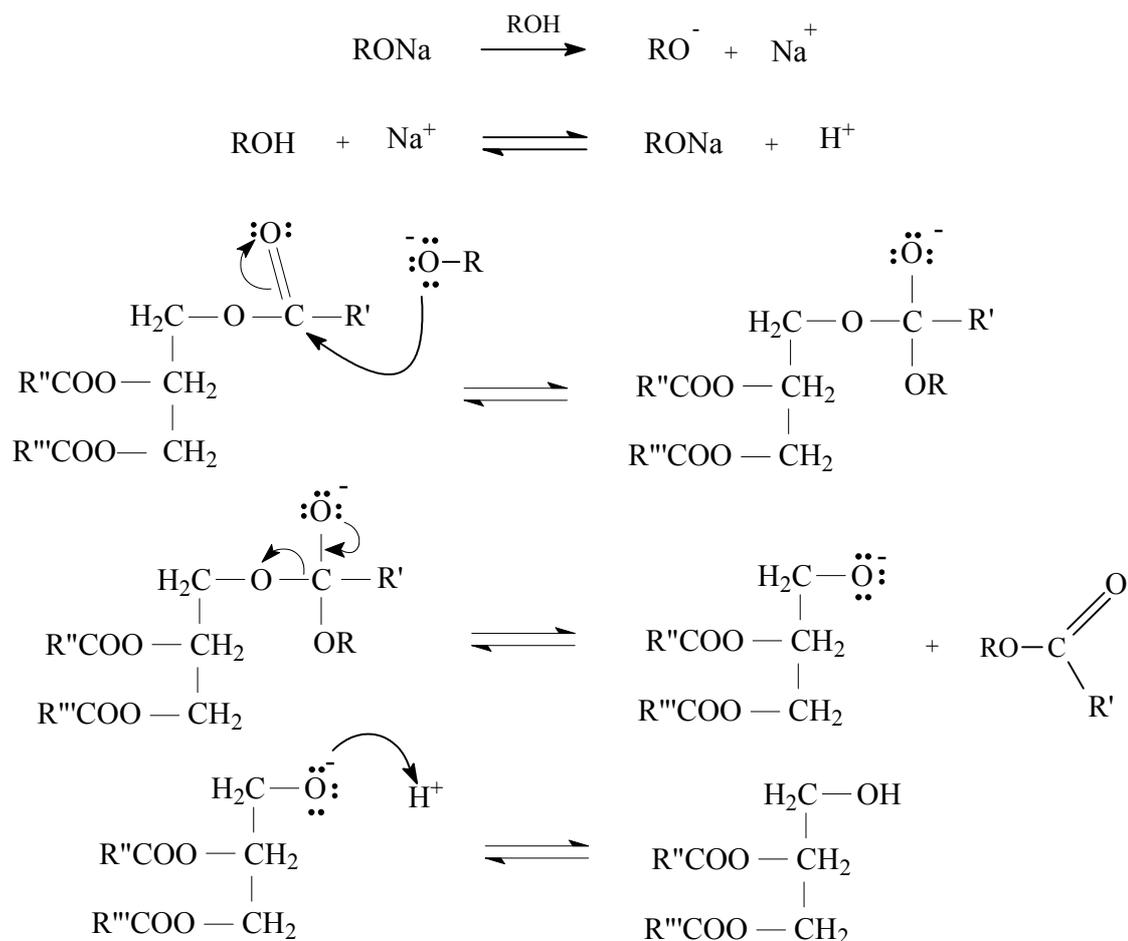


Figura 2.3: Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base

A Figura (2.4) apresenta um diagrama esquemático do processo de produção de biodiesel catalisado por base, em que a matéria-prima contenha baixo teor de AGL, incluindo grande parte dos óleos vegetais e até mesmo alguns óleos de fritura de boa qualidade (GERPEN, 2005).

Segundo Gerpen (2005) e Knothe e colaboradores (2006), nesse processo o álcool, o óleo e o catalisador são combinados em um reator e agitados durante 1 hora à temperatura de 60 °C. Plantas de pequeno porte geralmente utilizam reatores em batelada, mas indústrias com maiores capacidades utilizam processos de fluxo contínuo, em Reatores Contínuos de Leito Agitado – RCLA (reatores tubulares). Algumas vezes a reação é dividida em duas etapas, em que cerca de 80% do álcool e do catalisador são adicionados ao óleo, no primeiro estágio, no RCLA. Antes de seguir para a segunda etapa da reação (em um segundo RCLA), a glicerina é separada dos produtos do primeiro estágio e os 20% restantes do álcool e catalisador são adicionados ao sistema. Esta divisão da reação assegura uma reação completa e tem o potencial de empregar menos álcool que os processos em uma única etapa.

Seguindo a reação, o glicerol é separado dos ésteres. Devido à baixa solubilidade do glicerol em ésteres, a separação ocorre com rapidez e pode ser conseguida por decantação em decantadores ou com o auxílio de uma centrífuga. No entanto, a separação da glicerina pode tornar-se mais difícil quando o excedente álcool junto dos produtos da reação for elevado. Isso ocorre, principalmente, no caso do etanol, devido a sua maior solubilidade nos ésteres que constituem o biodiesel. No entanto, este excedente de álcool não é removido do meio para se evitar a reversão da reação de transesterificação. Outra forma de ajudar a separação do glicerol é adicionar água ao meio, depois de terminada a reação.

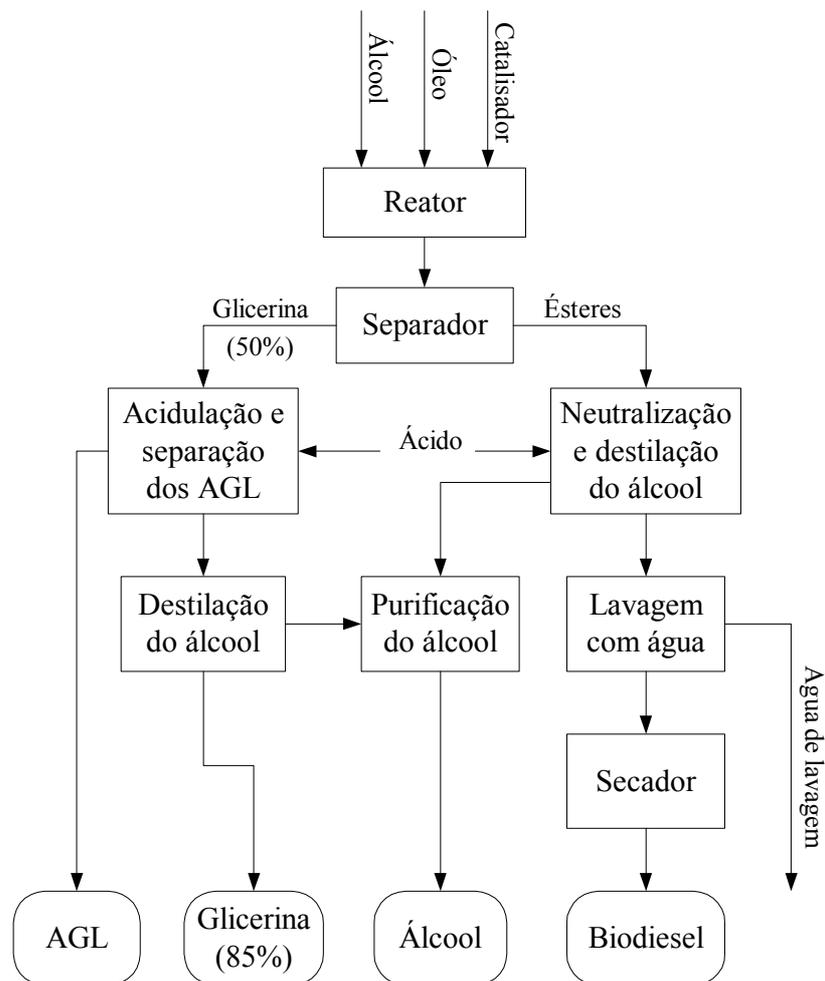
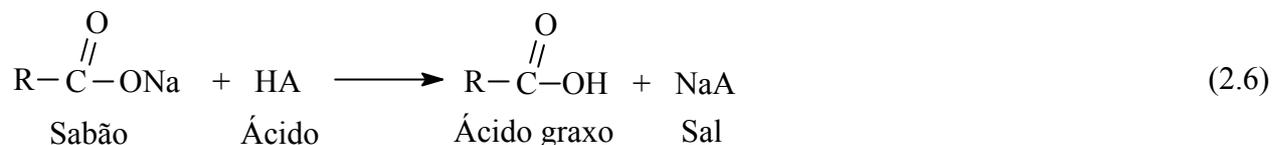


Figura 2.4: Esquema da produção de biodiesel catalisado por base (adaptado de Gerpen, 2005)

Depois de separados do glicerol, os ésteres passam por uma neutralização com ácido e destilação do álcool, antes de serem lavados com água. O ácido é adicionado ao biodiesel para neutralizar os resíduos do catalisador e desfazer os sabões que se formaram na reação e

permaneceram na fase de ésteres. Os sabões reagem com ácido dando origem aos AGL e sais solúveis em água, conforme mostra a Equação (2.6):



A etapa de lavagem com água tem a finalidade de remover do produto final os resíduos de catalisador e de sabões, os sais que se formaram com a adição do ácido, e as partes remanescentes de álcool e de glicerina livre. A neutralização antes da lavagem reduz a quantidade de água utilizada e minimiza a tendência à formação de emulsões, em decorrência da adição de água ao biodiesel. Finalmente, a secagem final do combustível pode ser conseguida por meio de destilação sob pressão reduzida.

Após separação dos ésteres, a solução decantada geralmente contém apenas 50% de glicerol, sendo o restante constituído do excedente de álcool, a maior parte do catalisador e dos sabões formados durante a reação. Por isso o valor de mercado é baixo para esse subproduto com o agravante de ser considerado tóxico e perigoso, se o álcool utilizado tiver sido o metanol. O refino do glicerol é constituído de uma primeira etapa em que se adiciona ácido, com a finalidade de transformar os sabões em AGL. Como os AGL são pouco solúveis em glicerol, eles tenderão a permanecer em uma fase superior sobre o glicerol e isso possibilita que sejam recuperados e reciclados. Uma forma de utilização dos AGL é submetê-los a uma reação de esterificação catalisada por ácido. Dependendo da composição química da solução contendo o glicerol, alguns sais poderão precipitar-se e serem recuperados. Por isso, uma opção para o processo, frequentemente considerada, é a utilização de hidróxido de potássio como catalisador e a adição de ácido fosfórico na etapa de neutralização, de forma que o produto formado seja o fosfato de potássio, que pode ser utilizado como fertilizante. A etapa conclusiva do tratamento do glicerol se dá com a destilação, sob pressão reduzida, do álcool presente na solução. Com isso, o glicerol alcança uma pureza de aproximadamente 85% e pode ser vendido para uma unidade de refino (KOTHE e colaboradores, 2006).

O álcool excedente do processo tem a tendência de absorver a água que possa ter sido formada durante as reações. Se o álcool utilizado tiver sido metanol, a separação da água poderá ser alcançada com uma torre de destilação, mas no caso do etanol ou do *iso*-propanol, a formação de azeótropo com a água poderá necessitar o uso de uma peneira molecular para que a separação possa ser conseguida.

2.3.2) Especificação da ANP para o biodiesel comercializável no Brasil e propriedades físico-químicas do biodiesel obtido de diversas matérias-primas

A especificação para o biodiesel B100, de acordo com a Resolução nº 7 da ANP, de 19/03/2008 e as propriedades físico-químicas de biodiesel obtido com a transesterificação de óleos vegetais constam nas Tabelas AI.1 e AI.2, respectivamente, no Anexo I.

2.4) FLUIDOS SUPERCRÍTICOS – FSC

Segundo Taylor (1996), o primeiro registro de observação da ocorrência da fase supercrítica de uma substância foi feito por Baron Cagniard de la Tour, em 1822. Ele notou, visualmente, que o limite separador das fases líquido-gás desaparecia, ao aquecer uma substância acima de determinada temperatura, dentro de um container fechado de vidro. A partir desses experimentos aconteceram as primeiras descobertas da existência de um ponto chamado crítico, o qual é característico de cada substância.

De acordo com Espinosa (2001), foi Thomas Andrews quem, em 1869, realizou um estudo sistemático do equilíbrio do dióxido de carbono. Andrews demonstrou que a zona de equilíbrio entre as fases líquido-vapor diminuía com o aumento da pressão, até um ponto de máximo, que ele definiu como ponto crítico.

Na Figura 2.5 tem-se a representação gráfica de todos os estados de equilíbrio possíveis para uma substância pura, na qual o ponto crítico é representado pela letra C. As coordenadas que o definem são chamadas de Temperatura Crítica – T_c , Pressão Crítica – P_c e Volume Específico Crítico – V_c .

A T_c é definida como a mais alta temperatura na qual um gás pode ser convertido em líquido com o aumento da pressão e a P_c é a mais alta pressão em que um líquido pode ser convertido em gás, por meio do aumento da temperatura.

Os fluidos que se encontram em estados caracterizados pela temperatura e pressão acima dos valores críticos são denominados FSC. Acima do seu ponto crítico, uma substância pura não apresenta equilíbrio do tipo líquido-vapor e o sistema apresenta uma condição homogênea de fases.

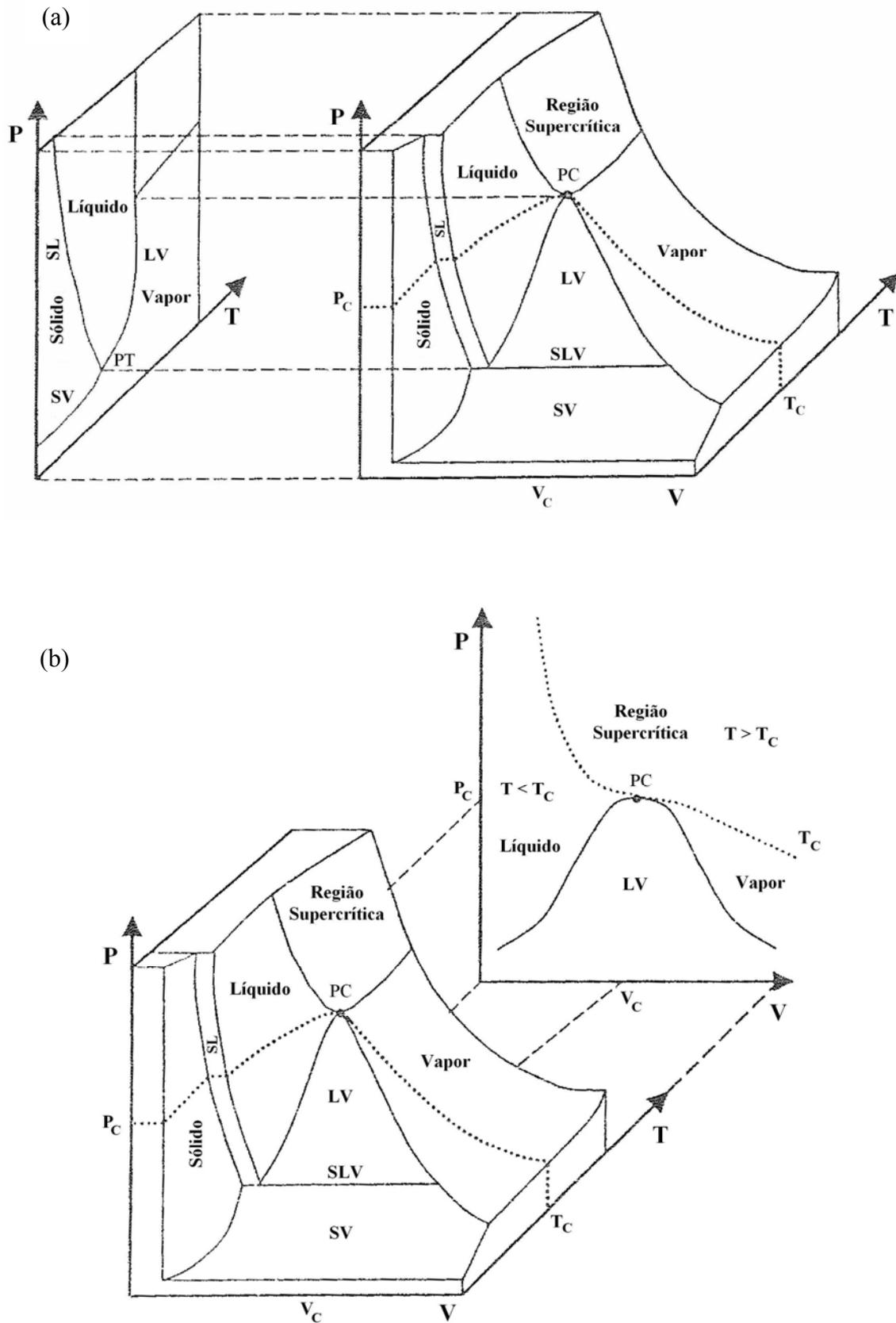


Figura 2.5: Equilíbrio de fases para uma substância pura: a) Projeção no plano $P \times T$; b) Projeção no plano $P \times V$ (adaptado de Rovetto, 2004)

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam, respectivamente, as propriedades críticas de algumas substâncias e as propriedades físicas de líquidos, gases e fluidos supercríticos.

Tabela 2.4: Propriedades críticas de algumas substâncias puras

Composto	Massa molar (g/mol)	T _c (K)	T _c (°C)	P _c (MPa)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	Densidade crítica (g/cm ³)
Água	18,01	647,2	374,1	21,76	217,6	55,9	0,32
Amônia	*17,03	*406,0	*132,8	11,28	*112,8		
CO ₂	44,01	304,2	31,0	7,29	72,9	94,0	0,48
Etanol	46,07	516,2	243,0	6,38	63,8	167,0	0,28
Metanol	32,04	512,6	239,4	8,1	81,0		
Propano	44,1	370,0	96,8	4,24	42,4	200,4	0,22
1-Propanol	60,10	536,6	263,5	5,17	51,7		
2-Propanol	60,10	508,2	235,1	4,76	47,6		

Adaptado de Espinosa (2001) e Taylor (1996).

* Valores retirados da Tabela A-1, p. 803, de Moran e Shapiro (1999).

Tabela 2.5: Propriedades físicas de líquidos, gases e FSC

Estado da substância	Densidade (g/mL)	Viscosidade (g/cm.s)	Difusividade (cm ² /s)
Gás (1 bar)	$6,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-3}$	0,1 - 0,4
FSC (T _c , P _c)	0,2 - 0,5	$1,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-4}$
Líquido (T _{amb})	0,6 - 1,6	$2,0 \times 10^{-3} - 3,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-5}$

Fonte: Taylor (1996)

Na Tabela 2.5, percebe-se que as propriedades físicas dos FSC situam-se entre as propriedades correspondentes dos líquidos e gases.

De acordo com Espinosa (2001), os FSC possuem tensão superficial desprezível que, somada a um coeficiente de difusão dez vezes maior e uma viscosidade cem vezes menor do que os líquidos, faz com que eles tenham grande penetração em matrizes sólidas e que as velocidades de transferência do soluto para o fluido supercrítico sejam elevadas. Essas características definem o poder de solvatação do FSC. No entanto, o poder de solvatação não é favorecido quando o estado termodinâmico do fluido é definido pela pressão crítica e uma temperatura bem acima do valor crítico, resultando em uma densidade muito inferior à densidade crítica. Por essa razão, a definição dada por Darr e Poliakoff (1999), citados por Espinosa (2001), parece mais apropriada:

“Um fluido supercrítico é qualquer substância cuja temperatura e pressão são superiores aos seus valores críticos e cuja densidade é aproximada ou superior à sua densidade crítica.”

A Figura 2.6 mostra a variação da densidade reduzida do CO₂ com a pressão reduzida, na proximidade do ponto crítico, mas, pelo fato das escalas utilizarem valores reduzidos, o gráfico pode ser utilizado para análise de outros solventes puros, também.

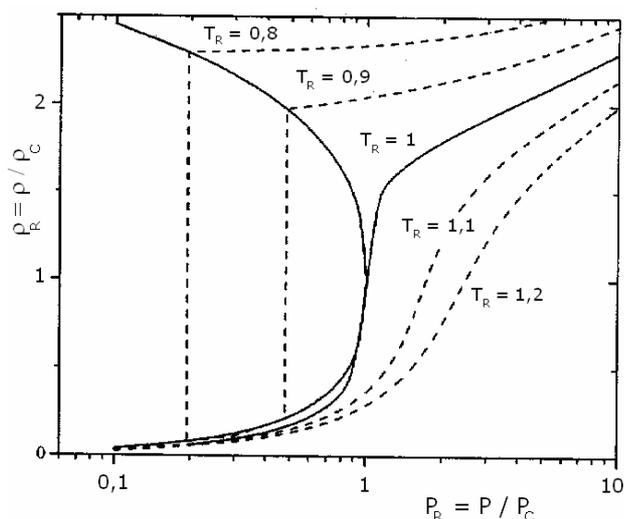


Figura 2.6: Variação da densidade reduzida do CO₂ com a pressão reduzida, em regiões próximas ao ponto crítico (adaptado de Espinosa, 2001)

De acordo com a Figura 2.6, em baixas pressões na região supercrítica a densidade da substância decresce drasticamente com o aumento da temperatura, enquanto que, em altas pressões, o aumento da temperatura tem um efeito muito menor sobre a densidade. Percebe-se também, que para valores de temperatura próximos da temperatura crítica, pequenas alterações na pressão proporcionam grandes variações na densidade do fluido, resultando em grandes variações no poder de solvatação do fluido supercrítico.

Em Taylor (1996), lê-se que, em uma primeira aproximação, é a densidade e não a pressão do fluido supercrítico que é proporcional ao seu poder de solvatação. Ali, também, aponta-se a seguinte tendência encontrada, após muitas medidas de solubilidade realizadas em sistemas variando desde as condições ambientais até a pressão de 1.000 bar e temperatura de 100 °C:

- O poder de solvatação de um FSC aumenta com a densidade, para uma dada temperatura;
- O poder de solvatação de um FSC aumenta com a temperatura, para uma dada densidade.

2.4.1) Algumas aplicações dos FSC

O estudo das diversas possibilidades de aplicações dos fluidos supercríticos foge ao escopo deste trabalho, mas em Espinosa (2001), Rovetto (2004) e Subramaniam (1986) são encontradas várias referências bibliográficas que tratam do assunto.

Segundo Espinosa (2001), a tecnologia supercrítica surgiu na Alemanha, com a primeira aplicação em grande escala na indústria alimentícia, para descafeinificação de grãos de café e folhas de chá, extração de resinas de lúpulo. Posteriormente, vieram aplicações em menor escala para extração de aromas, corantes e aplicações na indústria farmacêutica e cosmética. De acordo com este autor, atualmente existem plantas semelhantes nos Estados Unidos, França e Itália; outros países como China, Coreia, Índia, Espanha e Inglaterra também utilizam a tecnologia supercrítica em diferentes aplicações.

Entre as várias aplicações possíveis da tecnologia supercrítica podem ser citadas: a separação do álcool de soluções aquosas, utilizando CO₂ e propano como fluidos supercríticos; a destruição de resíduos perigosos em unidades de oxidação com água supercrítica; a obtenção de partículas entre 50 nanômetros e 50 micrômetros para fins farmacêuticos e a utilização de fluidos supercríticos como meio de reação (Espinosa, 2001).

De acordo com Subramaniam (1986), o uso de solventes supercríticos em processos de separação química foi de grande interesse para a pesquisa, na década de 70. A utilização de um FSC como meio de reação consiste em um ramo da tecnologia supercrítica muito atraente, no qual o solvente supercrítico pode tanto participar ativamente da reação, quanto apenas promover a solubilização dos componentes do sistema: reagentes, catalisadores e produtos, levando todos a uma condição de fase homogênea. Para Subramaniam, a utilização de um FSC como meio de reação apresenta as seguintes vantagens: pode incrementar a seletividade da reação proporcionando rendimentos elevados; solubiliza reagentes e catalisador em uma fase fluida única de maneira que a reação ocorra de forma homogênea; melhora ou facilita muito o processo de separação dos diversos componentes do sistema após a reação, quando se explora o comportamento de fases da mistura, próximo à sua temperatura crítica. Os fluidos supercríticos possuem a propriedade única (válida, principalmente, para estados com temperaturas próximas à temperatura crítica do sistema) de ter sua densidade (ver Figura 2.6) e sua viscosidade amplamente modificadas, com pequenas variações na pressão ou temperatura do sistema, proporcionando ajustes no poder de solvatação do solvente.

2.4.2) Equilíbrio de fases

Segundo Subramaniam (1986), para se tirar proveito dessa propriedade dos fluidos supercríticos é necessário conhecer o comportamento de fases exibido pela mistura de componentes a alta pressão. O estudo do equilíbrio de fases de misturas em altas pressões e temperaturas elevadas é um assunto extenso e envolve certa complexidade. De acordo com Rovetto (2004), essa complexidade aumenta ainda mais nos sistemas reativos, pois tanto o ponto crítico da mistura de componentes, como o equilíbrio entre as fases que poderão estar presentes são funções da composição desse sistema, que varia com o avanço da reação. Nos reatores em batelada, essas condições variam com o tempo de reação e nos reatores contínuos, essa variação ocorre com a posição dentro do reator. Embora o estudo aprofundado do equilíbrio entre fases não faça parte deste estudo, a seguir serão dadas algumas noções preliminares como forma de introdução ao tema.

Para se entender o impacto do comportamento de fases sobre a reação em meio supercrítico, em geral se lança mão de diagramas esquemáticos de equilíbrio pressão em função da temperatura para sistemas binários, porque eles são mais facilmente compreensíveis e cujos equilíbrios são comuns em sistemas com maior número de componentes. Esses diagramas esquemáticos para sistemas binários estão disponíveis na literatura e foram apresentados e discutidos com certo aprofundamento em Subramaniam (1986), Espinosa (2001) e Rovetto (2004). Aqui serão apresentados dois dos seis tipos de equilíbrio possíveis para sistemas binários: o equilíbrio do Tipo I, representando aqueles sistemas em que os dois componentes são solúveis em qualquer proporção e o equilíbrio do Tipo II, em que os dois componentes são imiscíveis à temperatura ambiente, mas que se solubilizam acima de determinada temperatura, abaixo da temperatura crítica do componente mais volátil. O entendimento desses dois primeiros tipos de diagramas ajudará na identificação das fases observadas durante a síntese supercrítica de biodiesel, temas dos Capítulos 6 e 7 desse trabalho.

De acordo com Espinosa (2001), uma maneira simples de se construir tais diagramas é obter dados experimentais de equilíbrio a diferentes temperaturas, dispô-los em um gráfico de pressão em função da composição e depois transferir cada par pressão-temperatura para um diagrama P versus T. A Figura 2.7 apresenta gráficos do tipo P versus X_B (pressão versus composição), em diferentes temperaturas, com a forma do equilíbrio de uma mistura de dois componentes miscíveis, e a Figura 2.8 ilustra o aspecto final do diagrama P versus T.

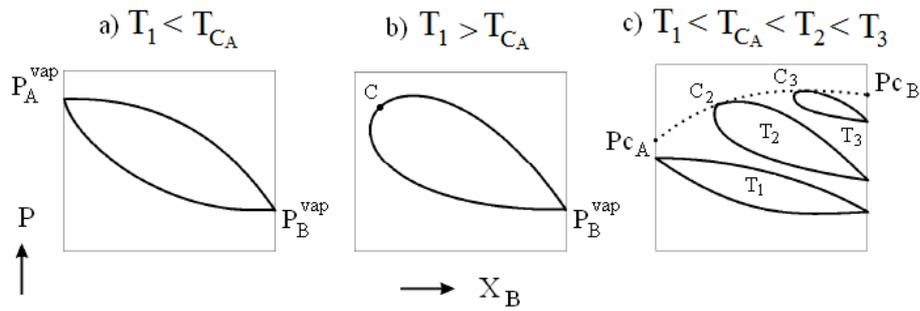


Figura 2.7: Equilíbrio líquido-vapor entre duas substâncias miscíveis a diferentes temperaturas em um diagrama $P \times X$: a) Mistura binária em temperatura inferior à temperatura crítica do componente mais volátil; b) Mistura binária em uma temperatura acima da temperatura crítica do componente mais volátil e inferior à temperatura do outro componente; c) Evolução com a temperatura, do equilíbrio de um sistema binário: $T_1 < \text{Temperatura crítica do componente mais volátil}$, $T_1 < T_2 < T_3$ (adaptado de Espinosa, 2001)

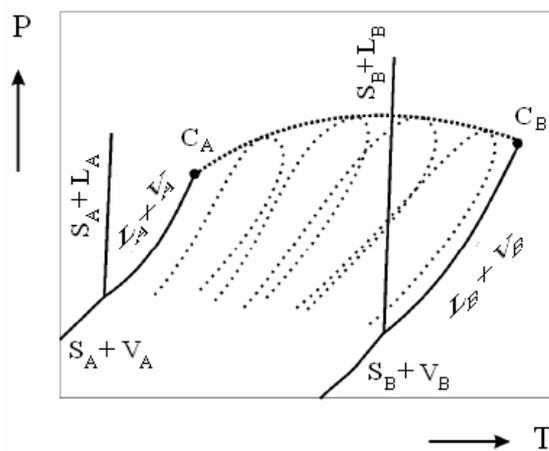


Figura 2.8: Aspecto do equilíbrio líquido-vapor para uma mistura de duas substâncias miscíveis com diferentes composições em um diagrama $P \times T$, em que: S_A , L_A e V_A correspondem às fases sólida, líquida e vapor do componente mais volátil da mistura binária e S_B , L_B e V_B são as mesmas fases do outro componente (adaptado de Espinosa, 2001)

A Figura 2.7a mostra que, em temperaturas subcríticas, as curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho interceptam-se em seus extremos, nas pressões de vapor das substâncias puras em cada temperatura estudada. Quando a temperatura se eleva acima da temperatura crítica do componente mais volátil da mistura binária, a curva deixa de tocar o eixo que representa essa substância pura, porque o equilíbrio líquido-vapor deixa de existir para esse componente. As curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho agora passam a se interceptar no ponto crítico da mistura, assinalado por C, na Figura 2.7b. No entanto, como esse ponto crítico da mistura não se encontra, necessariamente, no ponto mais alto da curva de equilíbrio líquido-vapor, uma mistura

de substâncias miscíveis pode apresentar equilíbrio líquido-vapor, mesmo em estados definidos por temperaturas e pressões acima dos seus valores críticos, diferente do que acontece com uma substância pura. Na Figura 2.7c, vê-se como o ponto crítico da mistura se aproxima dos valores críticos do componente puro menos volátil, à medida que a temperatura do sistema aumenta. No diagrama P versus T da Figura 2.8, entre as linhas de equilíbrio líquido-vapor para os componentes puros (miscíveis em qualquer proporção) que formam uma mistura binária, estão as linhas pontilhadas com os pontos de bolha e com os pontos de orvalho que limitam a região da existência do equilíbrio líquido-vapor para diferentes composições dessa mistura. Também se vê, na Figura 2.8, a linha pontilhada denominada *locus* crítico, que une os pontos críticos das duas substâncias puras, passando pelos pontos críticos das misturas representadas no gráfico.

De acordo com a Regra de Fases de Gibbs (Equação 2.7), apenas uma propriedade intensiva pode ser alterada para que o equilíbrio entre duas fases de uma substância pura seja mantido. Isso é ilustrado na Figura 2.8, em que os equilíbrios entre duas fases de uma substância pura são representados pelas linhas cheias. Em uma mistura bifásica, o número de propriedades intensivas que podem variar (mantendo o equilíbrio entre duas fases) aumenta de uma unidade e, a possibilidade de ocorrência do equilíbrio líquido-vapor é ampliada para as áreas limitadas pelas linhas pontilhadas representativas dos pontos de bolha e dos pontos de orvalho, em cada mistura de composição diferente.

$$F = C - \pi + 2 - \phi \quad (2.7)$$

Em que:

C = número de componentes na mistura;

π = número de fases em equilíbrio;

ϕ = restrições adicionais sobre o sistema (como azeotropia, ponto crítico, etc);

F = o número de propriedades intensivas (temperatura, pressão e, em casos de misturas, a fração molar dos componentes) que podem variar, assegurando a existência de π fases em equilíbrio.

Diagrama do Tipo I

A Figura 2.9 mostra o equilíbrio representado no diagrama do Tipo I. Esse é o mais simples dos diagramas de equilíbrio para misturas binárias e tem a mesma forma mostrada na Figura 2.8, pois ele representa o equilíbrio entre duas substâncias que são miscíveis em qualquer proporção.

Segundo Espinosa (2001), o *locus* crítico geralmente possui a forma côncava, como no caso do equilíbrio propano-n-hexano. Essa concavidade tende a se tornar mais pronunciada à

medida que o n-hexano é substituído por alcanos de maior massa molar, podendo chegar à condição de descontinuidade, como mostram os diagramas de outros tipos que não serão apresentados aqui. No entanto, em misturas de substâncias com propriedades críticas muito semelhantes, como no caso do tolueno-benzeno, esse *locus* chega a ser quase linear. Outra mudança no aspecto desse diagrama ocorre quando um dos componentes tem natureza polar, como na mistura etano-cloreto de hidrogênio ou propano-sulfeto de hidrogênio, ou quando os sistemas formam azeótropos, como no binário CO₂-etano, nos quais o *locus* crítico se torna convexo.

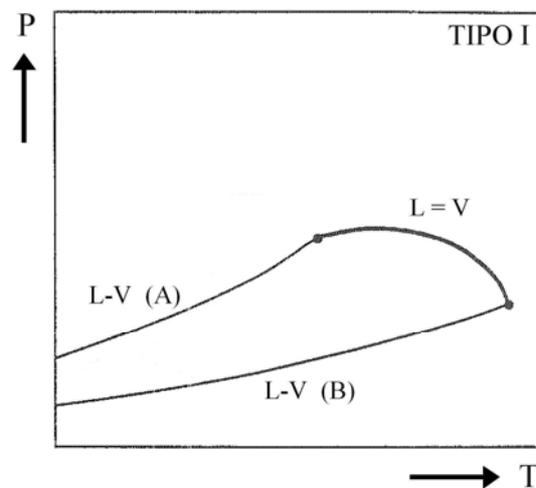


Figura 2.9: Diagrama do Tipo I para uma mistura bifásica entre substâncias miscíveis (fonte: Scott e van Koynenburg, 1970)

Diagrama do Tipo II

O diagrama do Tipo II é mostrado na Figura 2.10. Ele também apresenta continuidade do *locus* crítico líquido-vapor, mas difere do diagrama do Tipo I por apresentar imiscibilidade entre as fases líquidas das duas substâncias, em temperaturas inferiores à temperatura crítica do componente mais volátil na mistura.

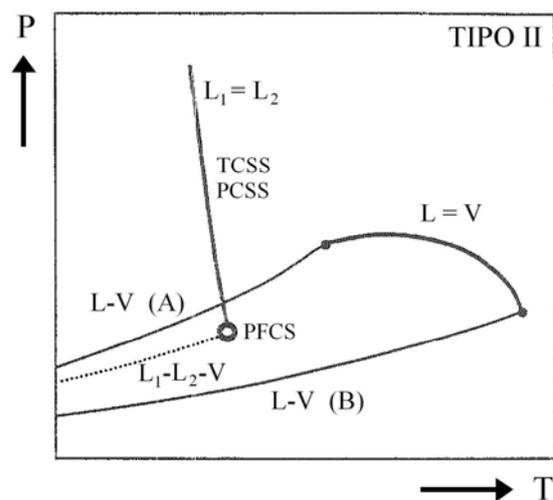


Figura 2.10: Diagrama do Tipo II para uma mistura bifásica entre substâncias que apresentam imiscibilidade em temperaturas abaixo da temperatura crítica do componente mais volátil

Neste diagrama, a linha L_1-L_2-V representa a coexistência de duas fases líquidas com diferentes composições, em equilíbrio com uma fase vapor. Essa coexistência das fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor encerra-se no Ponto Final Crítico Superior – PFCS, ao interceptar o *locus* crítico de solução, na qual a mistura apresenta duas fases líquidas de igual composição. Nesse caso, esse *locus* crítico de solução corresponde tanto à linha de Temperatura Crítica Superior de Solução – TCSS, quanto à linha de Pressão Crítica Superior de Solução – PCSS. A existência de uma temperatura crítica superior de solução ou de uma pressão crítica superior de solução significa que a solubilidade dos dois líquidos, inicialmente com composições diferentes, aumenta com a temperatura (a pressão constante) ou com a pressão (a temperatura constante) até um determinado limite, em que essas duas fases líquidas se tornam idênticas e passam a ter a mesma composição. Por essa razão é que se deu o nome de *locus* crítico de solução ao conjunto de pares de valores (P, T) que compõe a linha representada no gráfico.

Em sistemas como esse representado na Figura 2.10, é possível se alcançar completa miscibilidade das fases líquidas, a pressões muito altas, mesmo quando a temperatura for inferior à do PFCS. Segundo Espinosa (2001), a mistura de CO_2 -n-octano é um exemplo de sistema que apresenta esse tipo de comportamento de fases.

2.5) TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS EM ALCOÓIS SUPERCRÍTICOS

De acordo com Kusdiana e Saka (2004), os principais métodos utilizados para produção de biodiesel utilizam um catalisador alcalino em reatores do tipo batelada. Nesse processo, as etapas

de purificação dos produtos finais (biodiesel e glicerina) exigem a recuperação do catalisador e a remoção dos produtos de saponificação que são gerados no meio. O problema se agrava ainda mais, quando uma quantidade maior do catalisador for necessária para neutralizar os AGL presentes no óleo vegetal, devido à maior quantidade de produtos de saponificação, tornando o processo mais longo e menos eficiente. Outra limitação do processo de transesterificação catalisada por base é sua intolerância a teores de água no meio reagente. O efeito negativo da água no meio reagente é maior do que o efeito negativo da presença de AGL, pois a água consome o catalisador, diminuindo sua eficiência.

Para ilustrar as influências da água e dos AGL na síntese de biodiesel, a Figura 2.11 mostra os gráficos apresentados por Bala (2005) e reproduzidos em Demirbas (2006).

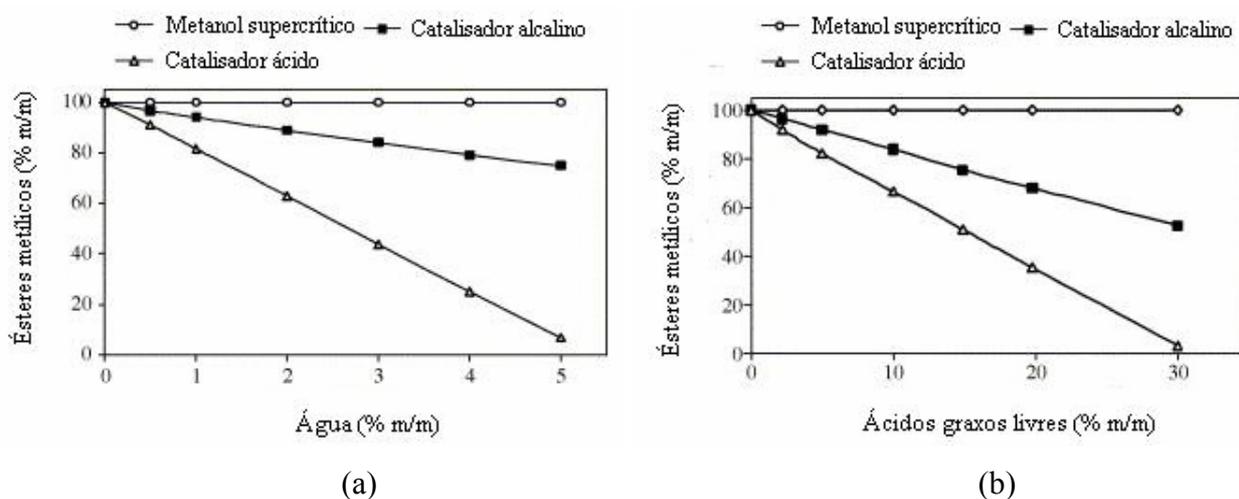


Figura 2.11: (a) Efeito da presença de água e (b) Efeito da presença de AGL na síntese de biodiesel por três métodos diferentes segundo Bala (2005)

De acordo com a Figura 2.11a, a presença de apenas 5% de água no meio pode diminuir o rendimento da síntese catalisada em meio alcalino em mais de 20% e praticamente inviabilizar a transesterificação por catálise ácida. No entanto, a síntese em meio supercrítico e sem o emprego de catalisadores parece não ser afetada negativamente pela presença da água. A Figura 2.11b mostra que à medida que o teor de AGL no óleo vegetal aumenta, os rendimentos dos processos catalisados diminuem, sendo o efeito mais negativo na catálise ácida. Nesse caso, também, a presença dos AGL parece não afetar, negativamente, o rendimento da síntese supercrítica de biodiesel.

Para Madras e colaboradores (2004), a transesterificação por via catalítica é intensiva em energia e possui custo de produção elevado, por causa das várias etapas que constituem o processo global.

Em condições de temperatura e pressão elevadas, a reação de transesterificação pode prescindir o uso de catalisadores. No caso especial em que os valores excedem as propriedades críticas do álcool utilizado, diz-se que a reação ocorre em condições do solvente supercrítico. Mas se os valores superarem as propriedades críticas da mistura de componentes, então a reação ocorrerá em condições supercríticas do sistema. Nessas condições, o rendimento e a velocidade da reação são elevados e as etapas de purificação dos produtos (biodiesel e glicerina) são simplificadas, consistindo-se, basicamente, da remoção do excedente de álcool utilizado e separação dos produtos por decantação.

Para Hegel e colaboradores (2007), a motivação para realizar a síntese de biodiesel em temperaturas e pressões elevadas é conseguir uma completa miscibilidade entre o óleo e o álcool utilizado como reagente. E, para os autores, essa completa miscibilidade dos reagentes ocorre mesmo abaixo da temperatura crítica do álcool, que é o componente mais volátil da mistura. Portanto, para estudar essa rota de síntese, diferentes condições de operação têm sido propostas (DIASAKOU e colaboradores, 1998; SAKA e KUSDIANA, 2001; DEMIRBAS, 2002; MADRAS e colaboradores, 2004; CAO e colaboradores, 2005, HEGEL e colaboradores, 2007). No entanto, os melhores rendimentos parecem ocorrer em condições de temperatura e pressão capazes, não somente de solubilizar as fases líquidas dos reagentes, mas de proporcionar a miscibilidade de todos os componentes em uma fase homogênea, situada dentro da região supercrítica da mistura, ou próxima dela.

A síntese de biodiesel em condições supercríticas tem duas outras vantagens com relação ao processo clássico de transesterificação por via catalítica. Saka e Kusdiana (2001) mostram que os AGL presentes nos óleos vegetais esterificam-se, em presença do álcool supercrítico, e Kusdiana e Saka (2004) concluem que a presença de água no meio reagente favorece a formação de ésteres alquílicos, além de facilitar a separação dos produtos da reação, uma vez que a glicerina é mais solúvel em água do que no álcool. Essas duas características fazem com que essa rota de síntese seja tolerante à variação da qualidade dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel. Saka e Kusdiana (2001) assumiram que a reação de transesterificação em presença de álcool supercrítico ocorria segundo o mesmo mecanismo da reação envolvendo álcool líquido (em que é necessária a presença de um catalisador), mas posteriormente Kusdiana e Saka (2004) propuseram um mecanismo para a transesterificação supercrítica, considerando que a molécula

do álcool ataca diretamente o átomo de carbono da carbonila dos TG, DG e MG, como resultado da pressão elevada do sistema e baseado no mecanismo da hidrólise do acetato de etila proposto por Krammer e Vogel (2000). A representação do mecanismo proposto por Kusdiana e Saka (2004) foi adaptada de acordo com a Figura 2.12.

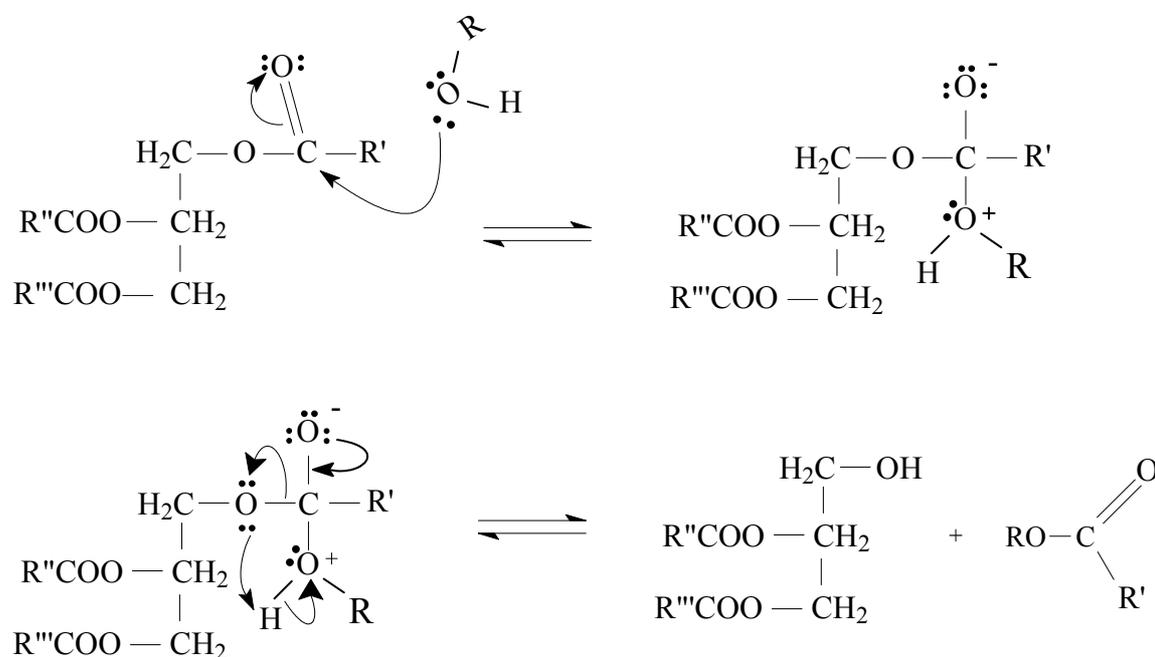


Figura 2.12: Mecanismo proposto para a síntese supercrítica de biodiesel (adaptado de Kusdiana e Saka, 2004)

Com relação ao custo de produção por essa rota, os resultados das simulações realizadas por Kasteren e Nisworo (2006) são muito promissores. Após um trabalho minucioso, os autores propuseram custos competitivos para venda do biodiesel de óleo residual de fritura em metanol supercrítico, variando de US\$ 0,17 a US\$ 0,52 o litro, para a produção anual de 125.000 toneladas a 8.000 toneladas, respectivamente, nos EUA (os valores calculados para os países baixos variaram de US\$ 0,35 a US\$ 0,71). O estudo realizado pelos autores ainda têm a vantagem dos ganhos ambientais que não foram contabilizados.

Essas questões fazem crescer o interesse em pesquisas com métodos capazes de produzir um biodiesel de forma eficiente, sem a necessidade de uso de catalisadores.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os equipamentos, materiais e métodos empregados na realização dos experimentos e está dividido nos seguintes tópicos: equipamentos utilizados nas sínteses de biodiesel; obtenção e caracterização do ONF; síntese de biodiesel do ONF por via catalítica; síntese de biodiesel do ONF pela rota supercrítica; síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja refinado utilizando etanol hidratado.

3.1) EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DE BIODIESEL

Este item descreve os dois sistemas montados para realizar as sínteses de biodiesel pelas rotas: clássica (catalisada por base) e supercrítica (sem o emprego de catalisadores). Um único circuito eletro-eletrônico alimenta e controla a temperatura em ambos os sistemas. O projeto, a montagem, os testes de estanqueidade e os estudos de desempenho dos equipamentos e do controlador de temperatura constituíram-se em uma etapa essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1.1) Equipamento utilizado na síntese clássica de biodiesel

Utilizou-se um reator Kettle de vidro e com capacidade de 1 litro, porém a tampa original de vidro foi substituída por outra de teflon, fabricada para esse fim. A agitação do meio reagente foi proporcionada por agitador mecânico (adaptado com uma haste em aço inoxidável e uma hélice de teflon) da marca Fisatom, modelo 713T, com 70 W de potência. O aquecimento foi proporcionado por manta Fisatom, modelo 52M, com potência de 240 W. Para controle da temperatura e do tempo das reações, o reator Kettle foi equipado com uma termoresistência do tipo *PT100* e um controlador CONTEMP CTM45. Para diminuir as vibrações mecânicas proporcionadas pelo agitador, o conjunto foi fixado a uma estrutura de cantoneiras de aço e base de madeira com pés de borracha. A Figura 3.1 mostra a vista lateral e a vista frontal da montagem.



Figura 3.1: Vistas lateral e frontal da montagem utilizada para síntese de biodiesel por via catalítica

3.1.2) Equipamentos utilizados na síntese supercrítica de biodiesel

Para viabilizar as sínteses de biodiesel em condições severas de temperatura e pressão foi necessário projetar e construir equipamentos que resistissem a tais condições. Esse sistema possui duas versões de reator: uma com volume variável e outro com volume fixo.

3.1.2.1) Reator com volume variável e Gerador Manual de Pressão – GMP

O reator com volume variável (variação do volume durante a reação) foi inspirado em uma montagem (basicamente, constituída de uma célula para medições de equilíbrio e de GMP) utilizada para levantamento de dados de equilíbrio na Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI, ligada à Universidad Nacional del Sur – UNS, Bahía Blanca, Argentina.

O custo elevado dos GMP (disponíveis no mercado para importação) e sua pequena capacidade volumétrica levaram-nos a desenhar e dimensionar um equipamento com maior capacidade e que proporcionasse resistência mecânica suficientemente elevada. Dois recursos adicionais foram incorporados ao projeto do GMP: uma abertura vertical superior, por meio de um tubo soldado e extremidade em rosca, para facilitar o seu preenchimento com o fluido de trabalho e a instalação de um manômetro. Na parte posterior foi adaptado um paquímetro em aço inox, para permitir a leitura do avanço do êmbolo responsável pelo deslocamento do fluido de

trabalho. Esse paquímetro fica protegido por um tubo de acrílico transparente que gira livremente em torno do seu eixo.

O reator foi desenhado e dimensionado para proporcionar uma operação fácil e segura, em condições de pressão igual a aproximadamente 700 bar e temperatura de 427 °C (em temperaturas inferiores, a pressão pode chegar a valores ainda maiores). Sua forma cilíndrica apresenta diâmetro interno e volume útil iguais a, respectivamente, 25 mm e 94,8 cm³.

Ambos os equipamentos foram fabricados na oficina mecânica do Departamento de Física da UFMG, mas a retificação e o brunimento⁴ das superfícies internas foram realizados pela SH Sistema Óleo Hidráulico Ltda., em Belo Horizonte. Para segurança operacional do conjunto, uma válvula de ruptura a 11.500 psi (aproximadamente 780 kg/cm²) foi instalada entre o gerador manual de pressão e o reator. O reator possui três pequenos orifícios verticais (dois na face superior e um na face inferior) e tubos de aço de pequeno diâmetro soldados concêntricos aos orifícios, para possibilitar, respectivamente, a introdução de reagentes, a criação de um vaso comunicante entre o reator e o GMP e o esgotamento produtos e solvente de limpeza do equipamento. Por questão de segurança, os equipamentos foram montados e fixados sobre uma estrutura de cantoneiras em aço contendo tela de proteção em aço nas extremidades.

A vedação das partes móveis dos equipamentos consiste em um o-ring Kalrez 7075 e uma fita de liga de teflon com bronze. O o-ring (DuPont Dow Elastomers) é capaz de resistir à temperatura de 327 °C.

Todas as válvulas e conexões são de fabricação da High Pressure Equipment, em aço inox e dimensionadas para pressões de 20.000 psi (aproximadamente 1.360 kg/cm²).

O aquecimento é realizado por meio de oito resistores tubulares em aço inox, com uma potência total de 6,4 kW, fornecidos pela Indústria de Aparelhos Elétricos IMC Ltda., em Belo Horizonte, e instalados longitudinalmente em um bloco de alumínio de seção retangular que envolve o reator, com a finalidade de garantir a uniformidade da temperatura durante a reação. Para isolamento térmico do sistema, o bloco de alumínio é envolvido com placas Flexipor MS para temperaturas de 950 °C, adquiridas da empresa Athenas Isolantes Térmicos e Refratários Ltda. e, finalmente, todo o conjunto é revestido com uma chapa fina de alumínio. O resfriamento para encerramento da reação é feito com a passagem de água à temperatura ambiente por caminhos construídos dentro do mesmo bloco de alumínio.

⁴ Trata-se de um serviço para polimento da superfície interna do reator.

O controle da temperatura é feito com termopar do tipo *J*, ligado a um controlador (CONTEMP CTM45) microprocessado.

A Figura 3.2 apresenta diferentes vistas desse sistema.



Figura 3.2: Vista geral do reator com volume variável utilizado na síntese supercrítica de biodiesel e detalhe da conexão entre os equipamentos

3.1.2.2) Reator com volume fixo

Devido aos resultados insatisfatórios obtidos nos experimentos preliminares o reator sofreu as seguintes modificações:

- a) O GMP foi retirado da montagem e o sistema passou a operar com o volume fixo igual a aproximadamente $137,8 \text{ cm}^3$;
- b) As extremidades receberam adaptadores que permitem alternar o fechamento com tampas cegas ou janelas de vidro, capazes de proporcionar a observação direta da evolução de fases do sistema reativo ao longo de todo o processo de aquecimento dos reagentes, reação e resfriamento dos produtos;
- c) O reator recebeu um quarto furo vertical na face superior, com um diâmetro suficiente para passagem de um segundo termopar do tipo *J* e ligado a um medidor de temperatura ITM 44, para avaliação da temperatura real do sistema. Em consequência desse novo furo, dois resistores precisaram ser retirados do bloco de alumínio e a potência de aquecimento diminuiu de 6,4 kW para 4,8 kW.

- d) Um manômetro e uma válvula (para permitir a entrada de gás nitrogênio e purga do oxigênio antes de cada reação) foram instalados no orifício vertical posterior que estabelecia o vaso comunicante com o GMP.

A Figura 3.3 mostra alguns detalhes do reator com o volume fixo.

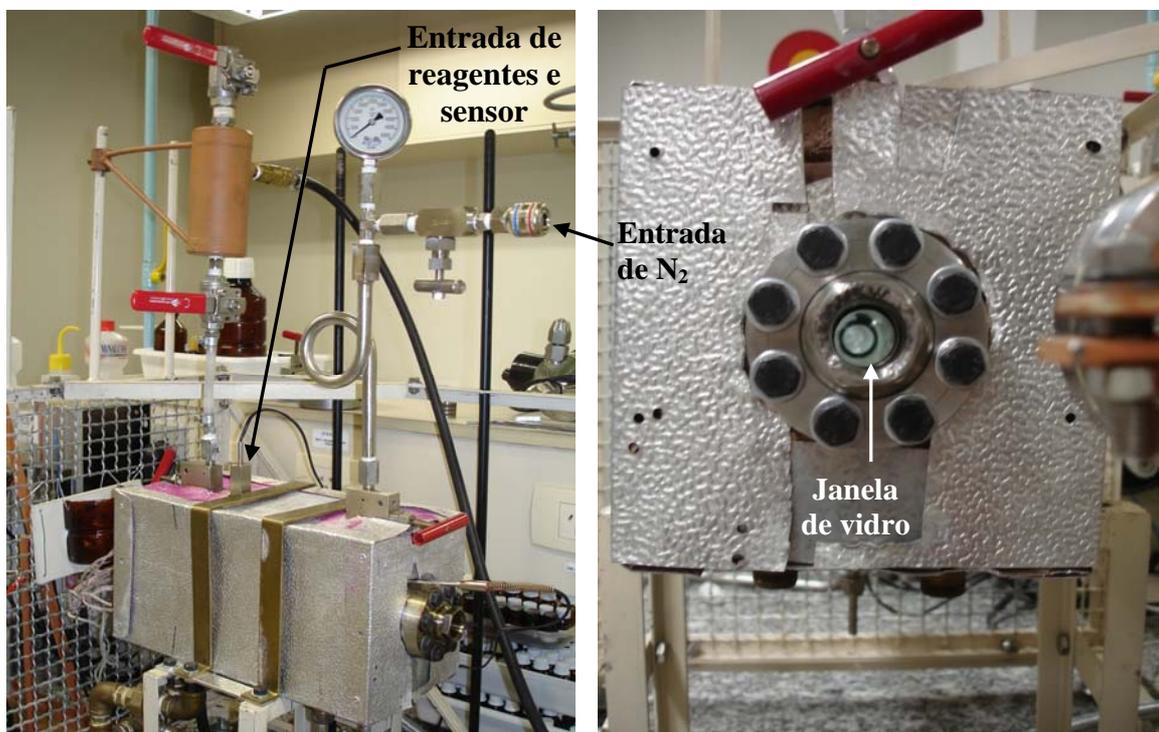


Figura 3.3: Reator para síntese supercrítica de biodiesel e vista do interior pela janela de vidro

3.1.2.3) Controlador de temperatura CTM45

O CTM 45 foi instalado para controlar a temperatura tanto no reator Kettle (para síntese clássica) quanto no reator supercrítico. Os parâmetros de programação foram otimizados utilizando-se de técnicas de planejamento experimental e assumiram valores diferentes para cada sistema. O desenvolvimento e os resultados desse trabalho de otimização constam no Anexo II.

3.2) OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ONF

O ONF foi a principal matéria-prima utilizada nas sínteses de biodiesel. Com o intuito de prover o máximo possível de informações a respeito do ONF (do ponto de vista da sua aplicação para produção de biodiesel) e contribuir para o estado da arte das plantas oleaginosas que possuem potencial para integrar a cadeia produtiva de biodiesel no país, foram feitos os seguintes estudos: extração mecânica por prensagem a frio no laboratório e separação dos sólidos em suspensão por centrifugação; determinação do teor de óleo nas sementes de nabo forrageiro; determinação da composição em AG e elucidação das moléculas dos TG; levantamento de algumas propriedades físico-químicas e, finalmente, o acompanhamento do processo de envelhecimento do óleo por meio da evolução dos espectros no infravermelho.

3.2.1) Extração mecânica do óleo por prensagem a frio no laboratório e separação dos sólidos em suspensão

As sementes de nabo forrageiro, sem tratamento e com 12,5% de umidade, foram doadas pela Gênese Sementes Armazéns Gerais Ltda., em Uberlândia. Num primeiro momento, para extração de pequenas quantidades de óleo utilizou-se um esmagador manual de sementes, construído especialmente para uso no laboratório. O dispositivo foi fabricado em aço inox, na oficina mecânica do Departamento de Física da UFMG, e consiste em um cilindro vertical com diâmetro interno de 104 mm, soldado a uma base circular que serve para coletar o óleo extraído, conforme mostrado na Figura 3.4. Para se extrair o óleo, certa quantidade de sementes foi disposta no fundo do cilindro e, em seguida, um êmbolo com 102 mm de diâmetro e 34 mm de espessura foi colocado sobre as sementes de maneira a distribuir, uniformemente, a força aplicada por uma prensa manual (CHARLOTT com capacidade para 15 toneladas).

Cada ciclo completo de extração consistiu em quatro operações de esmagamento de aproximadamente 300 g de sementes, com uma força aplicada de 10 toneladas. Entre uma operação e outra, a massa prensada foi revolvida com uma haste metálica, para aumentar a eficiência da extração. O óleo extraído foi, inicialmente, filtrado a vácuo utilizando uma bomba de vácuo Marconi, modelo MA 057, com 100 W de potência, papel filtro quantitativo Quanty, com gramatura igual a 80 mg/m² e poros de 8 µm, e um Kitasato de 250 mL.



Figura 3.4: Esmagador de sementes utilizado nos experimentos: (a) Vista frontal; (b) Vista superior e (c) Montado na prensa para extração do óleo

Com o decorrer do trabalho, houve necessidade de se extrair uma maior quantidade de óleo num prazo de tempo menor. Para isso foi utilizada a prensa elétrica ERCITEC modelo MPE 40, com capacidade de processamento igual a 40 kg/h de sementes, instalada no Laboratório de Biodiesel do Departamento de Engenharia Química da UFMG, Campus Pampulha. A separação dos sólidos em suspensão no óleo extraído por esse processo foi realizada por centrifugação, com uma centrífuga Precision Scientific Petroleum Instruments de 460 W, comercializada e calibrada pela Pensalab Equipamentos Industriais Ltda., instalada no Laboratório de Ensaios de Combustíveis/DQ-UFMG. Daí em diante, a centrifugação passou a ser adotada como procedimento padrão de separação dos sólidos em suspensão no óleo, nas seguintes condições: aproximadamente 1.700 rpm e tempos variando de 30 min a 1 hora, dependendo da quantidade de sólidos em suspensão.

3.2.2) Determinação do teor de óleo nas sementes de nabo forrageiro

A determinação do teor de óleo nas sementes de nabo forrageiro exigiu duas etapas prévias à realização dos cálculos: extração com n-hexano, seguida de destilação do solvente para recuperação do óleo e determinação do teor de hexano remanescente no óleo recuperado da destilação.

3.2.2.1) Extração com n-hexano e destilação para recuperação do óleo

Para extração do óleo com hexano e destilação do solvente foram usados: um banho termostático, um termômetro, um balão de fundo redondo de 1 litro, um Soxhlet com tubo condensador de refluxo, fragmentos de porcelana, haste metálica, garras, mangueiras, papel de filtro, algodão, um moinho, sementes de nabo forrageiro, hexano e um rota evaporador.

As sementes foram trituradas no moinho, a massa foi pesada e envelopada com papel de filtro, formando um cartucho contendo algodão nas extremidades para evitar fuga de massa de dentro do envelope. A extração ocorreu com ciclos sucessivos de destilação do solvente, condensação e extração até que o hexano se apresentasse incolor após contato com o cartucho.

Terminada a extração, o hexano foi destilado em um rota-evaporador e a massa que restou de óleo mais hexano remanescente foi determinada.

3.2.2.2) Determinação do teor de n-hexano remanescente no óleo

Os materiais e equipamentos utilizados foram: placas de Petri, cadinhos de porcelana, pinça metálica, balança analítica, estufa e dessecador.

Duas placas de Petri e três cadinhos foram limpos e secos durante 30 min em estufa a 150 °C. Suas massas foram pesadas e registradas. Em cada um deles foram adicionados aproximadamente 5,0 gramas do óleo extraído na etapa anterior. O conjunto foi levado à estufa a 80 °C por uma hora, esfriado em dessecador e pesado. Esse procedimento se repetiu algumas vezes, até que não fosse registrada variação na massa do conjunto. O teor de hexano foi estabelecido como a média das cinco avaliações e resultado foi expresso em % (m/m).

3.2.3) Determinação da composição em AG e elucidção das moléculas de TG

Para caracterização da composição química do ONF (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes) e elucidção da composição do óleo em termos de moléculas de TG foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama – CG/DIC (GC/FID) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjos Diodos Acoplado – CLAE/DAD, em série, a um Espectrômetro de Massas com Ionização por Eletrospray – EM/IES. A aplicação dessas técnicas foi uma colaboração dos doutores Vany Ferraz⁵, Sérgio D. Segall⁶ e William E. Artz⁷ à tese.

⁵ Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.2.3.1) Análise por CG/DIC (GC/FID) - Determinação dos teores de ésteres metílicos derivados dos AG do ONF

Dissolveu-se, em tubo criogênico de 2 mL, aproximadamente 5 mg do óleo em 100 µL de uma solução de etanol (95%)/hidróxido de potássio 1 mol/L (5%). Após agitação em vórtex por 10 s, o óleo foi hidrolisado em um forno de microondas doméstico (Panasonic Piccolo), à potência de 80 W durante 5 min. Após resfriamento, adicionaram-se 300 µL de água. A fase aquosa foi então acidificada com 100 µL de ácido clorídrico concentrado (36,5% a 38%, Vetec Química Fina Ltda.) e os AGL extraídos com 600 µL de acetato de etila. Após agitação em vórtex por 10 s e repouso por 1 min, uma alíquota de 300 µL da camada orgânica foi retirada, colocada em tubos de microcentrífuga e seco por evaporação, obtendo-se assim os AGL. Os AGL foram metilados com 100 µL BF₃/metanol (14%), aquecidos durante 10 min em banho de água a 80 °C e, sem seguida, analisados por cromatografia gasosa. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo Varian CP-3380, equipado com detector por ionização de chama. Uma alíquota de 1 µL foi injetada no modo split (1/100) em uma coluna capilar de sílica fundida de fase estacionária de polietilenoglicol (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, DB-wax, J&W Scientific). O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste (2 mL/min). As temperaturas do injetor e detector foram, respectivamente, 240 °C e 260 °C. O forno foi mantido a 100 °C por um minuto e, em seguida, a temperatura foi aumentada a uma taxa de aquecimento de 7 °C/min até 240 °C. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os tempos de retenção dos ésteres metílicos de uma mistura de padrões SUPELCO37.

3.2.3.2) Análise por CLAE/DAD/EM/IES - Determinação da composição em TG do ONF

O sistema utilizado para análise dos TG consistiu de um CLAE (contendo uma bomba Surveyor LC e um auto-injetor Thermo-Finningar (San Jose, CA, USA)) conectado a dois detectores dispostos em série: DAD seguido de EM/IES. Foram utilizadas duas colunas em série: uma Microsorb RP C-18 (15 cm x 4,6 mm de diâmetro interno, com partículas de 5 µm; Rainin Inc., Oakland, CA, USA) e uma Supelcosil RP C-18 (25 cm x 4,6 mm de diâmetro interno, com partículas de 5 µm; Supelco Inc., Bellfonte, PA, USA). O volume de injeção foi igual a 20 µL. A fase móvel utilizada foi uma mistura ternária de acetonitrila, isopropanol e hexano (57:38:5) com

⁶ Centro Universitário de Belo Horizonte.

⁷ Department of Food Science and Human Nutrition, University of Illinois - USA

fluxo de 1 mL/min durante 140 min. O DAD foi ajustado para efetuar leituras entre 200 e 600 nm.

O EM utilizado foi um Thermo-Finningar LCQ Deca XP, equipado com fonte de íons à pressão atmosférica, para análise dos íons positivos provenientes da interface com o eletrospray. Para aumentar a ionização, um fluxo de 50 µL/min de solução de ácido fórmico (0,5%) em acetonitrila e água (1:1) foi adicionado ao efluente das colunas, antes da sua entrada no espectrômetro de massas. A aquisição e o processamento de dados foram realizados no software Xcalibur NT 1.2. Os parâmetros da fonte de íons foram otimizados para o íon molecular positivo do TG e a tensão do cone foi fixada em 50 V. O instrumento foi ajustado no modo positivo para trioleína. Nitrogênio foi utilizado tanto como gás de nebulização quanto como gás auxiliar, com fluxos de 60 L/h e de 20 L/h, respectivamente. Os espectros de massa foram obtidos no modo normal entre 300 m/z e 1200 m/z, com uma taxa de varredura de 5500 u.m.a./s. Hélio foi utilizado como gás de colisão para promover a dissociação induzida por colisão. A energia ótima de colisão relativa foi de 5 eV. A calibração foi realizada com uma mistura de cafeína, MRFA e solução Ultramark 1621.

3.2.4) Levantamento de algumas propriedades físico-químicas

Com exceção da determinação da massa molar média do ONF, cujo procedimento de cálculo é apresentado a seguir, todos os demais ensaios físico-químicos realizados com o óleo foram realizados no Laboratório de Ensaio de Combustíveis/DQ-UFMG.

Determinação da massa molar do ONF

Para determinação da massa molar do óleo o procedimento adotado foi o seguinte: a porcentagem dos ésteres metílicos (identificados por CG) derivados dos AG que compõe o óleo foi transformada em quantidade de matéria (mol/100 g_{óleo}), dividindo-se a porcentagem de cada composto do cromatograma pela sua massa molar. A partir da quantidade de matéria de todos os compostos, determinaram-se as respectivas frações molares.

Em seguida, a massa molar do ácido graxo, representativo, do ONF foi determinada com a média ponderada (somatório dos produtos entre as massas molares e as frações molares de cada ácido) das massas molares dos ácidos presentes no óleo. Com a massa molar do ácido graxo representativo do óleo, determinou-se a massa molar do TG, característico, formado por três moléculas desse ácido graxo representativo.

O próximo passo levou em consideração o índice de acidez do óleo (determinado por titulação potenciométrica) e desprezou outros constituintes do óleo (além dos TG e AGL) como

uma aproximação e simplificação do procedimento de cálculo. Com base no índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$), as quantidades de matéria (em mol) dos AGL e dos TG contidos em 1 grama de óleo foram determinadas.

Finalmente, a massa molar média do óleo foi calculada com a média ponderada (somatório dos produtos entre as massas molares do ácido graxo livre e do TG, pelas respectivas frações molares) da massa molar do ácido graxo livre e da massa molar do TG, representativos, do ONF.

Aspecto

O aspecto do óleo é um procedimento simples determinado visualmente, onde o objetivo é avaliar se há impurezas sólidas em suspensão, se o óleo está límpido ou turvo, devido à presença de água. Relata-se a cor do produto.

Teor de umidade

Expresso em % (m/m), o teor de umidade é o parâmetro que indica a massa de água presente no óleo. Nesse trabalho, o método utilizado para sua determinação foi o prescrito pelo Instituto Adolfo Lutz (PREGNOLATTO, 1985). O cálculo da umidade, em porcentagem, é efetuado dividindo-se a diferença observada na massa da amostra, após evaporação da água, em estufa a 105 °C, pela sua massa inicial e multiplicando o resultado por 100.

Massa específica a 20 °C

A massa específica a 20 °C deve ser expressa em kg.m^{-3} e foi determinada em densímetro digital, da Anton Paar, modelo DMA 4500, calibrado pelo Inmetro, de acordo com os procedimentos prescritos pela norma ASTM D 4052.

Viscosidade cinemática a 40 °C

Trata-se de uma propriedade relacionada ao escoamento do óleo por um capilar e o resultado se expressa em $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$. O equipamento utilizado na primeira determinação foi um viscosímetro de fabricação Precitech Instrumental Ltda., com capilar 350/819 calibrado na temperatura de 40 °C. Na fase conclusiva, o equipamento empregado foi um viscosímetro automático Herzog, modelo HVU-481, com capilar do tipo Ubellohde/NTC. NTC é um sistema de detecção térmica que permite, igualmente, o uso de amostras claras e opacas. O método empregado na análise é estabelecido pela norma ASTM 445.

Índice de acidez

A acidez dos óleos vegetais é decorrente da presença de AGL na sua composição, e o resultado deve ser expresso em mg KOH/g de óleo .

Na etapa inicial do trabalho, utilizou-se o procedimento clássico de uma titulação ácido-base, proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (PREGNOLATTO, 1985). Para se expressar o resultado em *mg KOH/g de óleo*, os cálculos devem ser feitos segundo a Equação (3.1):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times 0,1 \times f_c}{m} \times M_{KOH} \quad (3.1)$$

Em que:

V = volume gasto para titulação da amostra, em mL;

f_c = fator de correção do NaOH;

m = massa da amostra, em g;

M = massa molar, em g/mol.

Posteriormente, com a doação de sementes novas de nabo forrageiro e com a aquisição do titulador automático Kyoto, modelo AT500N, a acidez passou a ser determinada por potenciometria, utilizando eletrodo de membrana de vidro combinado com Ag/AgCl, de acordo com o procedimento prescrito na norma ASTM D 664. Nesse caso, o resultado apresentado pelo equipamento já é expresso na unidade apropriada.

Ponto de entupimento de filtro a frio

Com o resultado expresso em °C, essa propriedade define a temperatura na qual o óleo deixa de passar por um sistema de filtração a baixas temperaturas. O ensaio foi realizado em equipamento manual Herzog e o método empregado na sua execução é prescrito na norma ASTM 6371.

Resíduo de carbono

Esse ensaio simula a quantidade residual de carbono após combustão no motor e o resultado deve ser expresso em % (m/m). Ele foi realizado segundo a norma ASTM D 4530, em equipamento Tanaka, modelo ACR-M3.

Índice de iodo

Com o resultado expresso em g/100 g, o índice de iodo é a propriedade que indica o grau de insaturação dos óleos vegetais e o procedimento do ensaio é definido pela norma EN 14111. O equipamento utilizado é o mesmo para determinação da acidez: titulador automático Kyoto, modelo AT500N, utilizando eletrodo de platina.

Determinação dos elementos Ca, Mg, Na e P

A presença desses elementos no ONF foi determinada por Plasma Indutivamente Acoplado com Espectrômetro de Emissão Ótica – PIA/EEO (ICP/OES), em equipamento Perkin Elmer modelo Óptima 5300, de acordo com o procedimento prescrito na Norma ABNT 15556.

3.2.5) Acompanhamento do processo de envelhecimento do ONF por meio da evolução dos espectros no infravermelho

Sabe-se que o envelhecimento do óleo é acompanhado de reações químicas tais como hidrólise e oxidação das moléculas de TG, levando a um processo de degradação. Embora o estudo aprofundado da degradação dos TG não seja objeto dessa tese, algumas amostras do ONF foram separadas para proporcionar a observação de mudanças no espectro de infravermelho em função do seu envelhecimento natural.

Foram selecionadas três amostras de mesma data de extração e procedência: a primeira delas foi mantida fora da geladeira, a segunda foi guardada sob refrigeração e a terceira passou pelo processo de degomagem (remoção de gomas utilizando 2% de ácido cítrico) e também foi refrigerada. Essas amostras foram mantidas nas condições mencionadas durante o período de desenvolvimento da pesquisa e seus espectros na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) foram obtidos nas seguintes períodos de estocagem: 1, 3 e 27 meses, aproximadamente. O aparelho utilizado para espectroscopia na região do infravermelho foi o ABB Bomen, modelo MB Series, com resolução de 4 cm^{-1} e equipado com célula de diamante.

Procedimento para degomagem do óleo

O processo de degomagem utilizado consistiu em manter o ONF em contato com o ácido cítrico sob agitação durante 15 min, na temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, o óleo foi resfriado a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, depois recebeu a adição de 1% de água e permaneceu sob agitação por mais duas horas, após o que ele foi centrifugado a aproximadamente a 1700 rpm durante um mínimo de 45 min.

3.3) SÍNTESE DE BIOIDIESEL DO ONF POR VIA CATALÍTICA

Para otimização da síntese de biodiesel do ONF foram utilizadas soluções de alcóxidos (Sigma-Aldrich) para se evitar a formação de água (que ocorre no meio reacional, quando os hidróxidos são utilizados como catalisadores) contribuindo, dessa maneira, para um maior rendimento da síntese. Por esse motivo, os alcóxidos são considerados catalisadores de segunda geração na indústria. Este estudo foi dividido em duas partes: na primeira delas, a síntese foi otimizada empregando-se álcool etílico padrão analítico (Cromoline Química Fina Ltda.) como

reagente e etilato de sódio (21% em etanol, Sigma-Aldrich) como catalisador e na segunda parte, o álcool e catalisador utilizados foram, respectivamente, álcool metílico padrão analítico (Cromoline Química Fina Ltda.) e metilato de sódio (30% em metanol, Sigma-aldrich).

Os experimentos foram realizados de forma randômica e todas as reações foram conduzidas com óleo bruto de nabo forrageiro, límpido e isento de sólidos em suspensão com massa invariável e igual a 60 g. O ONF foi pesado dentro do reator kettle utilizando ou balança digital Ohaus (modelo Precision Standar – TS2KS, com capacidade para 2 kg e resolução de 0,01 g) ou balança analógica Zanott (capacidade para 1,6 kg e resolução de 0,1 grama). O reator foi então fixado à estrutura contendo a manta de aquecimento e o agitador mecânico (Figura 3.1). O etanol e o catalisador adicionado em excesso foram pesados em béqueres separados e transferidos ao reator com o óleo previamente aquecido à temperatura da reação e sob agitação. Logo após a mistura dos reagentes, o programa de temperatura (introduzido manualmente no controlador CTM45) foi ativado para manter estável a temperatura e controlar o tempo de reação. Ao final da reação, os produtos foram deixados em repouso em um funil de separação por pelo menos 4 horas, para separação da glicerina; a fase de ésteres foi transferida para o frasco de vidro da centrífuga e submetida a um procedimento de purificação e lavagem. O parâmetro utilizado para se avaliar o rendimento das reações foi o teor (% (m/m)) de ésteres (ou biodiesel) no produto purificado da transesterificação.

No início do trabalho a massa molar do ONF utilizada nos experimentos foi estimada (de acordo com a descrição apresentada no Item 3.2.4) em 894,32 g/mol, levando-se em conta dois parâmetros: a composição em AG do ONF apresentada por Ferrari e colaboradores (2005)⁸ e o índice de acidez igual a 0,54 mg_{KOH}/g_{óleo} determinado no Laboratório de Ensaio de Combustíveis – LEC/UFMG. A massa molar média do óleo utilizado no trabalho só foi determinada com maior exatidão (ver Tabela 4.5, Item 4.4) após os resultados da completa caracterização do óleo, que juntamente com a elucidação das moléculas dos TG (Item 4.3) só estiveram disponíveis numa etapa posterior da tese. No entanto, a diferença entre o valor exato e o valor estimado inicialmente foi considerada desprezível e não comprometeu os resultados das sínteses.

⁸ A composição do ONF em ácidos graxos apresentada por Ferrari e colaboradores (2005) é a seguinte: 16:0 = 8.3%; 18:0 = 2.7%; 18:1 = 35,4%; 18:2 = 19.1%; 18:3 = 13.2%; 20:0 = 1%; 20:1 = 8%; 22:1 = 12%.

3.3.1) Otimização da síntese com etanol e catalisada por etóxido de sódio

Nesta primeira parte do trabalho, todas as cinco variáveis (temperatura, tempo, razão molar entre os reagentes, nível de agitação e concentração do catalisador) que influenciam a síntese catalisada de biodiesel foram estudadas para proporcionar um estudo amplo do processo. Por causa desse número grande de variáveis, o processo de otimização da etanolise do ONF também foi dividido em duas etapas.

Na primeira etapa, os experimentos foram organizados em um Planejamento Fatorial Fracionário do tipo 2^{5-1} , com três repetições realizadas apenas no ponto central do domínio experimental (num total de 19 experimentos) com o objetivo de selecionar as mais importantes dentre as cinco variáveis de processo. Os parâmetros e os níveis estudados nessa primeira etapa constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros e níveis usados no Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1} para seleção das variáveis significativas na síntese de biodiesel com etanol e catalisada por etóxido de sódio

Parâmetros	Níveis negativos	Ponto Central	Níveis positivos	Número mínimo de experimentos
Temperatura (°C)	36	48	60	
Tempo de reação (min)	10	60	110	
Razão molar (etanol/óleo)	6	10	14	$2^{5-1} + 3 = 19$
Rotação do agitador (rpm)	500	1850	3200	
Conc. Catalisador (% m/m)	0,9	1,2	1,5	

Na Tabela 3.1, o domínio experimental foi estabelecido de forma a abarcar a ampla faixa de variabilidade comumente encontrada na literatura para síntese catalisada por base e após alguns experimentos exploratórios no laboratório (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; FERRAFRI e colaboradores, 2005; DOMINGOS e colaboradores, 2008; VICENTE e colaboradores, 1998; VICENTE e colaboradores, 2007a; KNOTHE e colaboradores, 2006). A temperatura variou de 36 °C a 60 °C, o tempo variou de 10 min a 110 min, a razão molar etanol/óleo variou de 6:1 a 14:1, a velocidade do agitador mecânico variou de 500 rpm a 3200 rpm e a concentração de catalisador variou de 0,9% a 1,5% (m/m).

Para a etapa seguinte do trabalho, as variáveis: temperatura, tempo e concentração do catalisador foram selecionadas e estudadas em um Planejamento Doehlert com três variáveis, cujos níveis são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 3V para otimização da síntese de biodiesel com etanol e catalisada por etóxido de sódio

Variáveis	Níveis negativos						PC	Níveis positivos					
	-1	-0,87	-0,82	-0,58	-0,5	-0,29	0	0,29	0,5	0,58	0,82	0,87	1
t (min)	6	-	-	-	22	-	38	-	54	-	-	-	70
T (°C)	-	30	-	33	-	37	40	43	-	47	-	50	-
C (% m/m)	-	-	0,9	-	-	-	1,3	-	-	-	1,7	-	-
RM (etanol/óleo)							6:1						
Rotação (rpm)							500						
Número mínimo de experimentos: $3^2 + 3 + 3 = 15$													

Em decorrência dos resultados obtidos com o Planejamento Fatorial Fracionário, o novo domínio experimental apresentado na Tabela 3.2 foi ligeiramente ajustado. Os parâmetros razão molar etanol/óleo e a rotação do agitador mostraram-se os menos significativos e por isso eles foram mantidos invariáveis na Tabela 3.2, nos níveis considerados ideais, iguais a 6:1 e 500 rpm, respectivamente.

A finalidade do Planejamento Doehlert foi obter dois modelos quadráticos de regressão linear (um modelo para estimar a massa recuperada de produto purificado e outro para estimar o teor de ésteres nesses produtos) e, a partir deles, gerar as superfícies de respostas e um gráfico com a intersecção das curvas de níveis que indicassem a(s) região(ões) do domínio experimental com os melhores.

O gráfico com a intersecção das curvas de níveis teve como eixos os parâmetros tempo e temperatura, para uma concentração de catalisador ótima igual a 1,3% (m/m). Embora tenha apresentado uma região de resultados satisfatórios, o gráfico pareceu sugerir que resultados ainda melhores poderiam ser obtidos numa região vizinha ao domínio experimental e que, portanto, essa nova região deveria ser pesquisada. Então, um último conjunto, menor, de novos experimentos foi estabelecido de acordo com a estrutura do Planejamento Doehlert com duas variáveis, em que foram estudados o tempo de reação e a razão molar etanol/óleo, de acordo com o domínio experimental mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 2V para pesquisar um novo domínio experimental na síntese com etanol e catalisada por etóxido de sódio

Parâmetros	Níveis negativos			PC	Níveis positivos			Número mínimo de experimento
	-1	-0,87	-0,5	0	0,5	0,87	1	
Tempo (min)	70	-	78	85	93	-	100	$2^2 + 2 + 3 = 9$
Razão molar (etanol/óleo)	-	6	-	8	-	10	-	
Temperatura (°C)				30				
Catalisador (% m/m)				1,3				
Rotação (rpm)				500				

Na Tabela 3.3, a concentração do catalisador foi mantida no nível ótimo e igual a 1,3% (m/m). Como os resultados anteriores indicaram uma tendência a se obter teores de ésteres elevados em temperaturas de 30 °C, esse parâmetro foi mantido invariável nesse novo conjunto de experimentos. Em função disso, a razão molar foi selecionada para compor a estrutura do Planejamento Doehlert com duas variáveis, com a expectativa de se confirmar a tendência observada anteriormente, de obter resultados satisfatórios no nível 6:1. A velocidade do agitador continuou invariável em aproximadamente 500 rpm.

3.3.2) Otimização da síntese com metanol e catalisada por metóxido de sódio

Nesse estudo com o metanol, a rotação do agitador mecânico foi mantida invariável em 500 rpm, com base nos resultados obtidos com o etanol. As demais variáveis: concentração do catalisador, tempo de reação, temperatura e razão molar metanol/óleo foram organizadas em uma estrutura de Planejamento Doehlert com 4 variáveis. O novo domínio experimental foi definido com a expectativa de que ele abarcasse condições de síntese que resultassem em um teor de ésteres elevado nos produtos das reações. Um resumo das variáveis e dos níveis utilizados na estrutura Doehlert com quatro variáveis é apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 4V para otimização da síntese de biodiesel com metanol e catalisada por metóxido de sódio

Valores codificados	Cat. (% (m/m))	Tempo (min)	Temperatura (°C)	RM (metanol/óleo)
-1	0,60	-	-	-
-0,866	-	10	-	-
-0,817	-	-	30	-
-0,791	-	-	-	5
-0,613	-	-	33	-
-0,577	-	20	-	-
-0,5	0,80	-	-	-
-0,289	-	30	-	-
-0,204	-	-	36	-
0	1,00	40	38	8
0,204	-	-	40	-
0,289	-	50	-	-
0,5	1,20	-	-	-
0,577	-	60	-	-
0,613	-	-	44	-
0,791	-	-	-	11
0,817	-	-	46	-
0,866	-	70	-	-
1	1,40	-	-	-

Número mínimo de experimentos: $4^2 + 4 + 3 = 23$

Ao comparar os dados da Tabela 3.4 com aqueles da Tabela 3.1, constata-se que as principais diferenças foram no limite superior do tempo de reação (que diminuiu de 110 min para 70 min, por se levar em conta a tendência de velocidades de reações mais altas com o uso do metanol) e na variação da concentração do metóxido de sódio (cujos limites foram ligeiramente ampliados em relação àqueles utilizados para o etóxido de sódio, considerando as quantidades em mol). Com relação à temperatura e a razão molar, as diferenças não foram significativas. Constata-se, também, a característica do Planejamento Doehlert que estuda as variáveis em diferentes níveis, permitindo que alguns parâmetros sejam estudados com maior detalhamento (como no caso da temperatura e tempo de reação), favorecendo o processo de modelagem.

Esse Planejamento Doehlert com quatro variáveis foi constituído de uma maneira tal, que os experimentos pudessem ser divididos em grupos que fossem modelados de forma independente, cada um deles representando uma ampliação do anterior. Assim, modelos com duas, três e quatro variáveis, incrementando gradativamente o nível de complexidade (em

decorrência da inclusão de uma variável nova) poderiam ser construídos, proporcionando um estudo amplo da síntese de biodiesel do ONF com metanol.

3.4) SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF PELA ROTA SUPERCRÍTICA

O estudo da síntese supercrítica de biodiesel do ONF foi desenvolvido durante o estágio de doutorado sanduíche na Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI, localizada no Centro Científico Tecnológico de Bahía Blanca – CCTBB e vinculada à Universidad Nacional del Sur – UNS, Bahía Blanca, Argentina e ao Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET do país. Durante o estágio foram empregados tanto etanol quanto metanol como solventes supercríticos e as condições de síntese foram otimizadas utilizando técnicas de planejamento experimental de forma semelhante ao que foi feito com a síntese catalisada.

3.4.1) Otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com etanol

Para proporcionar um estudo amplo das variáveis influentes na síntese supercrítica de biodiesel, numa primeira etapa do trabalho as variáveis de processo (temperatura, tempo, razão molar entre os reagentes e razão volume de reagentes/volume do reator, expresso em porcentagem, na carga do reator) que afetam a reação foram estudadas em um Planejamento Fatorial Fracionário do tipo 2^{4-1} , com três repetições no ponto central do domínio experimental apresentado na Tabela 3.5, totalizando 11 experimentos.

Tabela 3.5: Parâmetros e níveis usados no Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} para seleção das variáveis significativas na síntese supercrítica de biodiesel do ONF com etanol

Parâmetros	Níveis negativos	PC	Níveis positivos	Número mínimo de experimentos
Temperatura (°C)	260	280	300	$2^{4-1} + 3 = 11$
Tempo de reação (min)	10	20	30	
Razão molar (etanol/óleo)	30	60	90	
Carga (% $V_{\text{reag}} / V_{\text{reat}}$)	35	60	85	

Da mesma maneira que na síntese catalisada, o Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} foi aplicado com a finalidade de selecionar as variáveis mais influentes na síntese supercrítica. Para facilitar a percepção do efeito sobre o teor de ésteres nos produtos das reações, na Tabela 3.5 foram estabelecidas grandes amplitudes de variação para o tempo de reação, para a razão molar e

para a carga do reator. No caso da temperatura, o limite inferior de 260 °C foi definido para assegurar a condição de estado supercrítico do solvente nos experimentos e o limite superior de 300 °C foi estabelecido para evitar que fossem geradas pressões muito altas no reator, nessa primeira etapa do trabalho, em que ainda não se tinha tanto conhecimento do comportamento do sistema.

Na etapa subsequente, o tempo de reação, a temperatura e a razão molar entre os reagentes foram selecionados e as condições de síntese foram otimizadas de acordo com o Planejamento Doehlert com três variáveis, num total de 15 experimentos. O novo domínio experimental é apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 3V para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com etanol

Parâmetros	Níveis negativos						P C	Níveis positivos					
	-1	-0,87	-0,82	-0,58	-0,5	-0,29	0	0,29	0,5	0,58	0,82	0,87	1
Temperatura (°C)	295	-	-	-	302,5	-	310	-	317,5	-	-	-	325
Tempo (min)	-	15	-	17	-	20	22	24	-	27	-	29	-
Razão molar (etanol/óleo)	-	-	32	-	-	-	42	-	-	-	52	-	-
Carga (% $V_{\text{Reag}} / V_{\text{reat}}$)							75						

Número mínimo de experimentos: $3^2 + 3 + 3 = 15$.

Na Tabela 3.6, os limites de variação da temperatura foram deslocados para cima e a proporção entre os reagentes foi fixada em 75%, a partir dos resultados dos experimentos anteriores e as amplitudes de variação do tempo de reação e da razão molar foram reduzidas para facilitar o processo de modelagem.

Os experimentos foram realizados de forma randômica em um reator tubular de aço inoxidável, com diâmetro interno de 15 mm e volume útil de 32 cm³, revestido por um cilindro de alumínio, com a função de manter a temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do reator. Esse reator possuía janelas de vidro que permitiram o acompanhamento da evolução de fases do sistema, ao longo do processo de aquecimento e da reação. As quantidades de etanol e de óleo foram calculadas a partir da razão molar entre eles e do volume total de reagentes a ser adicionado ao reator, em cada experimento. A massa molar do ONF foi considerada a mesma dos experimentos anteriores, catalisados por etóxido de sódio, igual a 894,32 g/mol.

A Figura 3.5 apresenta o esquema simplificado da montagem onde foram realizados os experimentos da rota sintética supercrítica do ONF.

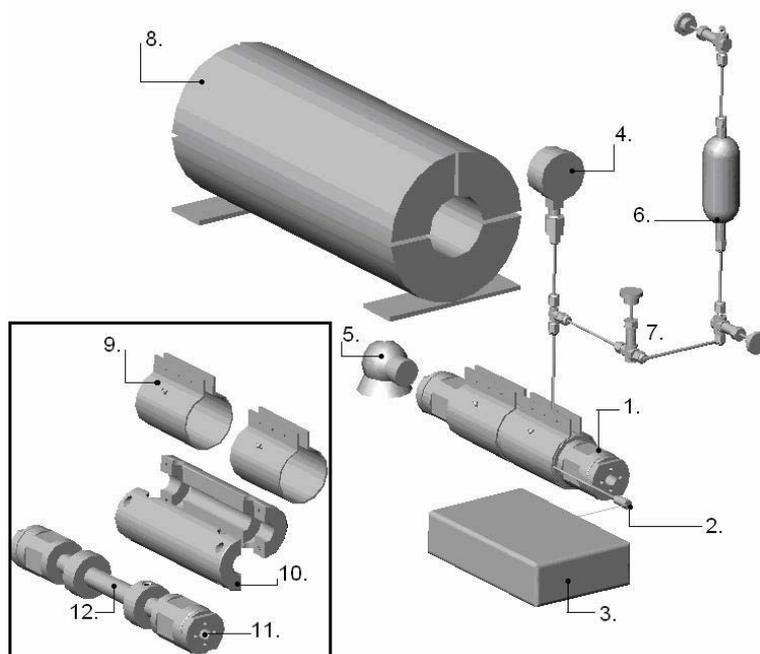


Figura 3.5: Esquema simplificado da montagem utilizada nos experimentos na PLAPIQUI.

Fonte: Valle e colaboradores, 2008b.

Legenda: 1. Reator; 2. PT 100; 3. Controlador de temperatura; 4. Manômetro; 5. Câmera; 6. Reservatório para cosolvente (não foi utilizado nesse trabalho); 7. Válvula; 8. Revestimento para o reator com isolamento térmico; 9. Resistência elétrica; 10. Envelope de alumínio; 11. Janelas de vidro; 12. Reator em aço inox.

Para carga do reator, os reagentes foram pesados em uma balança analítica Sartorius BP 410 e introduzidos no reator (fixado verticalmente em uma morsa, com a extremidade superior aberta) com seringas de 10 mL e 20 mL. Antes do fechamento com a tampa superior, o ar foi purgado com arraste de nitrogênio gasoso, para evitar oxidação dos reagentes e produtos durante a síntese. O equipamento carregado foi colocado em um envoltório (também cilíndrico e de seção circular) com material isolante colado às suas paredes pelo lado de dentro. O aquecimento foi proporcionado por meio de duas resistências elétricas de 450 W cada, com a forma de camisas envolvendo o bloco de alumínio. O sensor usado para leitura da temperatura foi um PT 100, instalado ao cilindro de alumínio e conectado a um controlador microprocessado Novus N480D, cujo valor do *set point* foi modificado, manualmente a cada 30 °C, até a temperatura de 220 °C. Como a essa temperatura não se observa ocorrência da transesterificação, o reator foi deixado em repouso durante seis minutos, para que a temperatura no seu interior estabilizasse, antes de se prosseguir com o fornecimento de energia ao sistema. Um segundo segmento na rampa de aquecimento (de 220 °C até 20 °C abaixo da temperatura de síntese) foi proporcionado com avanços manuais de 15 °C no *set point* do controlador de temperatura. Com esse

procedimento, a temperatura máxima registrada chegou muito próximo do valor estabelecido para a síntese e, nesse momento, o *set point* foi alterado para a temperatura de síntese, em torno do qual a leitura se estabilizou. A partir desse momento o tempo de reação começou a ser computado. Ao término da reação, o fornecimento de energia foi interrompido, o reator foi retirado de dentro do envoltório e submetido a uma corrente de ar comprimido incidente sobre o bloco de alumínio, por um tempo superior a 30 min, até o resfriamento a temperatura ambiente.

Os produtos resfriados foram recolhidos em um béquer e levados a uma estufa equipada com sistema de vácuo, a uma temperatura de 70 °C durante pelo menos quatro horas, para evaporação completa do etanol excedente. Após esse tempo, a fase com os ésteres foi guardada em um frasco de vidro de 10 mL (em ambiente de nitrogênio) sem sofrer qualquer outro procedimento de purificação, até o momento da análise.

3.4.2) Otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com metanol

Ao final dos experimentos com etanol, o reator de 32 cm³ apresentou problemas de trincas nas partes soldadas e precisou ser substituído. Um novo equipamento foi fabricado mantendo-se o diâmetro interno de 15 mm, mas com um comprimento ligeiramente maior, aumentando o volume para 39,7 cm³. Com esse novo reator foram realizados alguns experimentos exploratórios para avaliar o seu desempenho, nas melhores condições obtidas para a síntese com etanol, com o mesmo procedimento utilizado anteriormente. No entanto, os teores de ésteres nos produtos da reação ficaram abaixo das expectativas e isso foi atribuído a uma provável heterogeneidade da temperatura dos reagentes, pois o cilindro de alumínio deixara de envolver o novo reator em todo o seu comprimento. Então um novo cilindro de alumínio também foi confeccionado para se adequar às novas dimensões do equipamento. As janelas de vidro foram eliminadas e o fechamento passou a ser feito com tampas cegas. Os procedimentos para carga, aquecimento e resfriamento do reator foram mantidos.

A temperatura e o tempo de reação na síntese com metanol foram otimizados utilizando o Planejamento Doehlert com duas variáveis e dentro do domínio experimental apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 2V para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do ONF com metanol

Parâmetros	Níveis negativos			PC	Níveis positivos			Número mínimo de experimentos
	-1	-0,87	-0,5	0	0,5	0,87	1	
Temperatura (°C)	260	-	279	298	317	-	336	$2^2 + 2 + C = 9$
Tempo (min)	-	5	-	16	-	27	-	
Razão molar (metanol/óleo)				39				
Reagentes/reator (% v/v)				60				

Na Tabela 3.7, a razão molar metanol/óleo foi fixada em 39:1 com base nos resultados obtidos com etanol. O volume de carga dos reagentes diminuiu para 60% do volume do reator, para se evitar pressões muito altas (devido à maior pressão de vapor do metanol) no equipamento, em princípio desnecessárias para uma reação eficiente. Essa redução do volume dos reagentes e o conhecimento do comportamento do sistema adquirido com os experimentos realizados com etanol permitiram elevar o limite superior de temperatura para 336 °C, na otimização da síntese com metanol. Com relação ao limite inferior, a temperatura de 260 °C foi estabelecida para assegurar o estado supercrítico do metanol nos experimentos.

3.5) SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA REFINADO COM ETANOL HIDRATADO

Visando a melhorar o desempenho dos equipamentos desenvolvidos no LEC/UFGM, após a experiência na PLAPIQUI foi criado um acesso no reator para introdução de um sensor de temperatura no seu interior e o gerador manual de pressão foi desacoplado do conjunto. As extremidades do reator foram adaptadas para receber janelas de vidro que permitiram observar a evolução de fases durante o aquecimento e confirmar a condição de fases ao final da reação. Com essas alterações o reator passou a operar com o seu volume fixo, conforme detalhado no Item 3.1.2.2 deste capítulo.

Técnicas de planejamento experimental foram empregadas para realizar o estudo multivariado da síntese supercrítica de biodiesel do óleo refinado de soja empregando etanol

hidratado 92,8 INPM⁹. Com ele, pretendia-se confirmar a viabilidade do emprego desse álcool na transesterificação de óleos vegetais em estado supercrítico e pesquisar as melhores condições de síntese. Inicialmente, foram realizados alguns experimentos para testar o equipamento, sondar as condições de síntese e verificar a qualidade das imagens fotográficas obtidas com uma câmera digital. Depois foram selecionadas as quatro variáveis (tempo de reação, temperatura, a razão molar etanol/óleo e a quantidade de reagentes em relação ao volume do reator) que diretamente afetam a transesterificação supercrítica, para compor um Planejamento Doehlert com quatro variáveis. Os parâmetros e os níveis estudados constam na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 4V para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado

Valores codificados	Tempo (min)	Temperatura (°C)	RM (etanol/óleo)	V _{reag} /V _{reat} (% v/v)
-1	6	-		-
-0,866	-	280		-
-0,817	-	-	24	-
-0,791	-	-		60
-0,613	-	-	30	-
-0,577	-	295		-
-0,5	18	-		-
-0,289	-	310		-
-0,204	-	-	36	-
0	30	325	40	71
0,204	-	-	44	-
0,289	-	340		-
0,5	42	-		-
0,577	-	355		-
0,613	-	-	52	-
0,791	-	-		82
0,817	-	-	56	-
0,866	-	370		-
1	54	-		-

Número mínimo de experimentos: $4^2 + 4 + 3 = 23$

⁹ Grau INPM expressa a massa de álcool na solução em porcentagem.

Na Tabela 3.8, a ampliação do limite superior de temperatura para 370 °C em relação aos experimentos realizados com o ONF, na PLAPIQUI, foi possível devido à elevada resistência mecânica e à segurança operacional do equipamento. Com isso pretendia-se verificar se o aumento expressivo da temperatura poderia reduzir o tempo de reação a poucos minutos, como obtiveram Saka e Kusdiana (2001).

O procedimento para realização dos experimentos foi o seguinte:

Os reagentes foram pesados dentro de seringas de 20 mL em balança analítica Shimadzu modelo AY220 com precisão de 1 mg e introduzidos no reator. Antes do início do aquecimento, fez-se circular nitrogênio gasoso, dentro do reator, visando a se evitar a degradação oxidativa dos ésteres e AG durante a reação. A massa dos reagentes foi definida respeitando a razão molar etanol/óleo estabelecida para os experimentos e de maneira que a pressão ficasse limitada aos níveis desejados.

O aquecimento foi feito com resistências elétricas e controlado por meio de controlador microprocessado. O tempo gasto para que a temperatura suba de 240 °C até a temperatura de reação (em geral superior 300 °C) pode variar de 20 min a 30 min, aproximadamente, dependendo da temperatura final da reação e de pequenos ajustes que eventualmente são feitos nos parâmetros de programação do controlador. Os resultados obtidos durante a fase de testes e de conhecimento do equipamento mostraram que até os 240 °C, praticamente, não ocorre reação. A pressão do sistema foi lida diretamente no manômetro conectado ao reator.

Nos experimentos realizados com as janelas de vidro instaladas no reator, a evolução de fases foi registrada por meio de imagens fotográficas obtidas com uma Câmera digital SONY Cyber-shot, 7,2 Mega Pixels.

No final da reação, o fornecimento de energia para aquecimento foi interrompido e, imediatamente após, um fluxo de água corrente foi passado por dentro do bloco metálico, para o rápido resfriamento do sistema e encerramento da reação. Ao contrário do aquecimento, o processo de resfriamento com água é bastante rápido. Com aproximadamente 5 min de fluxo de água, a temperatura no interior do reator passou a valores abaixo de 240 °C, garantindo o encerramento da reação. Quase ao final do resfriamento, com o reator ainda submetido a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica, a válvula de saída foi aberta para esgotamento do reator e os produtos da reação foram recolhidos diretamente em um balão de destilação.

O excesso de etanol hidratado foi removido dos produtos com um rota-evaporador modelo Janke & Kunkel GmbH, Typ RV 05 53, Ika-Werk, em banho termostático a 95 °C e sob fluxo

constante de nitrogênio gasoso, para evitar a degradação oxidativa do biodiesel. Após a remoção do excesso do álcool, os produtos foram deixados cerca de duas horas em um funil para separação das fases ésteres e glicerina. A purificação final do biodiesel não utilizou lavagem com água e consistiu na separação da água, álcool e glicerina remanescentes, por meio de centrifugação a 1.750 rpm e 60 °C, durante aproximadamente 45 min, em Centrífuga Precision Scientific Petroleum Instruments de 460 W com de sistema de aquecimento.

Finalmente, com o auxílio de uma pipeta, as amostras de biodiesel foram transferidas para dentro frascos de vidro, em ambiente de nitrogênio, e guardados sob refrigeração até o momento da análise.

CAPÍTULO 4

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ONF

Este capítulo apresenta os diversos resultados obtidos com o processo de extração e caracterização do ONF. Esses resultados serão dispostos na mesma ordem seqüencial em que foram descritos os procedimentos no Item 3.2.

4.1) EXTRAÇÃO MECÂNICA DO ÓLEO POR PRENSAGEM A FRIO NO LABORATÓRIO E SEPARAÇÃO DOS SÓLIDOS EM SUSPENSÃO

Com a prensa manual CHARLOTT de 15 T foram processados aproximadamente 11,3 kg de sementes, com a extração de 2,5 kg de óleo, o que corresponde a 22% da massa de sementes. Com o uso da prensa elétrica ERCITEC, as massas de sementes processadas e de óleo extraído foram, respectivamente, iguais a aproximadamente 36 e 10 kg. O percentual em massa de óleo extraído por esse processo aumentou para 28%. Conforme mencionado no Item 3.2.1, inicialmente esse óleo foi filtrado em papel de filtro, com o auxílio de uma bomba de vácuo, mas depois a centrifugação passou a ser adotada como procedimento padrão de separação dos sólidos em suspensão no óleo. O aspecto original das sementes e o aspecto da torta após a prensagem são mostrados na Figura 4.1, juntamente com o acúmulo de sólidos no fundo dos frascos utilizados para centrifugação.

O dispositivo para extração manual de óleo em pequenas quantidades apresentou muitas vantagens. A primeira delas é que, embora manual, a operação é fácil e o procedimento para limpeza do equipamento é relativamente simples e ágil. Além disso, o rendimento de 22% (m/m) na extração foi considerado muito bom (dado à simplicidade do equipamento), porque a massa extraída representa aproximadamente 60% do conteúdo de óleo nas sementes. Outra vantagem é que esse processo de extração manual permite a obtenção de pequenas quantidades de óleo de cada vez. Isso é interessante para a pesquisa, pois condiz com a velocidade baixa do consumo de óleo nos experimentos. Antes do equipamento ter sido utilizado com as sementes de nabo forrageiro, ele fora testado com sementes de girassol e de soja, em outra prensa manual de maior capacidade. O resultado com as sementes de girassol foi similar ao obtido com as sementes de nabo forrageiro, mas no caso da soja, foi impossível se extrair o óleo, mesmo com uma força aplicada de 30 toneladas, para esmagamento das sementes.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1: (a) Sementes de nabo forrageiro; (b) Torta após prensagem mecânica; (c) Separação de sólidos após centrifugação

Com relação à prensa ERCITEC, como se esperava, o rendimento da extração foi maior e a quantidade de óleo extraída representou 75% (levando em conta apenas o óleo recuperado no processo) do total de óleo nas sementes. No entanto, o procedimento para limpeza do equipamento, após o uso, é muito trabalhoso e demorado. A grande vantagem é a velocidade elevada de extração. A capacidade desse modelo (40 kg de sementes/hora) é considerada pequena para uso industrial, mas o caracteriza como alternativa interessante para unidades de pequeno porte.

4.2) DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO NAS SEMENTES DE NABO FORRAGEIRO

4.2.1) Extração com n-hexano e destilação para recuperação do óleo

Os resultados da etapa de extração do óleo das sementes de nabo forrageiro em equipamento tipo Soxhlet são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Extração do óleo de sementes de nabo forrageiro com n-hexano

Sementes trituradas de nabo forrageiro	Tara do balão de destilação	Balão mais óleo e hexano residual	Óleo mais hexano residual	
(g)	(g)	(g)	(g)	(%)
333,71	156,84	309,56	152,72	45,8%

O óleo recuperado após a destilação do solvente apresentou forte odor de hexano, indicando que a sua remoção completa não foi possível com o rota-evaporador. Outro indício da presença de hexano residual no óleo foi a massa recuperada que correspondeu a aproximadamente 45,8% da massa inicial de sementes trituradas. Esse número foi considerado elevado, baseado em Teixeira (2005a), que informa um teor igual a 28% (m/m), ou em Rios (2008), que apresenta um teor de 40% (m/m). Portanto, para se chegar ao verdadeiro teor de óleo nas sementes, o óleo obtido foi tratado termicamente para evaporação do n-hexano remanescente.

4.2.2) Determinação do teor de n-hexano remanescente no óleo

Para remoção completa do n-hexano, o óleo foi aquecido em estufa, conforme procedimento descrito no Item 3.2.2.2. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2. Vale ressaltar que o cheiro característico do hexano diminuiu muito, embora não tenha sido eliminado totalmente.

Tabela 4.2: Porcentagem de hexano remanescente no óleo após destilação do solvente

Elemento utilizado	Tara	Tara mais óleo mais hexano	Óleo mais hexano	Tara mais óleo	Hexano removido	Porcentagem de hexano na massa inicial	Valor médio relatado
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(%)
Cadinho 1	36,2464	41,2465	5,0001	40,3931	0,8534	17,1%	
Cadinho 2	26,1237	31,1436	5,0199	30,1808	0,9628	19,2%	
Cadinho 3	16,6507	21,6633	5,0126	20,7202	0,9431	18,8%	18,6%
Placa 1	21,8784	26,8802	5,0018	25,8935	0,9867	19,7%	
Placa 2	21,5737	26,5861	5,0124	25,6647	0,9214	18,4%	

Com os resultados das Tabelas 4.1 e 4.2, constata-se que dos 152,72 g de óleo mais hexano recuperados da extração em Soxhlet, 18,6% ou 28,4 g são devidos ao solvente evaporado na estufa. Portanto, a massa de óleo é obtida com a diferença $152,72 - 28,4 = 124,32$ g. Como a

massa inicial de sementes trituradas foi de 333,71 g, em termos percentuais, o teor de óleo nas sementes de nabo forrageiro é igual a $124,32/333,71 \times 100 = 37,25\%$. Esse resultado foi considerado aceitável e condizente com os dados da literatura. Além disso, ele serviu de base para se determinar a eficiência da extração mecânica por prensagem a frio, utilizada no laboratório. O teor elevado (37,25%) de óleo nas sementes é um dos aspectos que fazem do *Raphanus sativus* uma matéria-prima interessante para a produção de biodiesel.

4.3) DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DERIVADOS DOS AG E COMPOSIÇÃO DOS TG PRESENTES NO ONF

Conforme mencionado no Item 3.2.3, essa parte do trabalho foi desenvolvida em colaboração com os doutores Vany Ferraz¹⁰, Sérgio D. Segall¹¹ e William E. Artz¹².

4.3.1) Análise por CG-DIC (GC-FID) - Determinação dos teores de ésteres metílicos derivados dos AG do ONF

O perfil cromatográfico dos ésteres metílicos derivados dos AG do ONF – *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes (obtido após tratamento do óleo descrito no Item 3.2.3.1) é ilustrado no cromatograma da Figura 4.2. Outras informações complementares tais como: o nome popular desses AG; o Número de Carbono Equivalente – NCE parcial (de acordo com Podlaha et al., 1989 e necessário para ajudar na elucidação dos TG); os tempos de retenção dos ésteres metílicos derivados desses AG e a % (m/m) deles na composição do óleo são apresentadas na Tabela 4.3.

¹⁰ Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

¹¹ Centro Universitário de Belo Horizonte.

¹² Department of Food Science and Human Nutrition, University of Illinois - USA

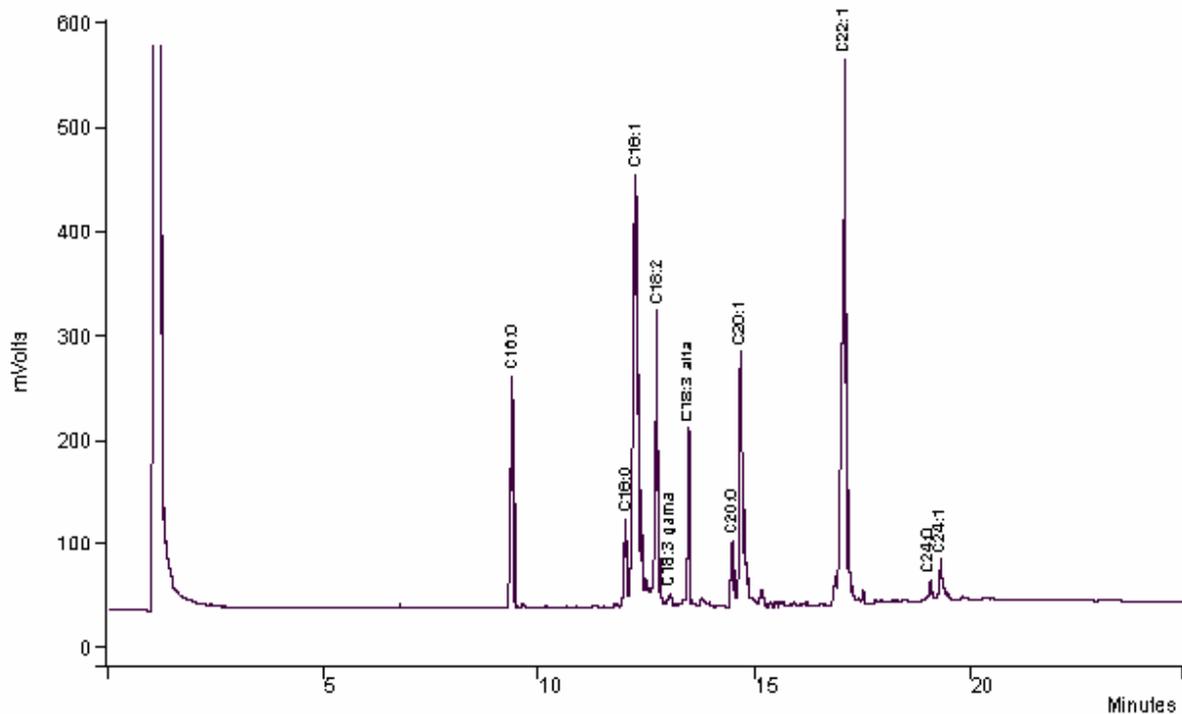


Figura 4.2: Cromatograma dos ésteres metílicos derivados dos AG do ONF

Tabela 4.3: Composição do ONF em AG

Ácidos graxos	Símbolo	NC/LD ^a	NCE parcial ^b	Tempo de retenção (min)	Composição (% m/m)
Palmítico	P	C16:0	16,00	9,4	7,0
Estearico	S	C18:0	18,00	12,0	3,6
Oléico	O	C18:1	15,05	12,2	27,9
Linoléico	L	C18:2	12,73	12,7	7,6
Linolênico	Ln	C18:3	10,81	13,5	4,6
Araquídico	A	C20:0	20,00	14,5	2,2
Gadoléico	G	C20:1	16,83	14,7	11,2
Erúcico	E	C22:1	18,64	17,1	33,3
Lignocérico	Lg	C24:0	24,00	19,1	0,6
Nervônico	N	C24:1	21,00	19,3	2,0
Total					100,0

^aNC = número de carbono; LD = Ligação dupla

^bNCE parcial = número de carbono equivalente parcial (PODLAHA e colaboradores, 1989).

De acordo com a análise dos ésteres metílicos derivados dos AG, o óleo nabo forrageiro é constituído, predominantemente, por dez AG, dos quais três estão em maior proporção: ácido

erúxico (33,3%), ácido oléico (27,9%) e ácido gadoléico (11,2%), os quais representam cerca de 72,4% do total de ácidos. Os outros sete estão presentes em menor quantidade e se distribuem preenchendo os 27,8% restantes, de acordo com a Tabela 4.3.

Segundo Deshpande (2002), o ácido erúxico é tóxico para os seres humanos e isso o torna impróprio à nossa alimentação. No entanto, esse aspecto do ONF, inicialmente negativo, se transforma em uma vantagem, ao considerá-lo como opção de matéria-prima para a indústria de biodiesel.

Considerando todas as combinações possíveis desses AG (tomados três a três, com repetição), constata-se que 220 TG diferentes poderiam compor o ONF. Como a elucidação das moléculas dos TG do óleo de *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes ainda não havia sido apresentada na literatura, foi feito um trabalho em colaboração com a Dra. Vany Ferraz (Departamento de Química da UFMG) e pesquisadores de outras instituições, para que esse estudo fosse desenvolvido e incorporado à tese. Esse estudo foi considerado uma contribuição importante e inédita desse trabalho.

Os NCE dos AG indicados na Tabela 4.3 foram utilizados para determinar os NCE teóricos dos TG. Os valores teóricos dos NCE dos TG são aproximadamente iguais à soma dos valores parciais dos AG que os compõe (PODLAHA et al. 1989). Eles definem a ordem de eluição desses compostos na cromatografia líquida e ajudam a prever onde um TG desconhecido aparecerá no cromatograma.

4.3.1.1) Análise por CLAE/DAD/EM-IES - Determinação da composição em TG do ONF

A Figura 4.3 mostra o cromatograma do óleo de *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes obtido por CLAE/DAD (HPLC/PDA) a 200 nm, (conforme procedimento descrito no Item 3.2.3.2). Neste cromatograma foram identificadas as combinações dos principais AG que compõem as moléculas de TG do ONF.

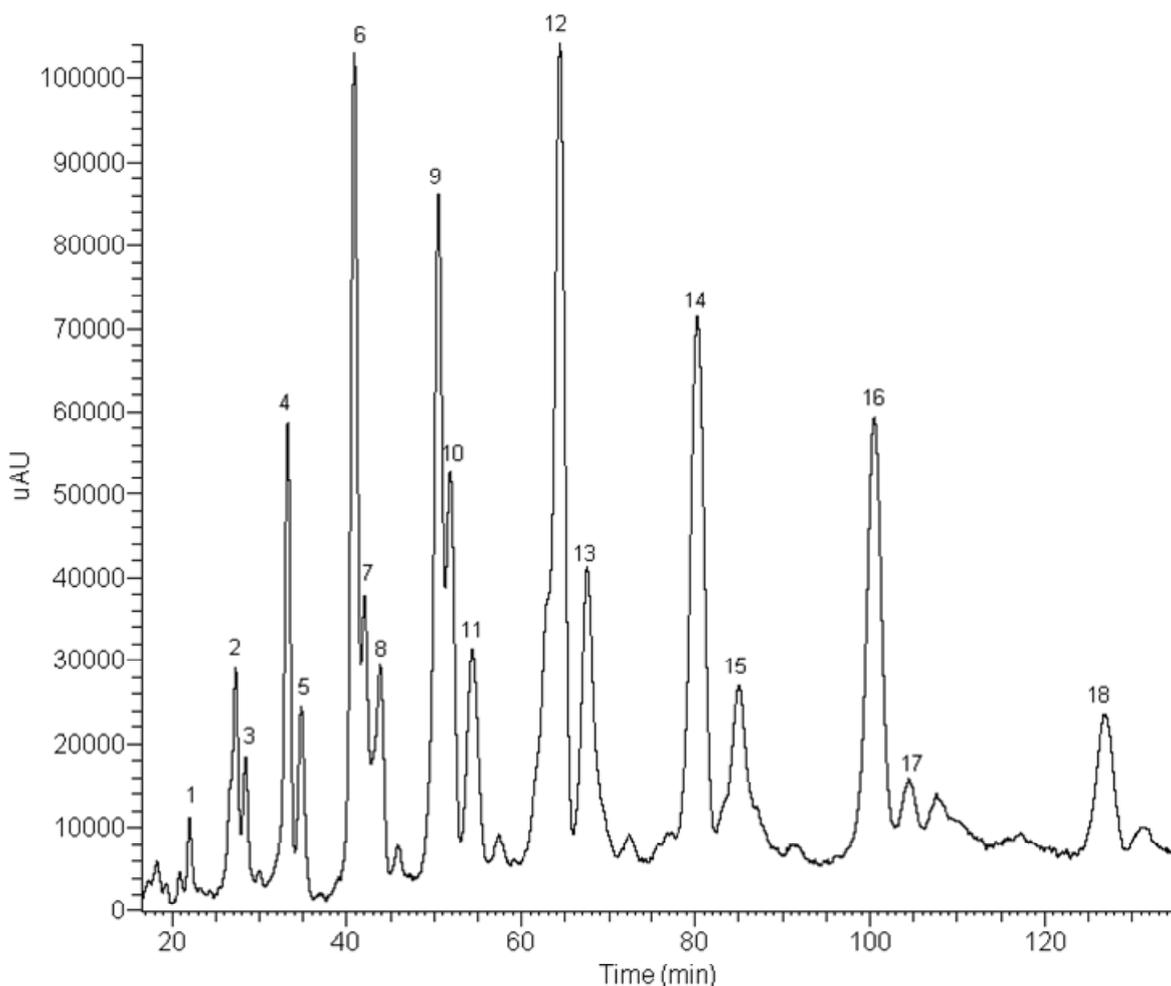


Figura 4.3: Cromatograma do ONF por CLAE-DAD/EM-IES: 1= LLLn; 2= LLL e LLnO; 3= PLnL; 4=LLnG; 5= PLL e POLn; 6= LLG; 7= OOL; 8= PLnG; 9= LLE; 10= OLG; 11= LLA e OLnA; 12= OLE e LGG; 13= OOG e SLG; 14= OOE e GGO; 15= SEL e GLA; 16= OGE; 17= PGE e SOE; 18= EEO e EGG

Apesar da análise cromatográfica ter utilizado duas colunas em série e do tempo de análise ter sido de aproximadamente 140 min, alguns TG coeluíram. Além disso, segundo Carelli (1993), a determinação quantitativa de TG utilizando detector de arranjo de diodos é dificultada, porque a resposta é influenciada pelo grau de insaturação da molécula. Mesmo assim, foi possível estimar a quantidade de TG baseado nas áreas dos picos do cromatograma mostrado na Figura 4.3. Essas quantidades foram expressas como % (m/m) e constam na Tabela 4.4, juntamente com a massa molar, o tempo de retenção na análise, os NCE e outros dados.

Tabela 4.4: TG do ONF: massa molar, tempo de retenção na análise, NCE, razão (m/z) de um dos picos relevantes do espectro de massas e sua porcentagem na composição do óleo

TG	Massa molar (g/mol)	Tempo de retenção ^a (min)	NEC		[M+Na-3] ⁺ (m/z)	Composição ^b (% m/m)
			Experimental	Teórico		
LLLn	877,4	22	36,4	36,3	897,6	0,6
LLL, LLnO	879,4	27,3	38,6	38,19-38,59	899,7	2,5
PLnL	853,4	28,4	39,0	39,5	873,7	1,2
LLnG	907,5	33,2	40,6	40,4	927,7	4,5
PLL, POLn	855,4	34,8	41,0	41,46-41,86	875,6	1,8
LLG	909,5	40,9	42,6	42,3	929,4	8,5
OOL	883,4	42	42,8	42,8	904,0	2,8
PLnG	883,4	43,8	43,2	43,6	903,8	3,0
LLE	937,5	50,5	44,5	44,1	957,8	8,9
OLG	911,5	51,8	44,8	44,6	931,7	4,9
LLA, OLnA	911,5	54,4	45,2	45,5	931,6	3,8
OLE, LGG	939,5	64,4	46,7	46,42-46,39	959,6	17,0
OOG, SLG	913,5	67,5	47,1	46,93-47,56	933,8	6,2
OOE, GGO	941,6	80,3	48,6	48,74-48,71	961,7	12,1
SEL, GLA	941,6	85,1	49,1	49,37-49,56	962,3	5,0
OGE	969,7	100,5	50,6	50,01-50,56	989,7	9,4
PGE, SOE	943,6	104,5	50,9	51,47-51,69	963,7	1,1
EEO, EGG	997,7	126,8	52,6	52,33-52,30	1017,6	3,6
Total						96,9

^a Valores extraídos do cromatograma da Figura 4.3;

^b Valores estimados com a integração da área dos picos do cromatograma da Figura 4.3.

Os espectros de massa no modo positivo (IES(+)-EM) dos quatro picos principais da Figura 4.3 (picos 9, 12, 14 e 16), são apresentados nas Figuras 4.4a-d. Estes espectros mostram a formação de dois fragmentos caracterizados pelos aductos $[M + Na - 3]^+$ e $[M + 2 Na]^+$. O primeiro formado pela massa molar (M) do TG com 3 deprotonações mais a adição de um átomo de sódio e o outro formado pela massa molar do TG com adição de dois átomos de sódio.

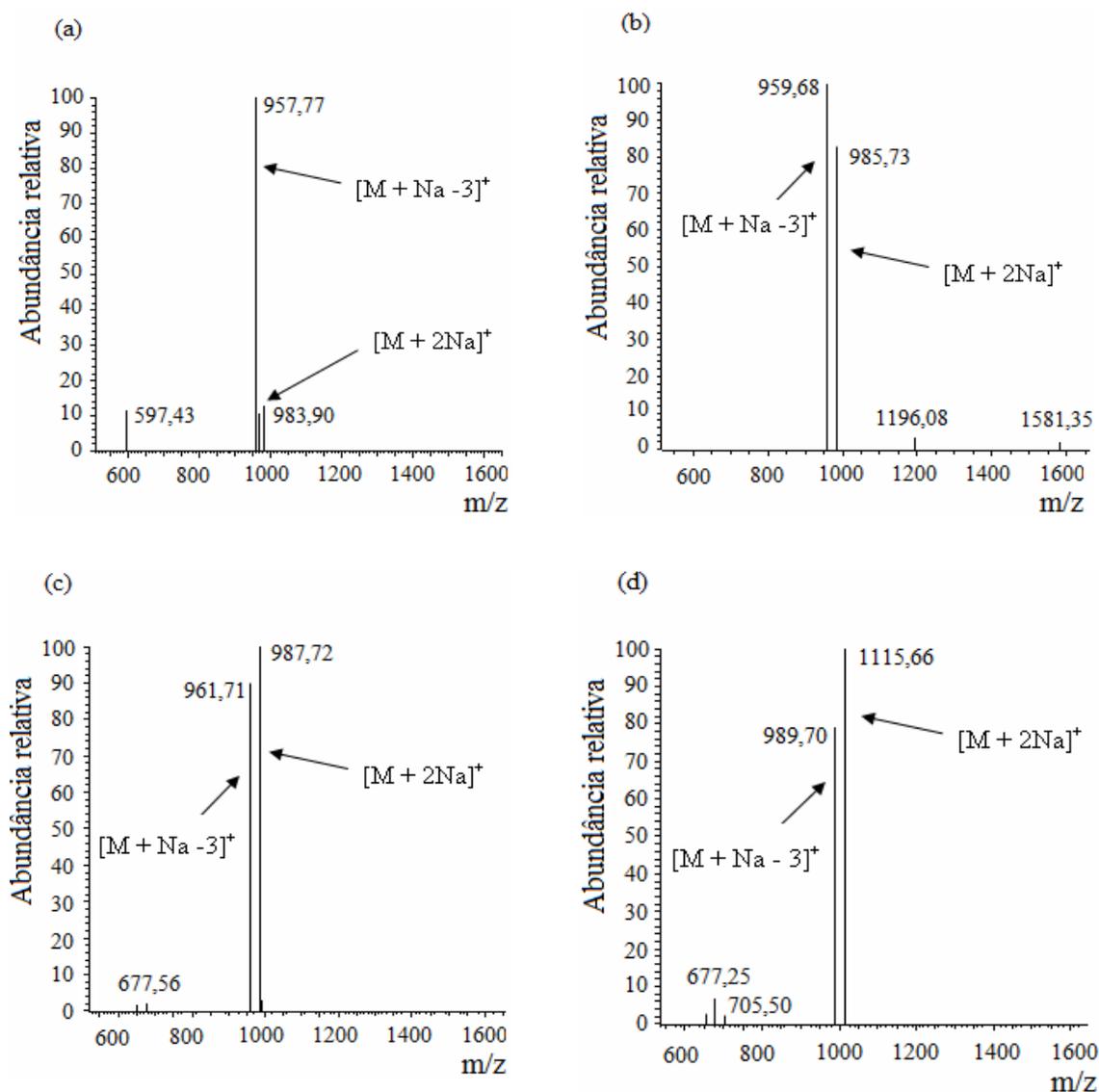


Figura 4.4: Espectro de massas de alguns TG do ONF: (a) LLE; (b) OLE e LGG; (c) OOE e GGO; (d) OGE

O sódio que aparece nos espectros de massa são impurezas na amostra e os seus fragmentos iônicos são mais abundantes do que as moléculas protonadas (LAMBERTO e SAITTA, 1995; HARTVIGSEN e colaboradores, 2001; DUFFIN e HENION, 1991). Segundo Segall e colaboradores (2004), os fragmentos de íons de AG e de DG não aparecem nos espectros porque eles não chegam a ser produzidos pela técnica de ionização por eletrospray, considerada uma técnica de ionização branda.

Por definição, o gráfico dos logaritmos dos tempos de retenção dos TG saturados contra os respectivos NCE é linear, e para a determinação dessa curva linear, são necessários dois ou mais TG saturados de referência. Nesse estudo foram utilizados como padrões de referência os TG Trimiristina – MMM e a Tripalmitina – PPP, que foram analisadas nas mesmas condições

cromatográficas do ONF. Os resultados desse cálculo dos NCE para os principais picos foram listados na Tabela 4.4.

A análise dos TG indica que o ONF tem uma composição relativamente complexa, que o espectro de massas somente não foi capaz de elucidar. A elucidação completa só foi possível com a análise conjunta dos resultados das técnicas aplicadas: CG-DIC para identificar os ésteres metílicos derivados dos AG presentes no óleo; CLAE/DAD, para se poder calcular o NCE dos TG e CLAE/EM/IES para determinar a massa molar dos TG presentes.

Assim, construiu-se uma planilha com todas as 220 possíveis combinações diferentes de AG para formar a molécula de TG, com suas respectivas massas molares e NCE teóricos. Depois disso, alguns picos do cromatograma da Figura 4.3 puderam ser esclarecidos apenas comparando o NCE experimental com os valores teóricos da planilha de dados. Finalmente, a partir dos aductos formados por colisão induzida registrados nos espectros de massas, foi possível inferir os TG mais prováveis de estarem presentes no ONF.

As principais moléculas de TG identificadas foram: LLG, LLE, OLE, LGG, OOE, GGO, OGE. Esses resultados são considerados outra contribuição importante da tese.

4.4) LEVANTAMENTO DE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ONF

Os valores das propriedades físico-químicas do ONF, determinadas conforme procedimentos descritos no Item 3.2.4, constam na Tabela 4.5.

A principal característica que torna os óleos vegetais impróprios para uso direto em motores do tipo diesel é sua elevada viscosidade cinemática que, no caso do ONF gira em torno de 42 mm²/s, de acordo com os dados da Tabela 4.5. Esse parâmetro é a principal razão para a exigência da transesterificação do óleo, reação que o transforma em um combustível com propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo.

Tabela 4.5: Propriedades físico-químicas do ONF

Propriedades		Resultados		Metodologia utilizada
		I	II	
Aspecto		LII ^a	LII ^a	Visual
Massa específica a 20 °C	(kg/m ³)	911,8	911,7	ASTM D 4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	(mm ² /s)	43,41	41,06	ASTM D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	(°C)	-	20	ASTM D 6371
Resíduo de carbono	(% m/m)	-	0,48	ASTM D 4530
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C		-	1a	ASTM D 130
Na	(mg/kg)	-	0,074	ABNT NBR 15556
Ca + Mg	(mg/kg)	-	0,43	
P	(mg/kg)	-	0,166	
Índice de acidez	(mg KOH/g)	0,541	0,7126	ASTM D 664
Índice e iodo	(g/100 g)	-	107	EN 14111
Teor de umidade	(% m/m)	0,079	-	Adolfo Lutz
Massa molar	(g/mol)	894,32 ^b	900,3 ^c	-

^a Límpido e isento de impurezas; ^b Valor determinado no início do trabalho, baseado na composição do óleo apresentada em Ferrari e colaboradores (2005); ^c Valor calculado, posteriormente, para a composição do óleo apresentada na Tabela 4.3.

De acordo com a Tabela 4.5, os dois valores do índice de acidez apresentados correspondem, respectivamente, a aproximadamente 0,28% e 0,37% de AGL e estão, portanto, abaixo do limite máximo de 0,5% sugerido por Knothe e colaboradores (2006) para uma reação de transesterificação eficiente. O mesmo acontece com o teor de umidade, que os autores recomendam ele seja inferior a 0,3%, no meio reacional.

Os resultados dos teores de Na, (Ca + MG) e P foram todos muito baixos e indicaram que o ONF não apresenta impedimento com relação a esses elementos para a síntese de biodiesel.

Finalmente, a massa molar o óleo foi utilizada para se determinar a quantidade de álcool empregada nas reações de transesterificação. Embora o valor utilizado no início do trabalho tenha sido ligeiramente inferior à massa molar real do óleo utilizado nos experimentos, essa diferença foi considerada desprezível e não comprometeu os resultados obtidos.

4.5) ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO DO ONF POR MEIO DA EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

Conforme Item 3.2.7, as amostras analisadas por espectrometria no infravermelho foram três. No entanto, a evolução dos espectros com o tempo foi praticamente idêntica para todas elas

e, aqui, apenas os espectros da amostra mantida fora da geladeira e da amostra degomada e mantida sob refrigeração são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

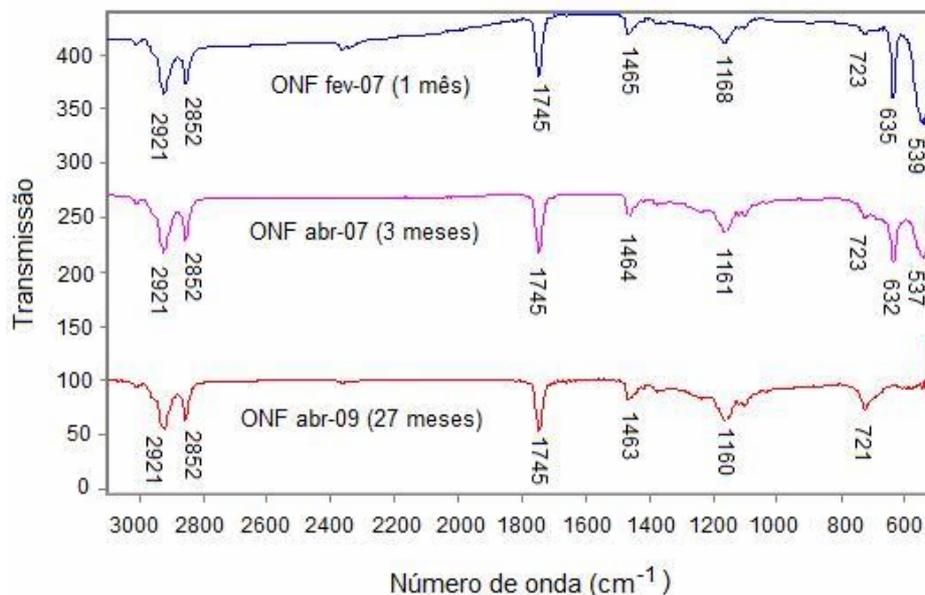


Figura 4.5: Evolução no tempo, do espectro no infravermelho de uma amostra de ONF mantida fora da geladeira

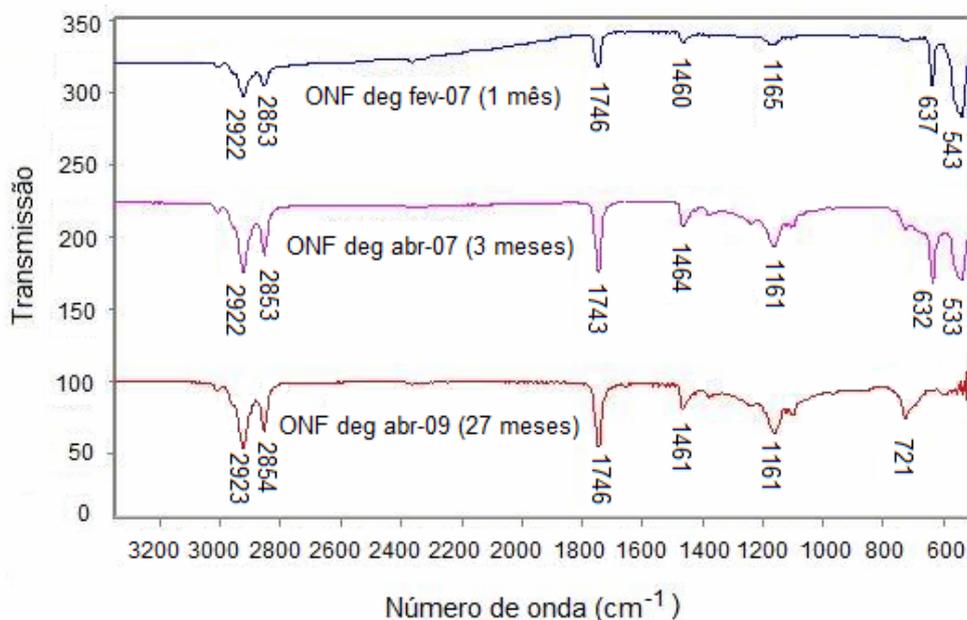


Figura 4.6: Evolução no tempo, do espectro no infravermelho de uma amostra de ONF degomado, mantida sob refrigeração

As únicas mudanças observadas com o envelhecimento do óleo, nos espectros no infravermelho ocorreram na região entre 500 cm^{-1} e 750 cm^{-1} , com o desaparecimento das bandas em torno de 540 cm^{-1} e 635 cm^{-1} , presentes nas amostras de óleo novo, seguido de um

aumento da intensidade da banda na região de 720 cm^{-1} , no óleo envelhecido. Outra constatação com a observação das Figuras 4.5 e 4.6 é que essas mudanças ocorreram nas duas amostras, independente de o armazenamento ter sido ou não sob refrigeração. As atribuições que foram feitas às bandas observadas nesses espectros constam na Tabela 4.6. Embora a banda na região de 540 cm^{-1} não tenha sido elucidada, acredita-se que ela também esteja relacionada à deformação C-H das ligações C=C cis, que são as ligações mais suscetíveis ao ataque no processo de oxidação das moléculas de TG presentes nos óleos vegetais, que ocorre com o envelhecimento do óleo.

Tabela 4.6: Atribuições às bandas observadas nos espectros no IV obtidos para o ONF

Absorção (cm^{-1})	Atribuições
2920	Estiramento assimétrico C-H de CH_2 e CH_3
2850	Estiramento simétrico C-H de CH_2 e CH_3
1744	Estiramento C=O de carbonila de éster
1464	Deformação angular C-H de CH_2
1160	Estiramento C-O
720	Deformação angular C-H de $(\text{CH}_2)_n$
636	Deformação C-H de C=C cis substituído

4.6) CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados nesse capítulo, algumas conclusões podem ser tiradas:

1. O dispositivo para extração de óleo com a prensa manual funcionou muito bem nos testes com sementes de girassol e nas operações com as sementes de nabo forrageiro. No entanto não foi possível extrair óleo das sementes de soja por esse processo, mesmo utilizando uma prensa com capacidade de carga superior a 30 toneladas. Essa facilidade de extração mecânica por prensagem a frio contribui para a diminuição dos custos na etapa de extração e é considerada uma das vantagens do nabo forrageiro como matéria-prima para produção de biodiesel.
2. O teor elevado de óleo nas sementes (37,25% (m/m), determinado em laboratório) e o percentual alto (da ordem de 33%, de acordo com a Tabela 4.3) do ácido graxo erúcio (22:1, tóxico para os seres humanos, segundo Deshpande, 2002), são outras características interessantes do nabo forrageiro, do ponto de vista do uso para produção de biodiesel.

3. As demais propriedades físico-químicas que foram levantadas não apresentaram nenhum impedimento para que o óleo seja utilizado na síntese de biodiesel ou que possa encarecer o processo global de produção na indústria. Os teores de Na, Ca, Mg, P, estão abaixo dos limites estabelecidos para o biodiesel (ver Anexo I) e o teor de umidade e o índice de acidez ficaram abaixo dos valores sugeridos por Knothe e colaboradores (2006) para que a síntese catalisada por base apresente rendimento elevado.
4. A elucidação da composição química das moléculas dos TG do ONF ainda não havia sido feita e o estudo realizado é considerado uma contribuição importante dessa tese.
5. Finalmente, os espectros no infravermelho das amostras do ONF evoluíram da mesma maneira, com o tempo de estocagem, independente das condições em que elas foram armazenadas. Isso parece indicar a necessidade de aditivos anti-oxidantes para assegurar a qualidade do óleo em períodos prolongados de armazenamento.

CAPÍTULO 5

SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF POR VIA CATALÍTICA

Este capítulo descreve e discute os resultados do estudo realizado para otimizar a síntese de biodiesel do ONF pela via catalisada. As reações de transesterificação do ONF foram conduzidas, preferencialmente, com etanol e etóxido ou etilato de sódio como catalisador, mas pelo fato do metanol ser o álcool mais utilizado nas indústrias do mundo inteiro, o emprego do metanol na reação catalisada por metóxido ou metilato de sódio também foi estudada.

5.1) OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE COM ETANOL E CATALISADOR ETÓXIDO (ETILATO) DE SÓDIO

Embora o metanol seja o álcool utilizado, prioritariamente, nas indústrias de biodiesel do mundo inteiro, o emprego do etanol apresenta algumas vantagens sobre o metanol. A principal delas está relacionada à questão ambiental. Como ambos os reagentes (etanol e óleo vegetal) são originados da biomassa renovável, toda a massa de CO₂ emitida para a atmosfera (decorrente da combustão do biodiesel nos motores) é previamente capturada durante a fase agrícola da cadeia de produção, em decorrência do processo fotossintético. Com isso, o ciclo do carbono se fecha e não há emissões líquidas para a atmosfera. Outras vantagens do emprego do etanol com relação ao metanol são: toxicidade muito inferior e menor volatilidade, proporcionando maior segurança no armazenamento e no manuseio. Finalmente, no caso especial do Brasil, líder mundial na produção de etanol da cana-de-açúcar, existe a grande vantagem da disponibilidade do álcool no mercado interno e do menor custo de produção em relação ao metanol. O uso de etanol para produção de biodiesel também amplia o seu consumo no país, trazendo oportunidades para as usinas brasileiras.

Conforme descrito no Item 3.3.1, as sínteses com etanol foram divididas em duas etapas para proporcionar um estudo amplo do processo: uma de seleção de variáveis e outra de otimização das condições de síntese. Um conjunto menor de experimentos também foi organizado e realizado ao final da segunda etapa de otimização, para se estudar uma região vizinha ao domínio experimental, indicativa de bons rendimentos de síntese.

A Tabela 5.1 contém os experimentos que foram realizados de acordo com os procedimentos descritos nos Itens 3.3 e 3.3.1 e os respectivos resultados.

Tabela 5.1: Experimentos realizados no Planejamento Fatorial 2^{5-1} e teor de ésteres nos produtos das sínteses com etanol e catalisadas por etóxido de sódio

Identificação dos experimentos ^a	T (°C)	T (min)	RM (etanol/óleo)	Rotação (rpm)	Catalisador (% (m/m))	Éster (% (m/m))
PFFEtK - 15	36	10	6	500	1,5	88,1
PFFEtK - 3	60	10	6	500	0,9	93,9
PFFEtK - 18	36	110	6	500	0,9	90,7
PFFEtK - 16	60	110	6	500	1,5	98,9
PFFEtK - 4	36	10	14	500	0,9	89,4
PFFEtK - 7	60	10	14	500	1,5	94,7
PFFEtK - 6	36	110	14	500	1,5	87,7
PFFEtK - 17	60	110	14	500	0,9	94,4
PFFEtK - 13	36	10	6	3200	0,9	94,7
PFFEtK - 5	60	10	6	3200	1,5	92,0
PFFEtK - 19	36	110	6	3200	1,5	86,7
PFFEtK - 10	60	110	6	3200	0,9	77,1
PFFEtK - 9	36	10	14	3200	1,5	86,6
PFFEtK - 8	60	10	14	3200	0,9	85,7
PFFEtK - 11	36	110	14	3200	0,9	91,3
PFFEtK - 14	60	110	14	3200	1,5	89,5
PFFEtK - 2	48	60	10	1850	1,2	92,9
PFFEtK - 12	48	60	10	1850	1,2	91,5
PFFEtK - 1	48	60	10	1850	1,2	92,7

^a PFFEtK - n° = número do experimento do Planejamento Fatorial Fracionário com etanol, realizado no reator Kettle.

De acordo com a Tabela 5.1, os limites dos parâmetros no Planejamento Fatorial Fracionário mostram, que os estudos da síntese de biodiesel do ONF catalisada por etóxido de sódio foram realizados em uma ampla faixa de variabilidade. Com o tratamento dos resultados em planilhas eletrônicas desenvolvidas no programa Excel, no Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – LQTA/UNICAMP, os efeitos das variáveis sobre o teor de ésteres nos produtos foram identificados e apresentados na Tabela 5.2 (LQTA, s/d).

Tabela 5.2: Efeito das variáveis sobre o teor de ésteres nos produtos das reações com etanol e catalisadas por etóxido de sódio

	Efeitos ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	90,45 ± 0,17	520,68	3,69E-06
	T	1,38 ± 0,38	3,63	0,068
	t	-1,10 ± 0,38	2,91	0,101
	RM	-0,35 ± 0,38	0,92	0,453
SG	Rotação	-4,28 ± 0,38	11,29	0,008
	Catalisador	0,87 ± 0,38	2,31	0,147
	T × t	-0,50 ± 0,38	1,32	0,317
	T × RM	0,95 ± 0,38	2,51	0,129
SG	T × Rot	-5,13 ± 0,38	13,54	0,005
SG	T × Cat	5,13 ± 0,38	13,54	0,005
SG	t × RM	2,73 ± 0,38	7,20	0,019
SG	t × Rot	-2,50 ± 0,38	6,60	0,022
	t × Cat	1,45 ± 0,38	3,83	0,062
	RM × Rot	1,00 ± 0,38	2,64	0,118
	RM × Cat	-1,45 ± 0,38	3,83	0,062
	Rot × Cat	0,63 ± 0,38	1,65	0,241

^a SG indica que o efeito da variável é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

De acordo com a Tabela 5.2, observa-se que a rotação do agitador foi a variável com maior e efeito negativo (-4,28) sobre o teor de éster no produto da reação. Isso quer dizer que quando se elevou a rotação do agitador de 500 rpm para 3200 rpm, em média o teor de éster diminuiu. Além disso, o valor-*P* ($0,008 \leq 0,05$) indicou que o efeito dessa variável foi considerado significativo, no teste de hipóteses estatístico. Isso quer dizer que a magnitude desse efeito é significativamente maior do que a incerteza associada a sua determinação. Esse efeito também foi negativo quando a rotação interagiu com a temperatura (-5,13) ou com o tempo de reação (-2,5), sugerindo que uma agitação extremadamente vigorosa dos reagentes deve ser evitada para se assegurar um rendimento satisfatório na síntese de biodiesel. Os respectivos valores-*P* $\leq 0,05$ (0,005 e 0,022) indicaram que esses efeitos negativos foram significativos.

Por outro lado, a razão molar etanol/óleo foi a variável que teve menor efeito (-0,35) sobre o resultado, ao variar de 6:1 a 14:1, e o valor-*P* = 0,453 > 0,05 indicou que esse efeito da RM sobre o teor de éster no produto não foi significativo. Com relação às interações da RM com outras variáveis do processo, no caso da interação com o tempo o efeito foi positivo e

significativo (2,73 e valor- $P = 0,019$), mas a interação com a temperatura não foi significativa (0,95 e valor- $P = 0,129$). Entre as demais interações de variáveis, a que teve maior efeito e significância sobre o rendimento da reação foi a interação da temperatura com a concentração do catalisador (5,125 e valor- $P = 0,005$). Essa interação positiva quer dizer que nos experimentos realizados com a temperatura no nível mais alto (60 °C), os resultados tenderam a melhorar, ao se elevar a concentração do catalisador do nível mais baixo (0,9%) para o nível mais alto (1,5%).

Em consequência dessas observações, as três variáveis selecionadas para comporem o Planejamento Doehlert, com o objetivo de se buscar as condições ótimas de síntese de biodiesel com etanol e catalisada por etóxido de sódio foram: tempo de reação (t , variando de 6 min a 70 min), temperatura (T , variando de 30 °C a 50 °C) e a concentração de catalisador (C , variando de 0,9% a 1,7% (m/m)), conforme mencionado no Item 3.3.1. A razão molar e a rotação do agitador foram fixadas, respectivamente, em 6:1 e 500 rpm e os resultados obtidos constam na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 3V e resultados obtidos nas sínteses com etanol e catalisadas por etóxido de sódio

Identificação do experimento ^a	t	T	Cat	Produto		Valores estimados ^b		
				Massa (g)	Ésteres (% (m/m))	($\alpha=5\%$) (g)	($\alpha=5\%$) Ésteres (% (m/m))	($\alpha=5,9\%$)
D3VEtK - 3	1	0	0	61,50	93,4	62,66	91,8	91,8
D3VEtK - 11	0,5	0,866	0	50,48	89,2	52,32	89,7	88,5
D3VEtK - 7	0,5	0,289	0,817	59,31	85,2	60,18	85,6	85,2
D3VEtK - 2	0,5	-0,866	0	58,70	97,4	60,24	94,4	95,5
D3VEtK - 13	0,5	-0,289	-0,817	60,58	86,4	61,75	87,2	87,6
D3VEtK - 9	-0,5	0,866	0	56,11	86,5	55,39	86,4	87,6
D3VEtK - 8	-0,5	0,289	0,817	54,41	85,0	56,25	82,3	82,7
D3VEtK - 4	-0,5	-0,866	0	58,18	90,1	57,17	91,1	90,0
D3VEtK - 10	-0,5	-0,289	-0,817	63,54	83,1	65,68	83,9	83,5
D3VEtK - 14	-1	0	0	60,51	87,1	62,66	85,3	85,3
D3VEtK - 15	0	0,577	-0,817	61,31	85,0	62,11	83,8	83,8
D3VEtK - 6	0	-0,577	0,817	60,08	86,7	61,47	86,9	86,9
D3VEtK - 12	0	0	0	62,67	87,9	62,66	88,6	88,6
D3VEtK - 1	0	0	0	63,22	89,1	62,66	88,6	88,6
D3VEtK - 5	0	0	0	62,08	88,7	62,66	88,6	88,6

^a D3VEtK - n° = número do experimento do Planejamento Doehlert com três variáveis, com etanol e realizado no reator Kettle. ^b Valores estimados pelos coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste = α ; Condições: razão molar et/ól = 6:1 e rotação = 500 rpm.

Para esse Planejamento Doehlert foram gerados dois modelos de regressão: um para a massa recuperada (g) de produto purificado e outro para o teor de ésteres (% (m/m)) nesse produto.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.3, constata-se que os resultados obtidos se aproximaram dos valores estimados, tanto para a massa recuperada de produto purificado, quanto para o teor de ésteres nos produtos das reações, em toda a região do domínio experimental. Após o tratamento dos dados nas planilhas eletrônicas do LQTA/UNICAMP, as significâncias dos termos dos modelos obtidos para a massa recuperada de produto purificado e para o teor de ésteres obtidos foram apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Tabela 5.4: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para a massa recuperada de produto purificado

	Coeficientes ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG Média	62,66 ±	0,33	190,35	2,76E-05
t	-0,15 ±	0,29	0,52	0,654
SG T	-2,80 ±	0,29	9,83	0,010
SG C	-2,37 ±	0,28	8,32	0,014
t ²	-1,65 ±	0,52	3,17	0,087
SG T ²	-8,50 ±	0,52	16,34	0,004
C ²	-1,64 ±	0,49	3,32	0,080
SG t x T	-3,55 ±	0,66	5,39	0,033
SG t x C	6,07 ±	0,74	8,25	0,014
SG T x C	-4,16 ±	0,74	5,65	0,030

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Ao se analisar as Tabelas 5.4 e 5.5, constata-se que os coeficientes estimadores da influência da temperatura foram negativos tanto sobre a massa recuperada do produto purificado (-2,80), quanto sobre o teor de ésteres nesses produtos (-2,73). Os estimadores foram negativos, também, nas interações da temperatura com o tempo de reação: -3,55 para a massa e -2,67 para o teor de ésteres. O mesmo ocorreu nas interações da temperatura com a concentração de catalisador: (-4,16) para a massa e (-1,08) para o teor de ésteres. Esses fenômenos parecem indicar que o aumento da temperatura pode favorecer reações concorrentes à de transesterificação, criando produtos indesejáveis, como sabões, reduzindo a eficiência da síntese de biodiesel.

Tabela 5.5: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel

	Coeficientes ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>	
SG	Média	88,57 ±	0,34	261,21	1,47E-05
SG	t	3,25 ±	0,29	11,08	0,008
SG	T	-2,73 ±	0,29	9,31	0,011
	C	0,49 ±	0,29	1,67	0,238
	t ²	1,66 ±	0,54	3,10	0,090
SG	T ²	2,42 ±	0,54	4,52	0,046
SG	C ²	-6,02 ±	0,51	11,85	0,007
	t x T	-2,67 ±	0,68	3,93	0,059
	t x C	-0,97 ±	0,76	1,28	0,328
	T x C	-1,08 ±	0,76	1,42	0,290

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Na Tabela 5.4, o estimador do tempo da reação foi insignificante (-0,15; com valor-*P* = 0,64) para impactar na recuperação da massa de produto purificado. No entanto, na Tabela 5.5 ele se mostrou significativo (3,25; valor-*P* = 0,008) ao estimar o teor de ésteres, indicando que as reações com tempos mais longos (dentro do domínio experimental pesquisado) tenderam a apresentar rendimentos mais altos.

O coeficiente da variável concentração do catalisador foi bastante negativo (-2,37) para a massa recuperada de biodiesel e insignificante (0,49), para o teor de ésteres. Por outro lado, os estimadores do termo quadrático do catalisador foram negativos nos dois modelos: -1,64 para a massa e -6,02 para o teor de ésteres. Quando o estimador de um termo quadrático em um modelo é muito negativo, como nesse caso para o teor de ésteres, isso é um indicativo de que a variável em questão deve apresentar um valor específico (ótimo) correspondente a uma resposta máxima do modelo de regressão. As relações matemáticas dos modelos que foram gerados para a massa recuperada de produto purificado e para o teor de ésteres neles são representadas, respectivamente, pelas Equações 5.1 e 5.2¹³, em função das variáveis codificadas. Nelas constam apenas os coeficientes significativos das Tabelas 5.4 e 5.5.

¹³ Na Equação 5.2, o termo -2,67 *t* *T* foi incluído, porque o valor-*P* (0,059) foi apenas ligeiramente maior do que $\alpha = 0,05$.

$$\text{Massa} = 62,66 - 2,8 T - 2,37 C - 8,5 T^2 - 3,55 tT + 6,07 tC - 4,16 TC \quad (5.1)$$

$$\text{Éster} = 88,57 + 3,25 t - 2,73 T + 2,42 T^2 - 6,02 C^2 - 2,67 tT \quad (5.2)$$

Nas equações acima, os termos tT , tC e TC representam as diversas interações entre as variáveis do processo. A relação entre os valores codificados e os valores decodificados das variáveis é estabelecida pela Equação 5.3, em que: C = valor codificado da variável; X = valor decodificado da variável; X_0 = valor decodificado no ponto central; ΔX = diferença entre os valores decodificados máximo e no ponto central e α = valor codificado extremo, positivo, de cada variável.

$$C = \frac{X - X_0}{\Delta X} \alpha \quad (5.3)$$

A derivada da Equação 5.2 em relação ao catalisador (C) e igualada a zero proporciona que se chegue ao resultado codificado igual a “0”, o que corresponde a 1,3% (m/m; massa de catalisador/massa de óleo) de catalisador

As ANOVA desses modelos são apresentadas nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente para a massa recuperada de produto purificado e para o teor de ésteres no biodiesel.

Tabela 5.6: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para a massa recuperada de produto purificado

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	$F_{\text{cal}}^{\text{d}}$	valor- P
SG Regressão	168,98	9	18,78	10,59	0,009
Resíduos	8,87	5	1,77		
Falta de ajuste do modelo	8,22	3	2,74	8,43	0,108
Incerteza do experimento	0,65	2	0,33		
Total	177,84	14			
% da variância explicável:					95,01
% máxima que se pode explicar da variância:					99,63

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{\text{cal}} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor- P correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

Tabela 5.7: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	valor- <i>P</i>
SG Regressão	170,45	9	18,94	8,303	0,016
Resíduos	11,41	5	2,28		
Falta de ajuste do modelo	10,72	3	3,57	10,355	0,089
Incerteza do experimento	0,69	2	0,34		
Total	181,85	14			
% da variância explicável:					93,73
% máxima que se pode explicar da variância:					99,62

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{\text{cal}} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

De acordo as Tabelas 5.6 e 5.7, os valores-*P* iguais a 0,108 e 0,089, respectivamente para a massa recuperada e o teor de ésteres, revelam que o teste de hipóteses estatístico para a falta de ajuste de ambos os modelos não foi significativa, indicando que eles se ajustaram bem aos resultados experimentais. Esse bom ajuste dos modelos, juntamente com as incertezas aleatórias dos experimentos, também baixas (representadas pelas somas dos quadrados iguais a 0,65 e 0,69, respectivamente, nas Tabelas 5.6 e 5.7), foram responsáveis pela significância dos dois modelos de regressão, confirmados pelos valores-*P* iguais a 0,009 e 0,016. Isso quer dizer que as variâncias dos valores estimados pelos modelos de regressão são significativamente maiores do que as variâncias dos resíduos, conferindo-lhes uma boa capacidade de estimar resultados dentro do domínio experimental estudado.

As retas de ajuste desses modelos (onde constam os coeficientes de determinação R^2), juntamente com a distribuição dos resíduos deixados por eles podem ser verificadas nas Figuras 5.1 e 5.2, para a massa recuperada de biodiesel e o teor de ésteres nos produtos da reação, respectivamente.

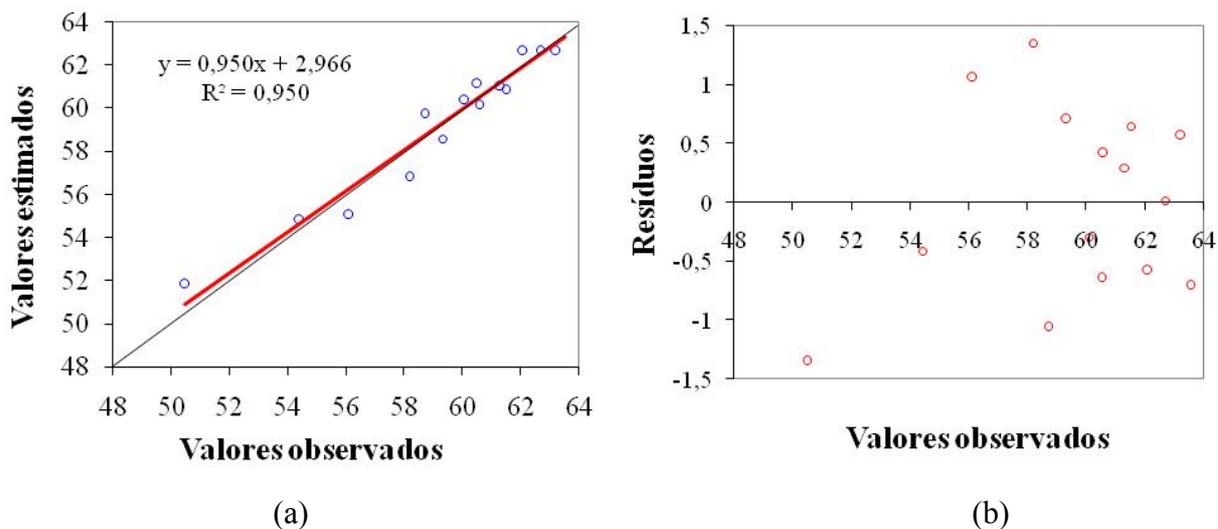


Figura 5.1: Modelo Doehlert 3V para a massa recuperada de biodiesel sintetizado com etanol e etóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

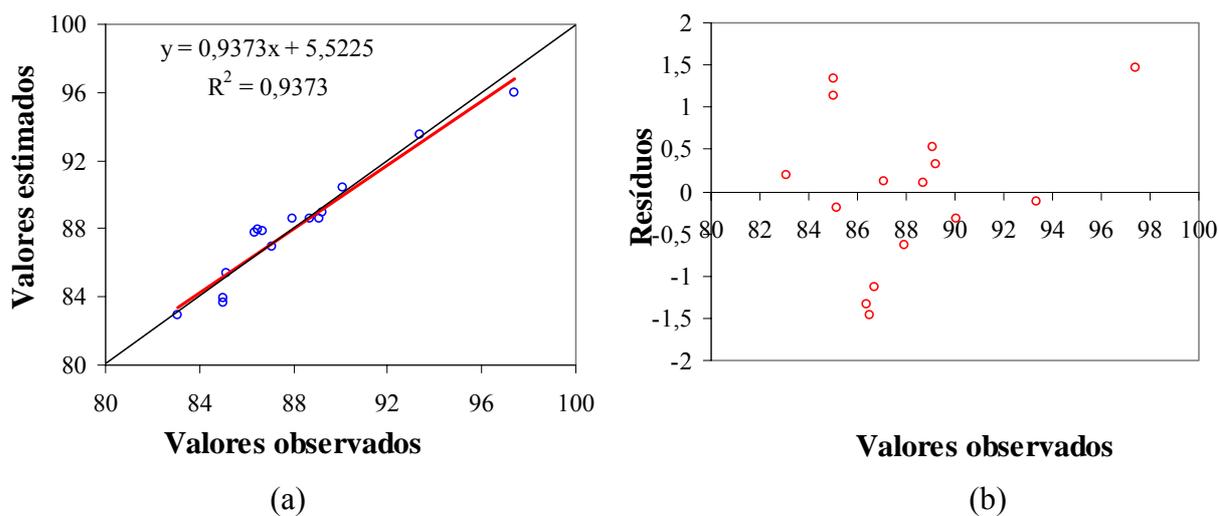


Figura 5.2: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel sintetizado com etanol e etóxido de sódio: (a) Valores estimados versus valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

A ausência de uma tendência particular observada na distribuição dos resíduos das Figuras 5.1b e 5.2b são indícios da aleatoriedade dos resultados dos experimentos.

As superfícies de respostas obtidas para esses modelos, em função das variáveis decodificadas temperatura e tempo de reação, são apresentadas nas Figuras 5.3a e 5.3b, respectivamente, para a massa recuperada de biodiesel e para o teor de ésteres. Os gráficos foram

gerados para uma concentração de etóxido de sódio igual a 1,3% (m/m), determinada como sendo a concentração ótima do catalisador para a síntese de biodiesel do ONF, conforme mencionado anteriormente.

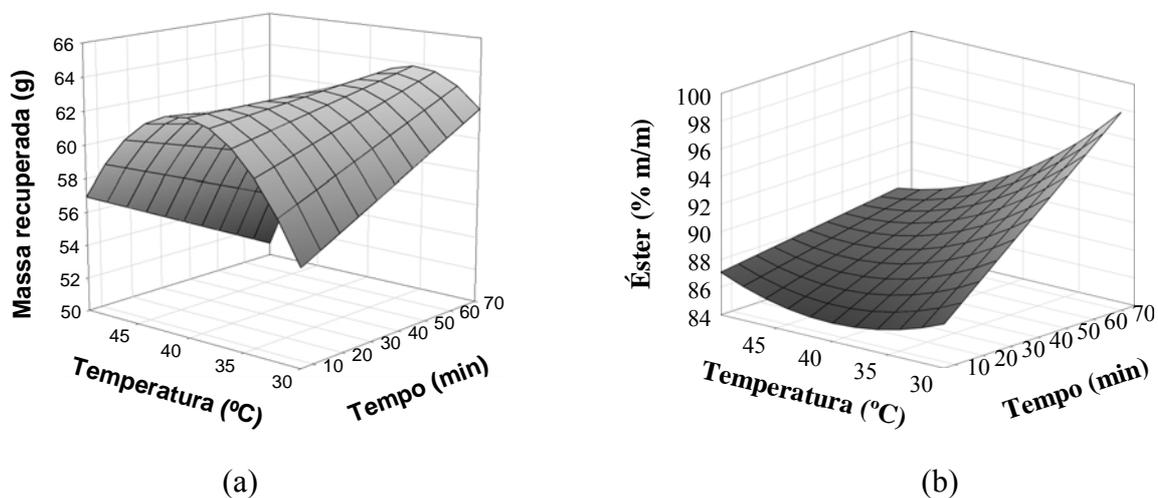


Figura 5.3: Superfícies de resposta dos modelos Doehlert 3V, para uma concentração de etóxido de sódio igual a 1,3% (m/m) : (a) Para a massa recuperada de biodiesel; (b) Para o teor de ésteres em biodiesel

Embora a Figura 5.3a sugira que a temperatura ideal para uma recuperação máxima de produto purificado seja em torno de 38 °C, a Figura 5.3b indica que a temperatura adequada para que o teor de ésteres nesse produto seja elevado deve ser de 30 °C. Para resolver essa questão, e poderem-se determinar as condições ótimas de síntese (de forma que o biodiesel apresentasse o máximo teor de ésteres, ao mesmo tempo em que uma quantidade satisfatória dele pudesse ser recuperada, após o processo de purificação) o gráfico com a interseção de curvas de níveis obtidas para os dois modelos foi apresentado na Figura 5.4.

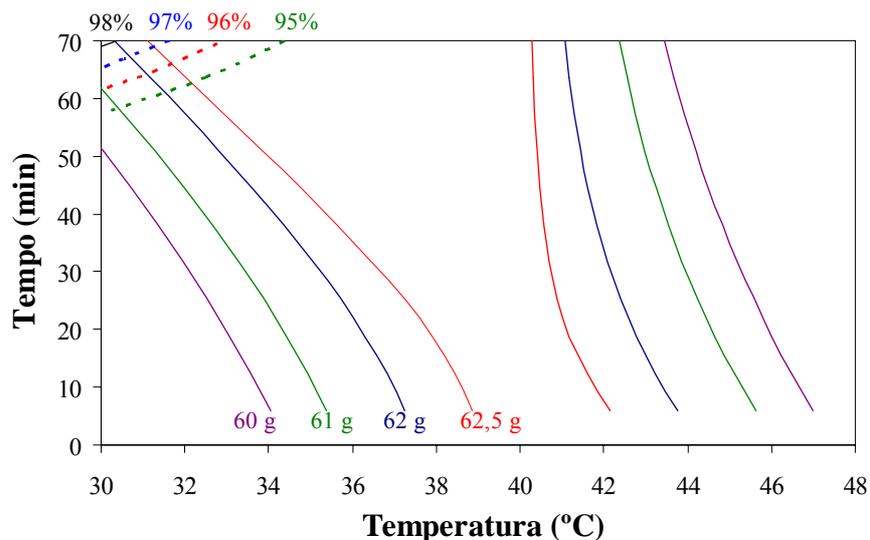


Figura 5.4: Interseção de curvas de níveis das massas recuperadas de biodiesel e dos teores de ésteres de acordo com o Planejamento Doehlert 3V na síntese catalisada por etóxido de sódio

De acordo com essa figura, o extremo superior esquerdo sugere as condições ótimas de síntese: temperatura = 30 °C; tempo = 70 min; etóxido de sódio = 1,3% (m/m); razão molar (etanol/óleo) = 6:1 e rotação do agitador = 500 rpm, nas quais as estimativas para a massa recuperada de biodiesel e o teor de ésteres foram iguais a, respectivamente, 61,78 g e 98,3% (m/m).

Para testar essas previsões dos modelos, uma nova síntese foi realizada nas condições acima e os resultados obtidos foram: um pouco¹⁴ mais do que a 60,5 g de produto recuperado e conteúdo de ésteres igual a 97,9% (m/m). Além do teor de ésteres e da massa recuperada de biodiesel, outros ensaios físico-químicos foram realizados para verificar a conformidade da amostra com as respectivas especificações da Resolução ANP N° 7, de março de 2008, para o biodiesel comercializado no país. Esses resultados foram apresentados na Tabela 5.8.

¹⁴ Acidentalmente, uma pequena parcela de massa foi perdida, ao transportar o biodiesel para o vial com uma pipeta, após a etapa de purificação.

Tabela 5.8: Resultados de algumas propriedades físico-químicas do biodiesel de nabo forrageiro e especificações da ANP

Propriedades		Resolução ANP N° 7	Resultado	Metodologia
Aspecto	-	LII ^a	LII	Visual
Teor de ésteres	(% (m/m))	Mín. 96,5%	97,9	EN 14103
Massa específica a 20 °C	(kg/m ³)	850 a 900	872,1	ASTM D 4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	(mm ² /s)	3,0 a 6,0	5,511	ASTM D 445
Ponto de fulgor	(°C)	Mín. 100 ^b	157,2	ASTM D 93
Ponto de entupimento de filtro a frio	(°C)	Máx. 19	5	ASTM D 6371
Resíduo de carbono	(% (m/m))	0,05	0,03	ASTM D 4530
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C		Máx. 1	1a	ASTM D 130
Na + K	(mg/kg)	Máx. 5	1,774 ^c	ABNT NBR 15556
Ca + Mg	(mg/kg)	Máx. 5	1,509	
P	(mg/kg)	Máx. 10	0,446	
Índice de acidez	(mg KOH/g)	Máx. 0,5	0,21	ASTM D 664
Índice de iodo	(g/100 g)	Anotar	96	EN 14111

^a Límpido e isento de impurezas; ^b Se o ponto de fulgor for superior a 130 °C, não é necessário determinar o teor de metanol ou etanol na amostra; ^c Esse valor se refere ao Na, porque o K não foi determinado.

Com esses resultados, a capacidade do modelo para estimar tanto a massa recuperada de biodiesel quanto o teor de ésteres nas amostras foi confirmada. Além disso, a conformidade dos resultados dos demais ensaios físico-químicos com a Resolução ANP n° 7 é um forte indício da boa qualidade do biodiesel do ONF e parece indicar que a síntese catalisada por etóxido de sódio pode ser conduzida em uma única etapa de reação.

Conforme mencionado no Item 3.3.1, apesar do bom resultado do experimento de teste do modelo, a Figura 5.4 mostrou uma tendência a se obter teores de ésteres elevados com o aumento do tempo de reação. Para testar essa tendência observada, uma região vizinha ao domínio experimental anterior foi estudada, por meio de outro Planejamento Doehlert (dessa vez estudando apenas duas variáveis: tempo de reação e razão molar) em que os tempos de reação foram superiores a 70 min. Nesses novos experimentos, a razão molar etanol/óleo foi incluída como segunda variável para compor a estrutura do Planejamento Doehlert, uma vez que a temperatura ótima fora definida como igual a 30 °C e não teria sentido variá-la. A concentração do etóxido de sódio e a rotação do agitador também foram mantidas nas condições ótimas

obtidas para o modelo com três variáveis (1,3% (m/m) e 500 rpm, respectivamente). Os resultados desse Planejamento Doehlert com duas variáveis são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 2V e resultados obtidos para o novo domínio experimental na síntese com etanol e catalisada por etóxido de sódio

Identificação do experimento ^a	t	RM	T (min)	RM (etanol/óleo)	Éster (% (m/m))	Valores estimados ^b	
						($\alpha=9,9\%$)	($\alpha=29,8\%$)
	Codificados					Éster (% (m/m))	
D2VEtK-3	1,0	0	100	8	100,5	100,4	100,4
D2VEtK-6	0,5	0,866	93	10	100,8	100,6	100,9
D2VEtK-4	-1,0	0	70	8	98,1	98,1	98,1
D2VEtK-9	-0,5	-0,866	78	6	99,7	98,1	98,5
D2VEtK-1	0,5	-0,866	93	6	100,9	100,6	100,9
D2VEtK-8	-0,5	0,866	78	10	100,0	99,5	99,8
D2VEtK-5	0	0	85	8	100,2	100,2	100,2
D2VEtK-2	0	0	85	8	99,9	100,2	100,2
D2VEtK-7	0	0	85	8	100,6	100,2	100,2

^a D2VEtK - n° = número do experimento do Planejamento Doehlert com duas variáveis, com etanol e realizado no reator Kettle. ^b Valores estimados pelos coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste = α ; Condições: temperatura = 30 °C, catalisador = 1,3% m/m e rotação = 500 rpm.

Nesse novo planejamento de experimentos, o biodiesel recuperado após o procedimento de purificação deixou de ser pesado e, como fora previsto, os resultados apresentados na Tabela 5.9 confirmaram a tendência apresentada pelo modelo anterior, de apresentar teores de ésteres superiores a 98% (m/m). Os resultados obtidos para teores de ésteres superiores a 100% não têm sentido físico ou químico e foram atribuídos às incertezas do processo analítico. No entanto, eles são indicativos de que as reações tiveram rendimento elevado e que o teor de ésteres nos produtos deve aproximar-se de 100%.

As significâncias dos termos desse novo modelo constam na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel

	Coeficientes ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	100,23 ± 0,20	494,35	4,092E-06
SG	t	1,15 ± 0,20	5,68	0,030
	RM	0,05 ± 0,20	0,27	0,812
	t ²	-0,94 ± 0,32	2,94	0,099
	RM ²	0,45 ± 0,32	1,39	0,298
	t x RM	-0,23 ± 0,41	0,56	0,635

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Aqui, novamente a razão molar não se mostrou como variável significativa, devido ao valor-*P* = 0,812 (na Tabela 5.2, a razão molar não se mostrara significativa, durante a etapa de seleção de variáveis) e sua interação com o tempo também não o foi.

A nova relação matemática que expressa o teor de ésteres para o modelo de regressão com duas variáveis (em função das variáveis codificadas) é apresentada na Equação 5.4, onde constam apenas os termos com maior significância no teste de hipóteses estatístico. A decodificação dessas variáveis deve ser feita por meio da Equação 5.3 (ver página 80).

$$\text{Éster} = 100,23 + 1,15 t - 0,94 t^2 \quad (5.4)$$

A Tabela 5.11 apresenta a ANOVA, em que os testes de hipóteses estatísticos confirmaram o bom ajuste do modelo aos resultados experimentais (valor-*P* = 0,724 > 0,05 para a falta de ajuste) e uma boa capacidade de predição do modelo de regressão (valor-*P* = 0,032 < 0,05 para a regressão linear).

Tabela 5.11: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	valor- P
SG Regressão	5,60	5	1,12	12,577	0,032
Resíduos	0,27	3	0,09		
Falta de ajuste do modelo	0,02	1	0,02	0,166	0,724
Incerteza do experimento	0,25	2	0,12		
Total	5,87	8			
% da variância explicável:					95,45
% máxima que se pode explicar da variância:					95,79

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{cal} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor- P correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

A reta de ajuste consta na Figuras 5.5a, em que o coeficiente de determinação (R^2) representa a variância explicada pela regressão. A distribuição aleatória dos resíduos, na Figura 5.5b, mostra que não houve tendência de comportamento dos resultados, na realização dos experimentos.

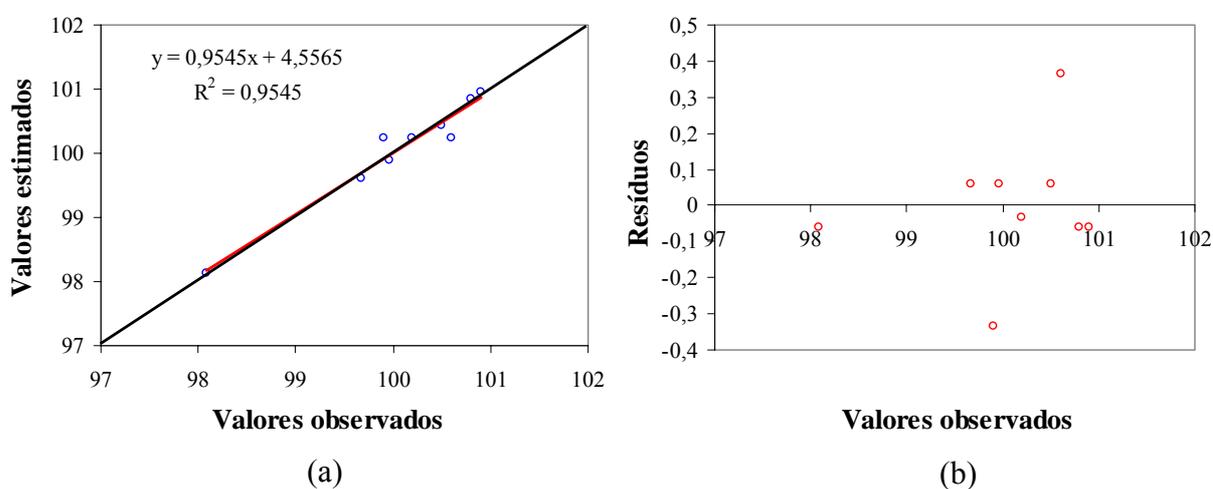


Figura 5.5: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres na síntese com etanol e etóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

As Figuras 5.6a e 5.6b apresentam, respectivamente, a superfície de resposta obtida para o modelo representado pela Equação 5.3 e as curvas de mesmo rendimento no gráfico Tempo versus Razão molar.

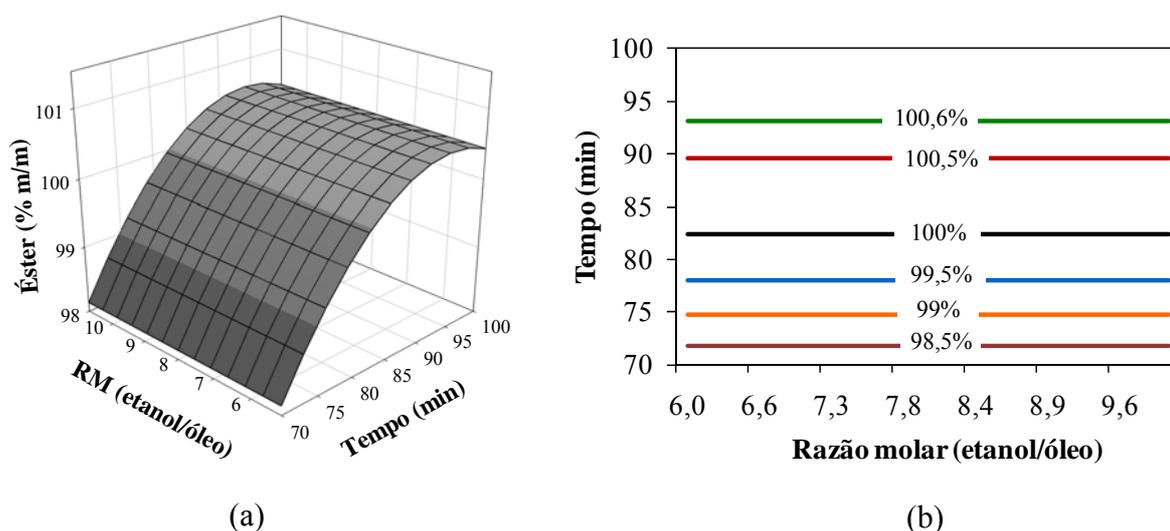


Figura 5.6: Modelo Doehlert com duas variáveis para o teor de ésteres em biodiesel do ONF (catalisador = 1,3% (m/m); $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempos superiores a 70 min): (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de mesmo rendimento

Ao analisar a superfície de resposta apresentada na Figura 5.6a, deve-se ter presente que nem a razão molar nem a sua interação com o tempo de reação foram consideradas significativas no teste de hipóteses estatístico, conforme os resultados da Tabela 5.10 (pg. 88). Essa é a razão das curvas de mesmo rendimento não terem variado com a razão molar, na Figura 5.6b, que ilustra o comportamento da reação de transesterificação na região de tempos superiores a 70 min, cujo estudo foi o objeto desse último Planejamento Doehlert com duas variáveis

Para corroborar essa aparente pouca significância da razão molar sobre o rendimento da reação (dentro do domínio experimental estudado), vale comparar o teor de ésteres (98,1%) no produto da amostra D2VetK – 4 da Tabela 5.9 (30 °C; 1,3% etóxido; 500 rpm; 70 min e RM = 8:1), com o teor de ésteres (97,9%) no experimento realizado para testar o modelo de regressão linear anterior (30 °C; 1,3% etóxido; 500 rpm; 70 min e RM = 6:1), em que ambos diferiram apenas no valor da razão molar. Com base nesses resultados, foi considerado desnecessário realizar novos experimentos para testar as estimativas sobre o teor de ésteres etílicos, em produtos da reação de transesterificação do ONF.

5.2) OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE COM METANOL E CATALISADOR METÓXIDO (METILATO) DE SÓDIO

Embora a utilização do etanol na síntese de biodiesel apresente as vantagens mencionadas anteriormente, atualmente o metanol tem sido usado preferencialmente pelas indústrias no mundo inteiro. O metanol é mais reativo que o etanol (favorecendo a cinética da reação) e apresenta menor solubilidade no biodiesel (contribuindo para uma melhor separação da glicerina), mas talvez os motivos principais pela preferência no seu emprego estejam relacionados a outras questões, tais como disponibilidade (exceção seja feita ao Brasil) e custo. Segundo Knothe e colaboradores (2006), nos EUA o custo do metanol é cerca de 50% inferior ao custo do etanol.

Devido ao uso preferencial do metanol pelas atuais indústrias de biodiesel e para prover resultados que permitissem uma comparação entre o emprego dos dois alcoóis na síntese de biodiesel do ONF, a reação com metanol catalisada por metóxido de sódio também foi estudada.

Os experimentos com metanol foram realizados de acordo com o Planejamento Doehlert apresentado no Item 3.3.2 e os resultados são apresentados na Tabela 5.12. A partir desses resultados, foram gerados dois modelos de regressão linear. O primeiro deles considerou apenas as variações da concentração do catalisador e do tempo de reação. A temperatura e razão molar metanol/óleo foram mantidas invariáveis em 38 °C e 8:1, respectivamente. Para o desenvolvimento do segundo modelo (com três variáveis), foram considerados todos os experimentos em que variaram a concentração do metóxido, tempo e temperatura de reação, com a razão molar mantida igual a 8:1.

Tabela 5.12: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 4V e resultados obtidos nas sínteses com metanol e catalisadas por metóxido de sódio

Identificação dos experimentos ^{a, b}	Variáveis				Teor de ésteres	Teor de ésteres estimados ^c		
	Cat	t	T	RM		Modelo 2V ($\alpha=5,9\%$)	Modelo 3V ($\alpha=5,9\%$) ($\alpha=18,3\%$)	
	(%)	(min)	(°C)	(metanol/ óleo)	(% (m/m))			
D4VMeK-02	1,4	40	38	8	100,7	100,7	100,4	100,4
D4VMeK-04	1,2	70	38	8	95,7	95,2	95,5	95,5
D4VMeK-13	1,2	50	46	8	100,4	-	100,5	99,9
D4VMeK-20	1,2	50	40	11	-	-	-	-
D4VMeK-22	1,2	30	36	5	-	-	-	-
D4VMeK-12	1,2	30	30	8	101,4	-	101,9	102,5
D4VMeK-09	1,2	10	38	8	100,7	100,2	99,6	99,6
D4VMeK-07	0,8	70	38	8	94,8	94,4	95,0	95,0
D4VMeK-15	0,8	50	46	8	100,5	-	98,6	99,2
D4VMeK-17	0,8	50	40	11	-	-	-	-
D4VMeK-23	0,8	30	36	5	-	-	-	-
D4VMeK-11	0,8	30	30	8	97,6	-	98,5	97,9
D4VMeK-08	0,8	10	38	8	95,6	95,2	94,9	94,9
D4VMeK-14	1,0	60	30	8	99,3	-	98,7	98,7
D4VMeK-21	1,0	60	36	5	-	-	-	-
D4VMeK-16	1,0	20	46	8	99,6	-	100,0	100,0
D4VMeK-24	1,0	20	40	11	-	-	-	-
D4VMeK-19	1,0	40	44	5	-	-	-	-
D4VMeK-18	1,0	40	33	11	-	-	-	-
D4VMeK-03	0,6	40	38	8	94,9	94,9	95,2	95,2
D4VMeK-06	1,0	40	38	8	95,9	95,8	95,8	95,8
D4VMeK-10	1,0	40	38	8	96,6	95,8	95,8	95,8
D4VMeK-05	1,0	40	38	8	95,7	95,8	95,8	95,8
D4VMeK-01	1,0	40	38	8	94,9	95,8	95,8	95,8

^a D4VMeK-n° = número do experimento do Planejamento Doehlert com quatro variáveis, para síntese de biodiesel do óleo de nabo forrageiro com metanol e catalisado por metóxido de sódio. ^b As amostras hachuradas foram, acidentalmente, descartadas antes de serem analisadas e não houve tempo para refazê-las. ^c Valores estimados pelos coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste = α .

Os experimentos hachurados foram planejados para permitir a obtenção de um terceiro modelo de regressão, com quatro variáveis (a exemplo do que foi feito para otimização da síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado, descrito no Item 3.5), mas

em função da perda das amostras, da escassez de tempo e da menor importância da razão molar na síntese catalisada (identificada nos experimentos com etanol e etóxido de sódio), decidiu-se por não repetir esses experimentos e o modelo com quatro variáveis não chegou a ser construído. As significâncias dos coeficientes dos modelos para duas e três variáveis são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 5.13 e 5.14.

Tabela 5.13: Significância dos coeficientes do modelo de regressão do Planejamento Doehlert 2V na síntese com metanol e metóxido de sódio

	Coeficientes ^a		Incerteza	t_{cal} ^b (3 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	95,77 ±	0,35	274,47	1,07E-07
SG	C	2,92 ±	0,40	7,24	0,005
SG	t	-1,69 ±	0,40	4,18	0,025
SG	C ²	2,04 ±	0,60	3,37	0,043
	t ²	0,53 ±	0,60	0,88	0,442
	C x t	-2,39 ±	0,81	2,97	0,059

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Tabela 5.14: Significância dos coeficientes do modelo de regressão do Planejamento Doehlert 3V na síntese com metanol e metóxido de sódio

	Coeficientes ^a		Incerteza	t_{cal} ^b (3 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	95,77 ±	0,35	274,47	1,07E-07
SG	C	2,65 ±	0,35	7,58	0,005
SG	t	-1,17 ±	0,35	3,36	0,044
	T	0,45 ±	0,35	1,28	0,292
SG	C ²	2,04 ±	0,60	3,37	0,043
	t ²	0,53 ±	0,60	0,88	0,442
SG	T ²	5,40 ±	0,57	9,49	0,002
	C x t	-2,39 ±	0,81	2,97	0,059
	C x T	-1,55 ±	0,90	1,73	0,183
	t x T	0,20 ±	0,90	0,23	0,836

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

De acordo com as Tabela 5.13 e 5.14, a concentração do catalisador (metóxido de sódio) e o tempo de reação foram significativos, nos testes de hipóteses estatísticos. Os estimadores negativos para o tempo (-1,69 e -1,17) indicaram que o teor de ésteres nos produtos tendeu a diminuir com o aumento do tempo de reação, dentro do domínio do planejamento. Tendência oposta se observou com os estimadores positivos (2,92 e 2,65) para a concentração de metóxido de sódio. O estimador para a interação entre essas duas variáveis também foi negativo (-2,39, nas duas tabelas), indicando que a combinação entre tempo de reação e concentração do catalisador e elevados deve ser evitada. Na Tabela 5.14, o estimador (0,45) para a influência da temperatura no rendimento da reação não se mostrou significativo e a interação negativa (-1,55) entre a concentração do catalisador e a temperatura sugere que a combinação entre essas variáveis nos níveis altos do domínio experimental deve ser evitada. Uma possível explicação para essa tendência observada na interação da concentração do catalisador com o tempo e temperatura de reação pode ser a ocorrência de reações paralelas (como a formação de sabões) que competem com a formação os ésteres.

As Tabelas 5.15 e 5.16 apresentam a ANOVA para os dois modelos de regressão obtidos.

Tabela 5.15: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V na síntese com metanol e metóxido de sódio

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	Valor- <i>P</i>
SG Regressão	43,97	5	8,79	23,90	0,004
Resíduos	1,47	4	0,37		
Falta de ajuste do modelo	0,01	1	0,01	0,02	0,891
Incerteza do experimento	1,46	3	0,49		
Total	45,45	9			
% da variância explicável:					96,76
% máxima que se pode explicar da variância:					96,79

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d F_{cal} = *F* calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

Tabela 5.16: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V na síntese com metanol e metóxido de sódio

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	$F_{\text{cal}}^{\text{d}}$	Valor- <i>P</i>
SG Regressão	88,31	9	9,81	10,69	0,005
Resíduos	5,51	6	0,92		
Falta de ajuste do modelo	4,05	3	1,35	2,77	0,213
Incerteza do experimento	1,46	3	0,49		
Total	93,82	15			
% da variância explicável:					94,13
% máxima que se pode explicar da variância:					98,44

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d F_{cal} = F calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

Analisando as Tabelas 5.15 e 5.16, constata-se que ambos os modelos obtidos se ajustaram aos dados experimentais, devido aos testes de hipóteses não significativos para a falta de ajuste. Os testes para verificação das regressões foram significativos nos dois casos e 96,8% e 94,1% das variâncias puderam ser explicadas, respectivamente, pelos modelos com duas e três variáveis. As retas de ajustes e a distribuição dos resíduos nas duas regressões constam, respectivamente, nas Figuras 5.7 e 5.8.

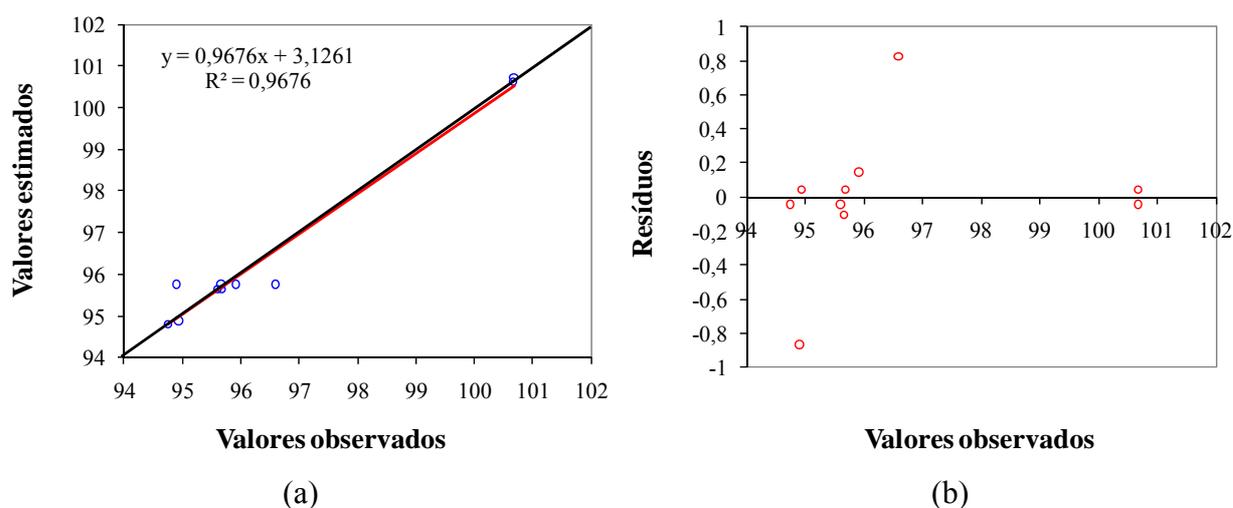


Figura 5.7: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres na síntese com metanol e metóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

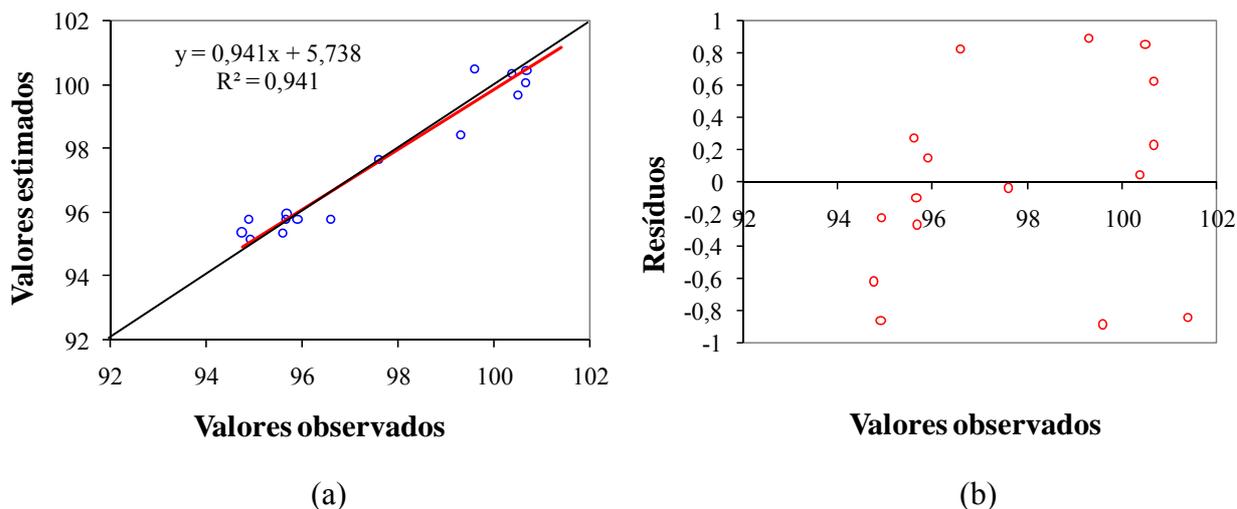


Figura 5.8: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres na síntese com metanol e metóxido de sódio: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

As Figuras 5.7a e 5.8a apresentam os coeficientes de determinação (R^2), os quais correspondem às porcentagens das variâncias totais dos dados que os modelos conseguem explicar e as formas das distribuições dos resíduos nas Figuras 5.7b e 5.8b confirmam a ordem randômica na realização dos experimentos.

As expressões matemáticas representativas desses modelos de regressão, em função das variáveis codificadas são representadas nas Equações 5.5 e 5.5 e, como nos demais casos anteriores, a decodificação das variáveis deve ser feita com a Equação 5.3 (ver pg. 80)

$$\acute{E}ster = 95,77 + 2,92 C - 1,69 t + 2,04 C^2 - 2,39 Ct \quad (5.5)$$

$$\acute{E}ster = 95,77 + 2,65 C - 1,17 t + 2,04 C^2 + 5,40 T^2 - 2,39 Ct - 1,55 CT \quad (5.6)$$

As superfícies de respostas obtidas com o desenvolvimento das equações acima são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5.9a e 5.9b.

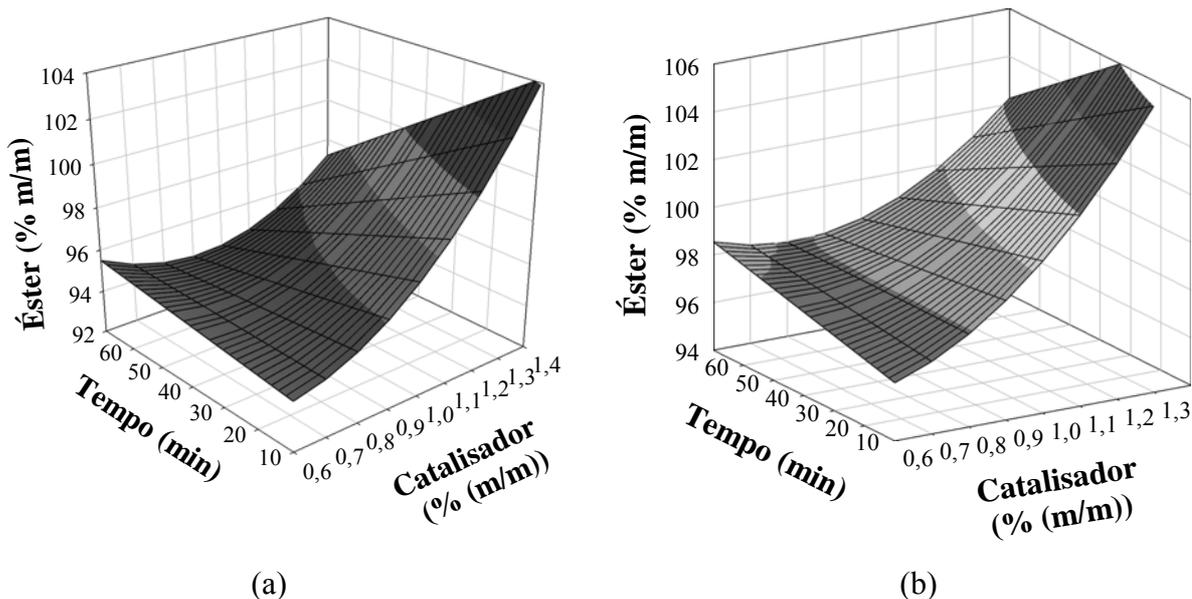


Figura 5.9: Superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel de ONF com metanol e metóxido de sódio e razão molar metanol/óleo igual a 8:1: (a) Modelo Doehlert 2V (temperatura = 38 °C); Modelo Doehlert 3V (temperatura = 30 °C)

Comparando as duas superfícies de respostas, percebe-se a tendência a se obter teores de ésteres mais altos na Figura 5.9b (obtida para o modelo com três variáveis e 30 °C) do que na Figura 5.9a (obtida para o modelo com três variáveis e 38 °C). Essa tendência a melhores resultados com a temperatura de 30 °C fora observada, também, na síntese com etanol e etóxido de sódio.

As Figuras 5.10a e 5.10b apresentam dois gráficos com as curvas de nível obtidas a partir da superfície de resposta da Figura 5.9b. No primeiro gráfico, as linhas de mesmo rendimento foram traçadas no gráfico “Catalisador versus Tempo”, mostrando que a concentração mínima de catalisador necessária para que o teor de ésteres se aproxime de 100% deve ser de aproximadamente 1,0%. Na Figura 5.10b, as linhas foram traçadas no gráfico “Temperatura versus Tempo” para uma concentração de metóxido de sódio igual a 1,05%. Cabe ressaltar que as concentrações de 1,05% de metóxido e 1,3% de etóxido de sódio (concentração ótima obtida na síntese com etanol) são equivalentes, em termos de quantidade de matéria.

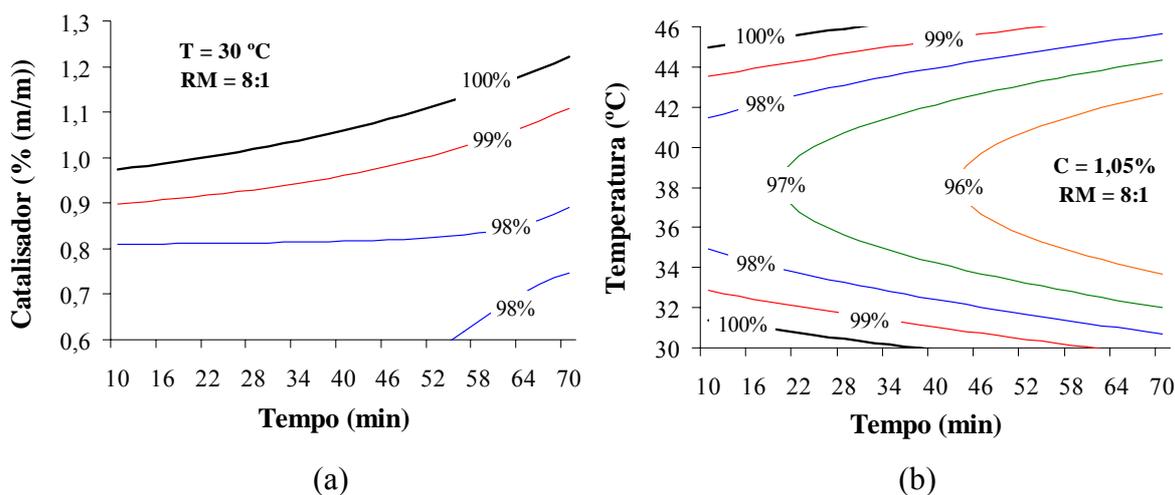


Figura 5.10: Curvas de nível para o teor de ésteres do modelo Doehlert 3V na síntese com metanol e metóxido de sódio, para molar metanol/óleo igual a 8:1: (a) Temperatura de 30 °C; (b) catalisador = 1,05% (m/m)

De acordo com a Figura 5.10b, para que o teor de ésteres seja superior a 99% na síntese conduzida a 30 °C, o tempo de reação não deve ser superior a 58 min. Comparando essas condições da Figura 5.10b ($T = 30\text{ °C}$; $C = 1,05\%$, $RM = 8:1$, rotação = 500 rpm e $T < 58\text{ min}$) com aquelas obtidas para a síntese com etanol, na Figura 5.6b da página 90 ($T = 30\text{ °C}$; $C = 1,3\%$, $RM = 8:1$, rotação = 500 rpm e $T > 75\text{ min}$), constata-se que o tempo de reação na síntese realizada com metanol é inferior ao tempo necessário para a síntese com etanol. A comparação pode ser feita porque as quantidades de matéria dos catalisadores são equivalentes, nos dois casos.

5.3) CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos da síntese de biodiesel do ONF com etanol, observa-se que as reações conduzidas a 30 °C, com 1,3% (m/m) de etilato de sódio, sob rotação constante de 500 rpm e razão molar etanol/óleo igual a 6:1 deverão apresentar rendimentos superiores a 99%, para tempos variando entre 75 min e 85 min.

Na síntese com metanol e metóxido de sódio, as condições ótimas encontradas foram semelhantes àsquelas obtidas com etanol. Apenas o tempo de reação foi inferior, devendo situar-se entre 30 min e 58 min, para se obter rendimentos superiores a 99%.

Portanto, com base nesses resultados, algumas afirmativas podem ser feitas sobre o estudo com a síntese catalisada de biodiesel do ONF:

1. A utilização do metanol permite reduzir o tempo de reação para, aproximadamente, a metade do tempo necessário na síntese com etanol.
2. Embora o emprego do etanol exija um maior tempo de reação na síntese clássica de biodiesel (catalisada por base), os estudos realizados não apresentaram outra dificuldade de ordem técnica que inviabilize a sua utilização na produção industrial de biodiesel. Além disso, o emprego do etanol tem a vantagem, com relação ao metanol, de apresentar menor toxicidade e de ser renovável.
3. Os resultados mostraram que o emprego de alcóxidos (como catalisadores) permite que a síntese de biodiesel do óleo bruto de nabo forrageiro seja conduzida de forma eficiente e satisfatória em um único estágio de reação.

CAPÍTULO 6

SÍNTESE DE BIODIESEL DO ONF PELA ROTA SUPERCRÍTICA

Conforme mencionado no Item 3.4, o estudo da síntese supercrítica de biodiesel do ONF foi desenvolvido durante o estágio de doutorado sanduíche na Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI/UNS, Bahia Blanca, Argentina. As condições de síntese foram otimizadas utilizando tanto etanol quanto metanol como solventes supercríticos. Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo desenvolvido em PLAPIQUI, com o ONF.

6.1) OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ONF COM ETANOL

Os motivos para o emprego do etanol como reagente na síntese de biodiesel foram apresentados no Item 5.1. No entanto, segundo Madras e colaboradores (2004), o emprego do etanol na síntese supercrítica parece ser vantajoso com relação ao metanol, devido à maior solubilidade do óleo no etanol. Essa maior solubilidade entre os reagentes tende a favorecer a entrada do sistema no estado supercrítico, no qual a reação se processa em uma condição homogênea de fases.

De acordo com o Item 3.4.1, o estudo da síntese com etanol foi dividido em duas etapas. Inicialmente, a temperatura, o tempo, a razão molar entre os reagentes e razão volume de reagentes/volume do reator, foram estudadas em um Planejamento Fatorial Fracionário do tipo 2^{4-1} , numa etapa de seleção de variáveis. Os experimentos realizados nessa etapa do processo constam na Tabela 6.1, onde são apresentadas as quantidades de reagentes adicionados ao reator, as densidades globais de carga e os teores de ésteres obtidos nos experimentos. Nesse Planejamento Fatorial Fracionário procurou-se estudar com bastante amplitude as variáveis influentes na síntese supercrítica: razão molar etanol/óleo variando de 30:1 a 90:1; percentagem de carga dos reagentes variando de 35% a 85% (v/v) e tempo de reação variando de 10 min a 30 min, conforme apresentado na Tabela 3.5, Item 3.4.1. Apenas com relação à temperatura, a amplitude de variação ficou restrita à faixa compreendida entre 260 °C e 300 °C, nessa fase inicial do trabalho, para se evitar submeter o sistema a condições muito severas, por questões de segurança, uma vez que os limites de resistência do equipamento não eram muito bem

estabelecidos. Em decorrência da variação da carga de 35% a 85% do volume do reator, as pressões finais nos experimentos variaram de 55 bar a 186 bar, aproximadamente, como se vê na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Experimentos realizados no Planejamento Fatorial 2⁴¹ e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol

Identificação dos experimentos ^a	T (°C)	t (min)	RM (etanol/óleo)	Carga (% v/v)	ONF (g)	Etanol (g)	Massa total (g)	Densid. global ^b (g/cm ³)	Pressão (bar)	Ésteres (% (m/m))
PFFEtSC-8	260	10	30	35	3,69	5,62	9,31	0,291	-	14,1
PFFEtSC-2	300	10	30	85	8,95	13,65	22,60	0,706	96,6	56,5
PFFEtSC-11	260	30	30	85	8,95	13,65	22,60	0,706	65,5	58,6
PFFEtSC-4	300	30	30	35	3,69	5,62	9,31	0,291	34,5	38,7
PFFEtSC-3	260	10	90	85	3,93	17,97	21,90	0,684	89,7	29,4
PFFEtSC-5	300	10	90	35	1,62	7,40	9,02	0,282	75,9	79,8
PFFEtSC-9	260	30	90	35	1,62	7,40	9,02	0,282	55,2	52,0
PFFEtSC-10	300	30	90	85	3,93	17,97	21,90	0,684	186,2	82,1
PFFEtSC-6	280	20	60	60	3,85	11,75	15,60	0,488	62,1	64,7
PFFEtSC-1	280	20	60	60	3,85	11,75	15,60	0,488	79,3	75,9
PFFEtSC-7	280	20	60	60	3,85	11,75	15,60	0,488	79,3	66,8

^a PFFEtSC-n^o = número do experimento do Planejamento Fatorial Fracionário na síntese supercrítica com etanol.
^b A densidade global de carga (δ_{carga}) é calculada dividindo a massa total dos reagentes pelo volume do reator.

A grande variabilidade no teor de ésteres na Tabela 6.1 era esperada nesse Planejamento Fatorial, que teve a finalidade de evidenciar o efeito das variáveis estudadas sobre o rendimento da síntese supercrítica de biodiesel do ONF, dentro do domínio pesquisado.

Com o tratamento dos resultados nas planilhas eletrônicas da UNICAMP, os efeitos das variáveis sobre o teor de ésteres no produto da reação foram determinados e apresentados na Tabela 6.2. Nessa tabela, as variáveis com efeitos mais significativos foram a temperatura (25,74) e a razão molar (18,86), respectivamente. Das outras duas variáveis, o tempo foi considerado significativo ao nível de incerteza do teste de hipóteses $\alpha = 9,2\%$ e a carga dos reagentes (e, como consequência, a pressão do sistema) foi o fator com menor efeito sobre o rendimento da reação. É interessante notar, também, que dentro desse domínio experimental, o efeito da interação entre a temperatura e o tempo de reação foi negativo (-20,66) e significativo (valor- $P = 0,039$). Isso quer dizer que, em média, os rendimentos dos experimentos que

combinaram níveis equivalentes de temperatura e tempo (temperatura e tempo elevados ou temperatura e tempo baixos) foram menores do que aqueles que combinaram níveis diferentes entre eles (temperatura elevada com tempo baixo ou temperatura baixa com tempo elevado). Outra maneira de interpretar esse efeito negativo da interação T x t é a seguinte: para os experimentos realizados com a temperatura no nível mais alto, os resultados tenderam a diminuir, com o aumento do tempo de 10 min para 30 min.

Tabela 6.2: Efeito das variáveis sobre o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol

Efeitos ^a		Coeficiente	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	56,23	± 1,80	31,27	1,02E-03
SG	T	25,74	± 4,22	6,10	0,026
	t	12,94	± 4,22	3,07	0,092
SG	RM	18,86	± 4,22	4,47	0,047
	Carga	10,47	± 4,22	2,48	0,131
SG	T x t	-20,66	± 4,22	4,90	0,039
	T x RM	14,53	± 4,22	3,45	0,075
	T x Carga	-0,45	± 4,22	0,11	0,926

^a SG indica que o efeito da variável é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Com base nesses resultados, a temperatura, o tempo de reação e a razão molar entre os reagentes foram selecionados para a segunda etapa de otimização (utilizando o Planejamento Doehlert) cujos experimentos realizados, resultados obtidos e os teores de ésteres estimados pelo modelo de regressão são apresentados na Tabela 6.3. Nesse novo grupo de experimentos, a carga dos reagentes foi mantida invariável em 75% (v/v) de maneira que a densidade global de carga¹⁵ ficasse em torno de 0,62 g/cm³, para evitar pressões muito elevadas no sistema. A faixa de variabilidade da temperatura foi deslocada para cima, visando a rendimentos maiores nas reações, uma vez que o efeito da temperatura (25,74) foi muito positivo. As amplitudes de

¹⁵ Definida como a razão entre a massa total de reagentes e o volume do reator.

variação do tempo de reação e da razão molar entre os reagentes foram reduzidas para facilitar a modelagem dos resultados experimentais.

Tabela 6.3: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 3V e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol

Identificação dos experimentos ^a	T (°C)	t (min)	RM (etanol/óleo)	Pressão (bar)	Nº de fases ao final da reação	Ésteres (% (m/m))	Valores estimados ($\alpha = 6,1\%$) (% (m/m))
D3VEtSC-14	325,0	22	42	148	1	93,1	96,7
D3VEtSC-2	317,5	29	42	131	1	95,5	95,2
D3VEtSC-12	317,5	24	52	153	1	76,1	75,2
D3VEtSC-4	317,5	15	42	124	1	94,8	94,4
D3VEtSC-3	317,5	20	32	103	1	92,3	95,3
D3VEtSC-15	302,5	29	42	110	1	93,5	101,7
D3VEtSC-11	302,5	24	52	128	1	74,5	74,4
D3VEtSC-10	302,5	15	42	107	1	72,3	80,5
D3VEtSC-8	302,5	20	32	102	1	91,4	88,7
D3VEtSC-7	295,0	22	42	98	1	91,7	89,2
D3VEtSC-6	310,0	27	32	100	1	94,2	97,5
D3VEtSC-13	310,0	17	52	136	1	66,3	69,3
D3VEtSC-1	310,0	22	42	110	1	91,6	92,9
D3VEtSC-5	310,0	22	42	110	1	95,2	92,9
D3VEtSC-9	310,0	22	42	110	1	92,1	92,9

^a D3VEtSC-nº = número do experimento do Planejamento Doehlert com três variáveis, com etanol, em condições supercríticas. ^b Valores estimados pelos coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste ($\alpha = 6,1\%$; devido ao termo $3,73 T$ da Tabela 6.4 incluído no modelo). Em todos os experimentos, a densidade global de carga foi fixada em $0,617 \text{ g/cm}^3$.

Os resultados da Tabela 6.3 confirmam duas tendências que eram esperadas nesse estudo com o Planejamento Doehlert: o aumento na temperatura das reações resultou em rendimentos maiores nas reações (muitos experimentos apresentaram rendimentos superiores a 90%) e a fixação da densidade global em $0,62 \text{ g/cm}^3$ assegurou que as pressões ficassem em níveis aceitáveis. Na maior parte dos experimentos os valores ficaram entre 100 bar e 140 bar e a máxima pressão observada foi de 153 bar. Pressões muito elevadas como aquelas resultantes dos primeiros trabalhos sobre a síntese supercrítica de biodiesel (SAKA e KUSDIANA, 2001; KUSDIANA e SAKA, 2001a, 2001b e 2004), em que os experimentos foram realizados entre 350 bar e 450 bar, representam uma dificuldade para aplicação industrial, devido à necessidade

de bombeamento dos reagentes em sistemas contínuos de produção de biodiesel. Portanto, os bons rendimentos conseguidos com essas pressões, além de confirmarem a viabilidade técnica da rota supercrítica para síntese de biodiesel, também contribuem para a viabilidade econômica do processo. Outra observação que pode ser feita considerando os dados da Tabela 6.3 é que as estimativas feitas pelo modelo de regressão linear se afastaram em maior medida dos resultados, apenas nos experimentos identificados como D3VEtSC-10 e D3VEtSC-15, mas que em vários outros as estimativas aproximaram-se satisfatoriamente dos resultados observados, especialmente nos experimentos realizados com temperaturas próximas a 318 °C.

As significâncias dos coeficientes do modelo constam na Tabelas 6.4.

Tabela 6.4: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol

	Coeficientes ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG Média	92,94 ±	1,11	83,41	0,0001437
T	3,73 ±	0,97	3,86	0,061
SG t	6,37 ±	0,97	6,60	0,022
SG RM	-12,46 ±	0,96	12,92	0,006
T ²	-0,55 ±	1,76	0,31	0,783
t ²	-5,04 ±	1,76	2,86	0,104
SG RM ²	-14,33 ±	1,67	8,59	0,013
SG T x t	-11,80 ±	2,23	5,30	0,034
T x RM	4,57 ±	2,49	1,84	0,208
t x RM	3,11 ±	2,49	1,25	0,337

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Na Tabela 6.4, o tempo de reação e a razão molar foram significativos ao nível de 5% de incerteza no teste de hipóteses estatístico, mas se esse nível de incerteza passasse para 6,1%, a temperatura também seria considerada significativa, dentro desse novo domínio experimental pesquisado. O estimador negativo para o termo de primeira ordem (-12,46) da razão molar indica que, em média, os experimentos realizados no nível 52:1 apresentaram menor rendimento que aqueles realizados no nível 32:1. Além disso, o estimador muito negativo para o termo quadrático (-14,33) é um indicativo de que dentro do domínio experimental pesquisado há um

valor específico no qual a reação deve apresentar rendimento máximo. Com respeito à interação negativa entre a temperatura e o tempo de reação (-11,80), os mesmos comentários que foram feitos para o Planejamento Fatorial Fracionário são válidos aqui, ou seja, para os experimentos realizados com a temperatura no nível mais alto, os resultados tenderam a diminuir, com o aumento do tempo de 15 min para 29 min.

Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabelas 6.5.

Tabela 6.5: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	valor- <i>P</i>
SG Regressão	1258,2	9	139,8	6,67	0,025
Resíduos	104,8	5	21,0		
Falta de ajuste do modelo	97,3	3	32,4	8,71	0,105
Incerteza do experimento	7,4	2	3,7		
Total	1363,0	14			
% da variância explicável:					92,31
% máxima que se pode explicar da variância:					99,45

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{cal} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

De acordo com a Tabela 6.5, constata-se que embora o modelo tenha se ajustado aos dados experimentais (o valor-*P* da falta de ajuste = 0,105 significa que o resultado do teste de hipóteses estatístico não foi significativo e, portanto, que o modelo se ajustou aos resultados experimentais) a máxima variância explicada pelo modelo de regressão foi igual a 92,31. Esse foi o motivo das estimativas terem se afastado dos resultados observados em alguns pontos do domínio experimental. Os motivos para que esse ajuste da regressão aos dados experimentais não ter sido melhor, provavelmente estão ligados a duas questões: à dificuldade em se precisar a temperatura no interior do reator¹⁶, devido ao fato de o termopar ter sido posicionado do lado de fora, no cilindro de alumínio que o envolveu (ver Figura 3.5, Item 3.4.1); e às limitações na

¹⁶ Para minimizar essa limitação do sistema, antes da realização dos experimentos o reator foi preenchido com uma massa conhecida de etanol, aquecido até a temperatura de 220 °C e mantido nessa temperatura até sua estabilização. Os pares de valores temperatura x pressão durante o aquecimento foram registrados e comparados à curva de pressão de vapor do etanol e os resultados foram considerados satisfatórios.

integração¹⁷ dos picos dos cromatogramas, durante a análise para determinação dos teores de ésteres nos produtos das reações.

A expressão matemática do modelo quadrático de regressão linear em função das variáveis codificadas e considerando apenas os coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste de hipóteses $\alpha = 5\%$, mais o termo da temperatura (significativo para $\alpha = 6,1\%$), é representada pela Equação 6.1. A relação entre os valores codificados e os valores decodificados das variáveis foi apresentada na Equação 5.3 (ver pg. 80).

$$\acute{E}ster = 92,94 + 3,73 T + 6,37 t - 12,46 RM - 14,33 RM^2 - 11,8 Tt \quad (6.1)$$

A reta de ajuste do modelo aos resultados experimentais é vista na Figura 6.1a, onde se vê o coeficiente de determinação $R^2 = 92,31$ (que corresponde à máxima variância explicada pelo modelo de regressão) e a Figuras 6.1b mostra que não existe nenhuma tendência observada na distribuição dos resíduos, como é desejado.

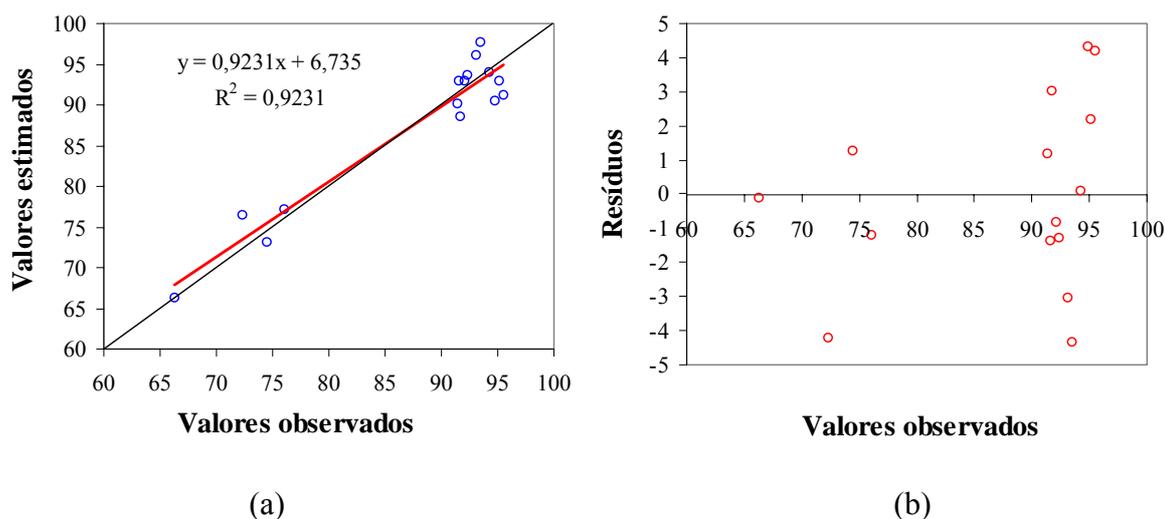


Figura 6.1: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

As Figuras 6.2a e 6.2b apresentam, respectivamente, a superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF e as linhas de mesma razão molar em um gráfico com o teor de ésteres versus tempo.

¹⁷ Na cromatografia gasosa, a integração dos picos foi feita com um integrador analógico. Embora os critérios de integração estivessem bem definidos no equipamento, a impossibilidade de ampliação para visualização detalhada desses critérios, foi considerada uma limitação da análise.

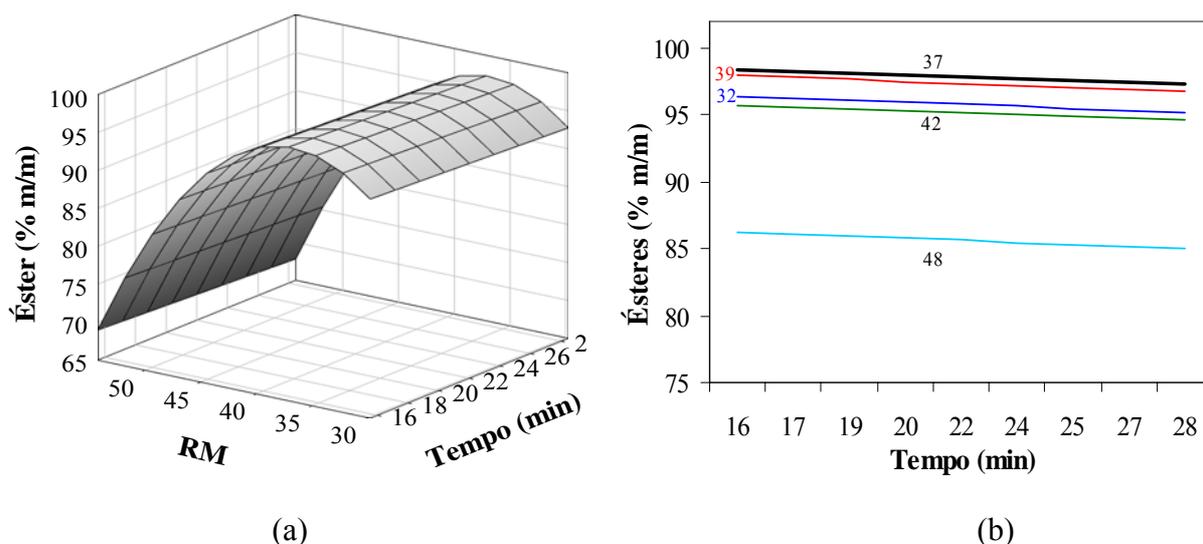


Figura 6.2: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol ($T = 319\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\delta_{\text{carga}} = 0,62\text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b) Teor de ésteres versus tempo para diferentes razões molares

A superfície de resposta mostrada na Figura 6.2a é a representação gráfica da Equação 6.1, para uma temperatura de $319\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi a temperatura escolhida para testar o modelo de regressão, com base no comportamento que será observado na Figura 6.4b. Na Figura 6.2a, a forma parabólica da superfície de resposta (com respeito à razão molar etanol/óleo) sugere a existência de um valor ideal para essa variável, capaz de produzir o máximo teor de ésteres ao final da reação, dentro do domínio do Planejamento Doehlert. A Figura 6.2b nada mais é do que a projeção no plano “Ésteres versus Tempo” das retas para diferentes níveis de razão molar e para a temperatura de $319\text{ }^{\circ}\text{C}$, extraídas da superfície de resposta da Figura 6.2a. Embora essa figura sugira que a condição ideal fosse uma razão molar 37:1, para testar o modelo de regressão optou-se por realizar uma síntese com razão molar 39:1, pelos seguintes motivos: os resultados estimados para esses dois níveis da razão molar foram muito próximos, conforme se vê na Figura 6.2b e, além disso, o valor de 39:1 se aproxima mais daquele (42:1) apresentado nos trabalhos de Saka e Kusdiana (2001a, b), como sendo a melhor condição para a síntese supercrítica de biodiesel. Na Figura 6.3, as curvas de nível com os teores de ésteres para a temperatura de $319\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentadas num gráfico “Tempo versus RM”.

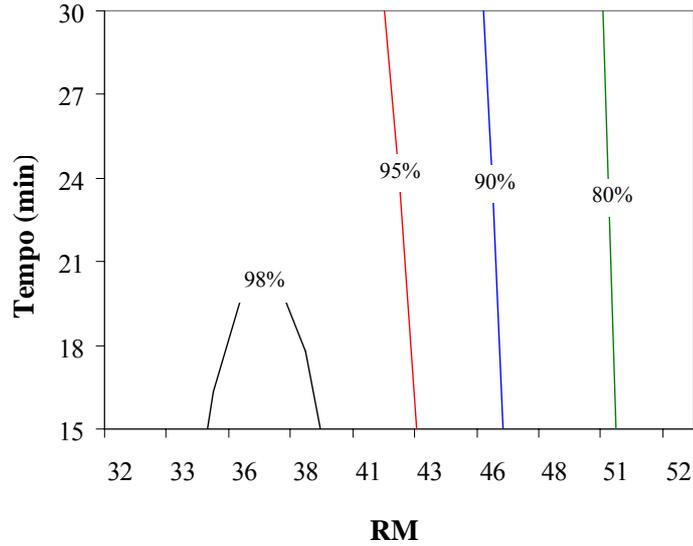


Figura 6.3: Curvas de nível com teores de ésteres em biodiesel supercrítico do ONF, para temperatura de 319 °C

De acordo com a Figura 6.3, a região envolvida pela curva de 98% contém todos os pares de valores (Tempo, RM) estimados pelo modelo de regressão para uma reação eficiente (conduzida a 319 °C).

A superfície de resposta gerada pela Equação 6.1 (com a razão molar = 39:1) e as isotermas projetadas no plano “Ésteres versus Tempo” são apresentadas nas Figuras 6.4a e 6.4b, respectivamente.

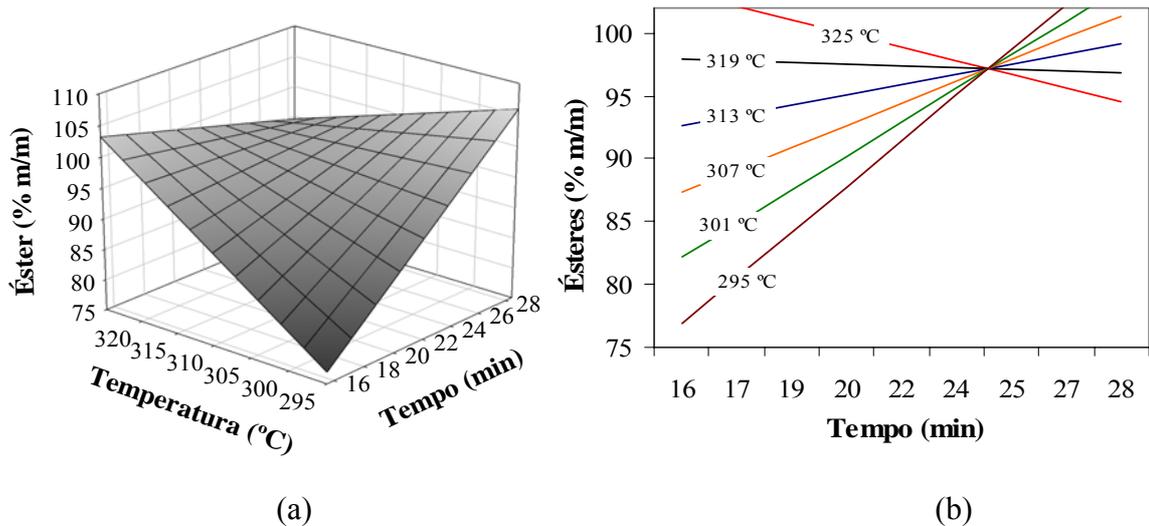


Figura 6.4: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com etanol ($RM = 39:1$ e $\delta_{carga} = 0,62 \text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b) Teor de ésteres versus tempo e diferentes temperaturas

Algumas observações interessantes sobre a Figura 6.4b valem ser destacadas. Nela se observa a “dependência linear¹⁸” do teor de ésteres com o tempo de reação, para todos os níveis de temperatura. No entanto, observa-se que a inclinação dessas isothermas tendeu a diminuir com o aumento da temperatura, chegando a inverter o sinal do coeficiente angular, para valores acima de 319 °C. É interessante notar que a temperatura de 319 °C se destaca por apresentar-se quase horizontal, sugerindo que (nessa temperatura específica e dentro do domínio experimental) o teor de ésteres deixa de ser função do tempo de reação. Outra observação interessante é o cruzamento dessas isothermas, em um ponto correspondente ao tempo de aproximadamente 24,5 min. De acordo com esse gráfico, esse tempo de reação parece assegurar que o teor de ésteres no produto da reação se mantenha inalterado, mesmo que haja variações na temperatura dos reagentes.

A Figura 6.5 apresenta as diversas curvas de nível com os teores de ésteres, num gráfico “Tempo versus Temperatura” e razão molar = 39:1.

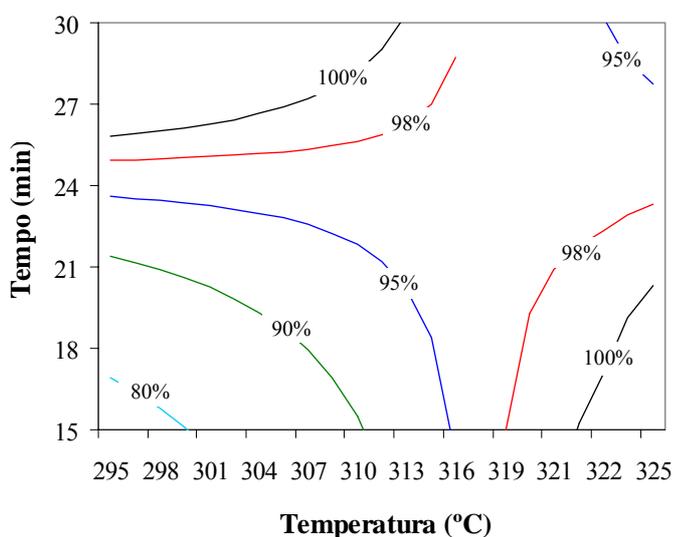


Figura 6.5: Curvas de nível com teores de ésteres em biodiesel supercrítico do ONF para razão molar etanol/óleo = 39:1 e $\delta_{carga} = 0,62 \text{ g/cm}^3$

Embora a Figura 6.5 tenha apresentado regiões com estimativas de rendimentos elevados em reações conduzidas a temperaturas inferiores a 310 °C, é preciso se ter em conta que na a homogeneidade de fases no sistema reativo é favorecido pelas temperaturas mais altas de reação e que, portanto, as condições de síntese precisam ser testadas. A partir dos resultados obtidos

¹⁸ Essa dependência linear é porque o estimador do termo quadrático do tempo (-5,04), na Tabela 6.4 não foi incluído no modelo de regressão linear, porque o nível de incerteza (valor-P = 0,104) foi considerado elevado no teste de hipóteses que analisa sua significância.

para esse estudo com a síntese supercrítica do ONF utilizando etanol, o modelo foi testado com um experimento nas seguintes condições: RM = 39:1; T = 319 °C; t = 15 min e densidade global de carga = 0,617 g/cm³, resultando em um teor de ésteres de aproximadamente 97,5% (m/m), para um valor estimado de 98% (m/m), conforme mostrado na Tabela 6.6. Esse experimento de teste foi fotografado para registro da evolução de fases, durante o aquecimento dos reagentes e reação de transesterificação, conforme mostrado na Figura 6.6.

Tabela 6.6: Condições e resultado do teste do modelo Doehlert 3V na síntese supercrítica do ONF

Parâmetros	Unidade	Condição do teste	Teor de ésteres	
			Estimado ^a (% (m/m))	Obtido (% (m/m))
Temperatura	(°C)	319		
Tempo	(min)	15	97,99	97,50
Razão molar	(etanol/óleo)	39:1		
Densidade de carga	(g/cm ³)	0,617		

^a Pelos coeficientes significativos mais o termo 3,73 T, da Tabela 6.4.

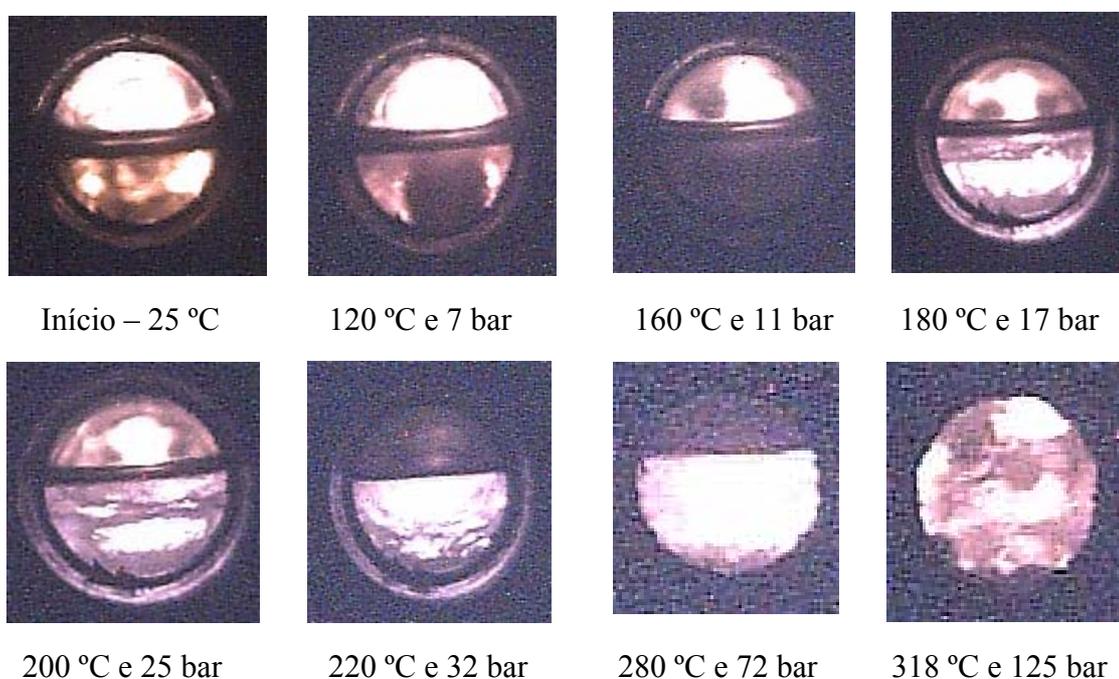


Figura 6.6: Imagens da evolução de fases durante a síntese para teste do modelo de regressão RM = 39:1; $\delta_{carga} = 0,617 \text{ g/cm}^3$; t = 15 min e teor de ésteres = 97,5%

A ótima concordância entre o resultado obtido (97,5%) com o experimento de teste do modelo de regressão linear e o valor estimado (98%) foi atribuída ao fato de essa condição coincidir com a região de melhor ajuste do modelo aos dados experimentais, conforme discutido anteriormente.

As imagens da Figura 6.6 foram obtidas com uma webcan (Mitsu Cyber-eye) conectada ao computador. A qualidade dessas imagens é uma limitação da câmera utilizada, mas pode-se observar que para temperaturas inferiores a 160 °C, o sistema apresentou uma composição de fases LLV (líquido-líquido-vapor), sendo que as duas fases líquidas estavam em processo de mistura, ocupando a metade inferior das imagens. A partir de 220 °C, aproximadamente, as duas fases líquidas se solubilizaram e o sistema mudou sua composição de fases para LV (líquido-vapor). Com o aumento da temperatura, por volta dos 300 °C, e com o avanço da reação, o sistema modificou novamente sua composição para uma única fase, embora essa fase não represente, necessariamente, um estado supercrítico do sistema. Para elucidar essa questão, os pesquisadores de PLAPIQUI obtiveram o gráfico com as curvas de equilíbrio de fases para o sistema ternário constituído de éster etil oleato, etanol e glicerina, para diferentes razões molares entre o etanol e o ONF utilizando o software GCA-EOS, conforme apresentado na Figura 6.7. Esse programa tem incorporado a equação de estado para contribuição grupal com associação e fora utilizado por Hegel e colaboradores (2007) na obtenção das curvas de equilíbrio para o sistema quaternário, constituído de metil oleato, metanol, glicerina e propano, apresentando ótima capacidade de predição na composição de fases desse sistema.

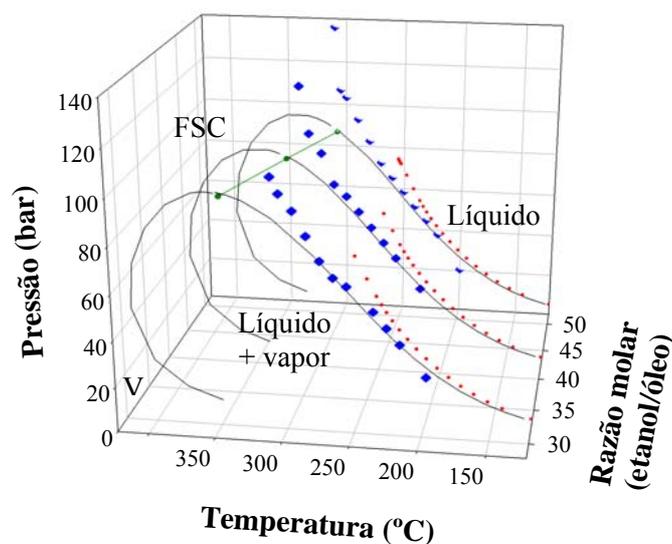


Figura 6.7: Análise do equilíbrio de fases da transesterificação do ONF em etanol supercrítico
Adaptado de Valle e colaboradores (2008b)

Na Figura 6.7, as curvas com linha cheia representam as previsões realizadas pelo software GCA-EOS, para o equilíbrio líquido-vapor do sistema constituído de metil oelato-etanol-glicerina; a linha verde une os pontos críticos em cada curva de equilíbrio; as seqüências em vermelho representam os pontos de bolha estimados pelo GCA-EOS para a mistura de etanol e trioleína nas razões molares de 32:1, 42:1 e 52:1; as marcas em azul representam as trajetórias de reações realizadas nas mesmas razões molares anteriores.

Apesar de a Figura 6.7 ser uma aproximação ao sistema reativo para transesterificação do ONF, ela serviu para comparar as estimativas feitas pelo GCA-EOS (para a composição de fases nas três reações representadas no gráfico) com as condições de fases observadas experimentalmente. Essas três reações correspondem aos experimentos D3VEtSC-3, D3VEtSC-4 e D3VEtSC-13 da Tabela 6.3. Em todas elas as imagens se assemelharam àquelas do experimento da Figura 6.6, indicando uma fase única ao final da reação. No entanto, de acordo com a Figura 6.7, essa condição de fase única nas três reações parece representar estados diferentes. No primeiro caso (D3VEtSC-3; RM = 32:1), o sistema apresentou-se como líquido expandido ocupando todo o volume do reator, uma vez que a temperatura crítica do sistema foi estimada em 354 °C e a temperatura no final da reação tenha se estabilizado em torno de 318 °C; no segundo caso (D3VEtSC-4; RM = 42:1), o sistema aproximou-se mais do estado supercrítico, uma vez que a temperatura crítica foi estimada em aproximadamente 328 °C e a temperatura ao final da reação ficou ao redor dos 318 °C; na última reação (D3VEtSC-13; RM = 52:1), finalmente o sistema parece ter entrado no estado supercrítico, uma vez que temperatura crítica foi estimada em aproximadamente 308 °C e a temperatura final de reação chegou aos 310 °C.

De acordo com os dados da Tabela 6.3 (ver pg. 103), o teor de ésteres na amostra D3VEtSC-13 (66,3% de ésteres) foi inferior ao das outras duas (D3VEtSC-3 = 92,3% e D3VEtSC-4 = 94,8%) mostrando que a entrada no estado supercrítico, por si só, não é garantia de que teores de ésteres elevados sejam obtidos ao final da reação de transesterificação e que condições de fase homogênea, próximas à região supercrítica do sistema podem ser suficientes para uma reação eficiente. O bom resultado deverá ser, sempre, uma combinação adequada dos níveis entre as diversas variáveis de processo em um determinado sistema e isso reforça a utilidade da análise multivariada de dados representada pelas técnicas de planejamento experimental que foram aplicadas nesse trabalho.

6.2) OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ONF COM METANOL

Conforme descrito no Item 3.4.2, o estudo com metanol consistiu-se em um total de nove experimentos organizados de acordo com a estrutura do Planejamento Doehlert, em que apenas a temperatura e o tempo de reação variaram. A razão molar metanol/óleo foi fixada em 39:1, baseada nos resultados obtidos com o etanol, e o volume de carga dos reagentes foi reduzido a 60% do volume do reator, para se evitar pressões muito altas no sistema.

No entanto, esse planejamento com duas variáveis foi organizado de uma maneira tal que, posteriormente, cinco dos nove experimentos realizados pudessem ser aproveitados em uma estrutura de Planejamento Doehlert mais ampla, em que a razão molar metanol/óleo também variasse. Com isso pretendia-se verificar se o valor de 39:1 seria confirmado, também, na síntese supercrítica com metanol. Infelizmente, a necessidade de se dar início às atividades de montagem de um sistema que pudesse realizar a síntese supercrítica de biodiesel em forma contínua, na PLAPIQUI, e o pouco tempo que restava para conclusão do estágio de doutorado sanduíche impediram que esse planejamento fosse executado. A Tabela 6.7 apresenta os experimentos realizados com metanol

Tabela 6.7: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 2V e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol

Identificação dos experimentos ^a	T (°C)	t (min)	Pressão (bar)	Ésteres (% (m/m))	Valores estimados ^b
					($\alpha = 7,0\%$) (% (m/m))
D2VMeSC-3	336	16	183	84,2	76,8
D2VMeSC-8	260	16	100	18,0	15,3
D2VMeSC-4	317	27	141	101,8	102,9
D2VMeSC-1	279	27	107	62,8	59,2
D2VMeSC-9	317	5	155	33,7	34,8
D2VMeSC-6	279	5	117	20,7	17,1
D2VMeSC-5	298	16	131	49,1	46,2
D2VMeSC-2	298	16	134	43,0	46,2
D2VMeSC-7	298	16	134	46,0	46,2

^a D2VMeSC-n° = número do experimento do Planejamento Doehlert com duas variáveis, com metanol em condições supercríticas. ^b Valores estimados pelos coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste $\alpha = 7\%$ (devido ao termo $9,93 t^2$ da Tabela 6.8 incluído no modelo). Em todos os experimentos, a densidade global de carga foi fixada em $0,50 \text{ g/cm}^3$.

Ao se comparar os resultados da Tabela 6.7 (síntese com metanol) com aqueles da Tabela 6.3 (síntese com etanol), constata-se que em ambas as tabelas os valores registrados da pressão final ficaram dentro da mesma faixa de variação (de aproximadamente 100 bar a 155 bar) na quase totalidade dos experimentos. Essa igualdade de variação de pressões foi consequência da diminuição da quantidade de reagentes nas sínteses com metanol (originando uma diminuição da densidade do sistema de 0,617 g/cm³ para 0,502 g/cm³). Outra questão que vale destacar foram os teores de ésteres baixos na Tabela 6.7. Esses resultados mais baixos são devidos, principalmente, aos tempos menores de reação e às temperaturas mais baixas nos experimentos com metanol. No entanto, a menor solubilidade dos óleos vegetais no metanol retarda a entrada do sistema reativo em um estado homogêneo de fases, dificultando o contato entre os reagentes e prejudicando a reação. A condição homogênea de fases é justamente uma das características que se busca nas sínteses em condições supercríticas (sem a presença de catalisadores) para promover a reação de transesterificação.

A significância dos termos do modelo de regressão linear é apresentada na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol

	Coeficientes ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG Média	46,03 ±	1,76	26,14	0,00146
SG T	30,73 ±	1,76	17,45	0,003
SG t	31,81 ±	1,76	18,06	0,003
T ²	5,07 ±	2,78	1,82	0,210
t ²	9,93 ±	2,78	3,57	0,070
SG T x t	15,01 ±	3,52	4,26	0,051

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

O fato de todos os coeficientes terem sido positivos na Tabela 6.8, isso é indicativo de que o teor de ésteres nos produtos tendeu a crescer com o aumento do tempo e da temperatura em todo o domínio experimental, o que poderá ser visualizado na superfície de resposta da Figura 6.9 (ver pg. 116). Os resultados da ANOVA constam na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	valor- <i>P</i>
SG Regressão	6168,9	5	1233,8	70,89	0,003
Resíduos	52,2	3	17,4		
Falta de ajuste do modelo	33,6	1	33,6	3,61	0,198
Incerteza do experimento	18,6	2	9,3		
Total	6221,1	8			
% da variância explicável:					99,16
% máxima que se pode explicar da variância:					99,70

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{\text{cal}} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

De acordo com a ANOVA, o valor-*P* (0,198) para a falta de ajuste mostra que o teste de hipóteses não foi significativo e que, portanto, o modelo ajustou-se aos dados experimentais. Além disso, o baixo valor-*P* (0,003) para o teste que verifica a significância da regressão é responsável pela porcentagem elevada da variância dos dados explicada (99,16%) pelo modelo.

A reta de ajuste do modelo aos dados experimentais, a distribuição dos resíduos constam, respectivamente, nas Figuras 6.8a e 6.8b.

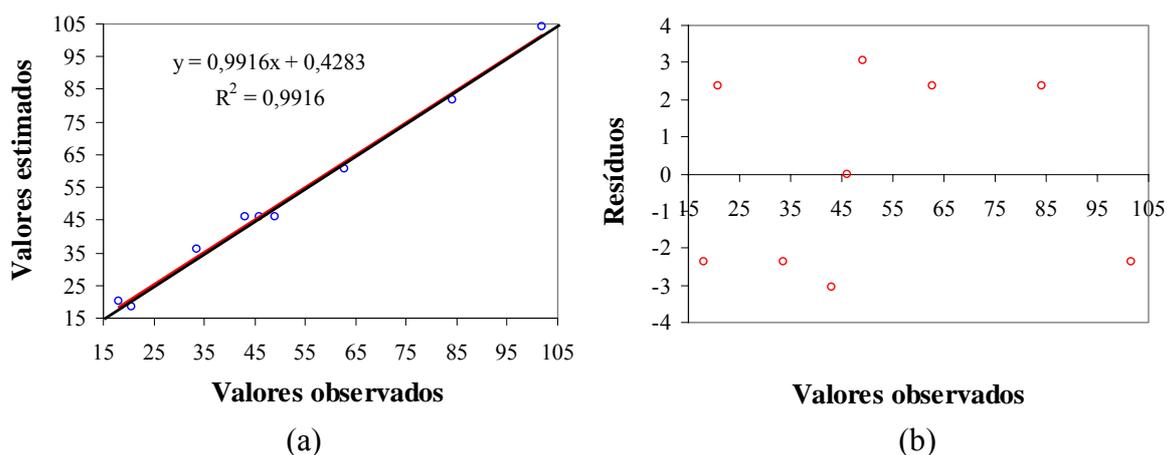


Figura 6.8: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol: (a) Valores estimados contra valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

Na Figura 6.8a, observa-se o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9916$) próximo a 1, confirmando o ótimo ajuste do modelo aos dados experimentais, em todo o domínio pesquisado.

A distribuição aleatória dos resíduos observada na Figura 6.8b sugere que não houve nenhuma tendência nos experimentos, que pudesse influenciar os resultados obtidos.

A superfície de resposta obtida a partir do modelo para metanol é apresentada na Figura 6.9, que mostra uma tendência a se obter rendimentos satisfatórios nas reações com tempos e temperatura elevados, dentro do domínio experimental estudado.

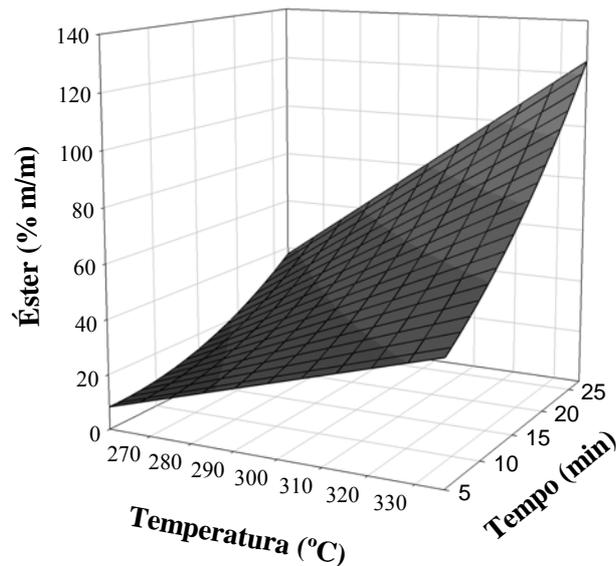


Figura 6.9: Superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF com metanol ($RM = 39:1$ e $\delta_{carga} = 0,50 \text{ g/cm}^3$)

A partir da Figura 6.9, as linhas de mesma temperatura (isotermas) e linhas de mesmo rendimento foram projetadas, respectivamente, nos planos “Éster versus Tempo” e “Temperatura versus Tempo”, conforme indicados nas Figura 6.10a e 6.10b.

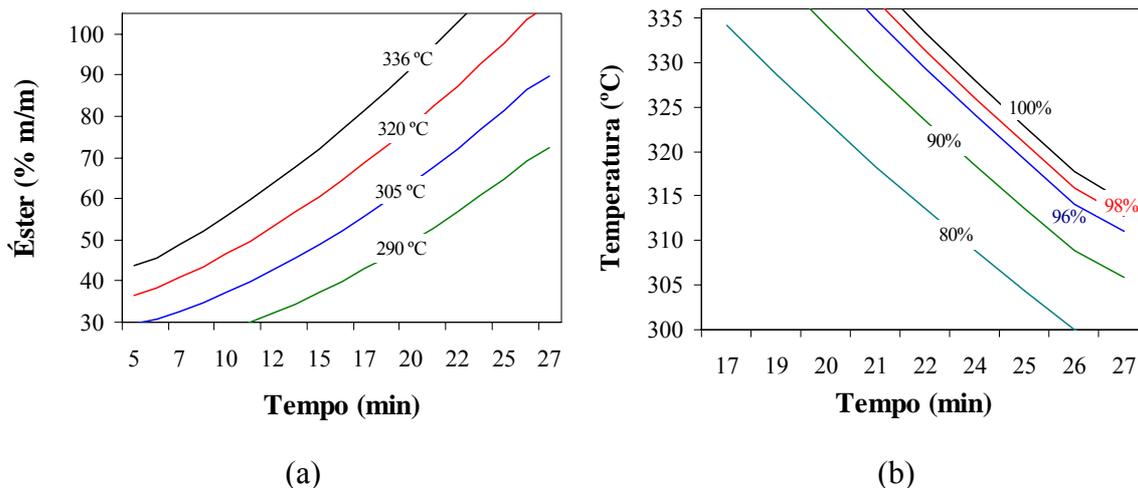


Figura 6.10: Curvas de nível com teores de ésteres no biodiesel supercrítico do ONF para uma razão molar metanol/óleo = 39:1 e $\delta_{carga} = 0,50 \text{ g/cm}^3$: (a) Isotermas no gráfico: Éster versus Tempo; (b) Curvas de mesmo rendimento no gráfico: Temperatura versus Tempo

De acordo com a Figura 6.10a, nos experimentos com o metanol as estimativas para o teor de ésteres nos produtos foram crescentes com o tempo de reação, em todos os níveis de temperatura, dentro da faixa de variabilidade do planejamento. Esse comportamento foi diferente daquele observado para o etanol (Figura 6.4b), em que as estimativas para o teor de ésteres aumentaram com o tempo de reação, somente em temperaturas inferiores a 319 °C, a partir da qual o teor de ésteres nos produtos tendeu a diminuir com o aumento do tempo de reação. A menor solubilidade dos óleos vegetais no metanol, dificultando a entrada do sistema reativo em um estado homogêneo de fases parece justificar (pelo menos em parte) a diferença de comportamento observada entre as sínteses supercríticas com metanol e etanol. Outra questão que pode estar relacionada com esse fato observado é a diferença de densidade do sistema. Para impedir que os valores de pressão do sistema se elevassem muito com o uso do metanol, a densidade de carga dos reagentes no reator foi reduzida de $0,62 \text{ g/cm}^3$ (com o uso do etanol) para $0,5 \text{ g/cm}^3$ (para o uso do metanol). De acordo com Taylor (1996), o poder de solvatação aumenta com a densidade do fluido supercrítico, para uma dada temperatura, conforme mencionado no Item 2.4. Portanto, uma densidade menor do sistema com metanol, também pode ter contribuído para uma menor solubilidade dos reagentes, no início do processo, retardando as reações de transesterificação. Outras razões para essa diferença no comportamento dos gráficos ainda não foram plenamente elucidadas, mas é provável que elas estejam relacionadas à diferença de solubilidade do óleo nesses alcoóis.

A expressão matemática do modelo de regressão para a síntese com metanol, em função das variáveis codificadas, e considerando os coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste de hipóteses $\alpha = 5\%$ mais o termo estimador do quadrado do tempo de reação (significativo para $\alpha = 7\%$), é representada pela Equação 6.2. Para conferir a relação existente entre os valores codificados e decodificados das variáveis, ver Equação 5.3 (ver pg. 80).

$$\acute{E}ster = 46,03 + 30,73 T + 31,81 t + 9,93 t^2 + 15,01 Tt \quad (6.2)$$

Alguns pontos da curva de nível “100%” da Figura 6.10b foram destacados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10: Condições propostas para síntese do ONF com metanol supercrítico de acordo com os resultados desse trabalho

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Teor de ésteres estimado (% (m/m))
336,0	21,8	100,0
320,0	25,6	100,0
314,5	27,0	100,0

RM (metanol/óleo) = 39:1; $\delta_{carga} = 0,5 \text{ g/cm}^3$.

Essas condições não foram testadas com novos experimentos, devido à escassez de tempo no cronograma de trabalho, conforme mencionado. No entanto, considerando o bom resultado do teste do modelo obtido para etanol (ver Tabela 6.6) e tendo-se em conta o elevado coeficiente de determinação do modelo de regressão obtido para metanol ($R^2 = 0,9916$), apresentado na Figura 6.8a, acredita-se que essas condições seriam reproduzidas em novos experimentos com o mesmo equipamento e condições de aquecimento do sistema.

6.3) CONCLUSÃO

As sínteses supercríticas de biodiesel do ONF com etanol e metanol apresentaram algumas diferenças interessantes. No caso do etanol, a Figura 6.4b mostra que o teor de ésteres no biodiesel tendeu a crescer com o tempo de reação para temperaturas inferiores a 319 °C, a partir da qual essa tendência se inverteu e o teor de ésteres passou a diminuir, com o tempo de reação. De acordo com a Figura 6.10a, o teor de ésteres na síntese com metanol tendeu a crescer com o tempo de reação, em toda a faixa de temperatura estudada.

Os motivos para essa diferença de comportamento parecem estar associados às diferenças de solubilidade do óleo com os dois alcoóis. A maior solubilidade do óleo no etanol facilita a entrada do sistema em uma condição homogênea de fases e as reações são favorecidas com o aumento do tempo de reação em temperaturas inferiores a 319 °C. Temperaturas mais altas podem levar ao desenvolvimento de reações indesejáveis envolvendo os ésteres insaturados presentes no biodiesel, levando à formação de outros compostos e a uma diminuição do teor de ésteres no produto da reação. No caso do emprego do metanol, como a solubilidade do óleo é menor, o sistema necessita temperaturas mais altas e pode precisar um pouco mais de tempo para alcançar a condição homogênea de fases e favorecer a reação. Outro fator que pode ter contribuído para a menor solubilidade dos componentes nos experimentos com metanol foi a densidade global mais baixa do sistema, em relação aos experimentos com etanol. Devido a esses fatores, acredita-se que o domínio experimental pesquisado na síntese com metanol não foi suficiente para se fazer notar o efeito negativo do aumento da temperatura, sobre o teor de ésteres nos produtos da reação

Embora a menor densidade global do sistema com metanol possa ter contribuído para uma solubilidade menor entre os componentes, ela foi importante para impedir que as pressões no reator se elevassem muito. Pressões muito elevadas foram evitadas nos experimentos, pensando-se na diminuição dos custos com materiais e equipamentos em aplicações industriais dessa rota de síntese.

Com base nesses resultados, além de ser menos tóxico que o metanol, conforme discutido no capítulo anterior, o emprego do etanol apresenta a vantagem adicional sobre o metanol na síntese supercrítica de biodiesel, devido a sua maior solubilidade no óleo, favorecendo as reações de transesterificação.

CAPÍTULO 7

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL DO ÓLEO REFINADO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO

Após as alterações efetuadas no reator indicadas no Item 3.5, o equipamento foi utilizado para aprofundar o estudo da síntese supercrítica utilizando óleo de soja e etanol hidratado como reagentes. Este capítulo apresenta os resultados desse estudo.

7.1) A ADIÇÃO DE ÁGUA NA SÍNTESE SUPERCRÍTICA DE BIODIESEL

De acordo com Kusdiana e Saka (2004), a adição de água (em diferentes proporções) ao sistema reativo não tem efeito significativo sobre a transesterificação supercrítica de biodiesel e Demirbas (2006) sugere que o efeito da água chega a ser positivo. Vieitez e colaboradores (2008) concluíram que a eficiência da síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja refinado, quando se adiciona água ao meio, é comparável àquela obtida com o uso do etanol anidro, apesar dos teores de ésteres nos produtos das reações terem sido inferiores a 80%, nos experimentos realizados pelos autores. No presente estudo, ao invés de se variar a quantidade de água adicionada ao sistema reacional, como fizeram Kusdiana e Saka (2004) e Vieitez e colaboradores (2008), decidiu-se realizar o estudo multivariado aplicando o Planejamento Doehlert, para confirmar a viabilidade do emprego do etanol hidratado na transesterificação de óleos vegetais em estado supercrítico e otimizar as condições da síntese de biodiesel do óleo refinado de soja, o que poderia representar ganhos econômicos significativos, se os resultados fossem positivos.

7.2) OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE UTILIZANDO ÁLCOOL ETÍLICO 92,8 INPM

Com o volume fixo do reator, uma maneira indireta de se avaliar a influência da pressão sobre o rendimento da reação é variar a quantidade de reagentes na carga do reator. Assim, quando o reator é preenchido com uma quantidade maior de reagentes, a densidade global de carga do sistema aumenta e, conseqüentemente, a pressão eleva-se com o aumento da temperatura. Neste trabalho, as variáveis: tempo de reação, temperatura, razão molar etanol/óleo e a quantidade de reagentes em relação ao volume do reator foram estudadas em um

Planejamento Doehlert, com o objetivo de otimizar as condições de síntese. A elevada resistência mecânica do reator permitiu que fossem realizados experimentos em temperaturas de até 370 °C, com a finalidade de verificar se, e em que medida, a elevação da temperatura poderia beneficiar a reação. O óleo de soja refinado foi escolhido pela sua abundância no mercado brasileiro e pelo papel atual que ele desempenha na indústria de biodiesel do país. A opção pelo álcool etílico 92,8 INPM foi para se manter constante a proporção molar água/álcool nos experimentos, e por ele se aproximar da composição do etanol utilizado como combustível no Brasil.

A estrutura do Planejamento Doehlert com quatro variáveis permite que os experimentos sejam agrupados e modelados de forma independente, incrementando o nível de complexidade das regressões, em função da introdução sucessiva de uma nova variável nos tratamentos. Essa característica do Planejamento Doehlert foi explorada e foram gerados modelos com duas, três e quatro variáveis, tornando possíveis estimativas em uma ampla faixa de variabilidade do sistema e a determinação das condições ótimas para a síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado.

A Tabela 7.1 apresenta os experimentos realizados, os teores de ésteres obtidos por cromatografia gasosa e as estimativas feitas por cada modelo de regressão. As variáveis e os experimentos utilizados na construção de cada modelo podem ser identificados a partir das colunas: Mod. 2V, 3V e 4V. Assim, o modelo com duas variáveis foi construído em função do tempo e da temperatura de reação (a razão molar etanol/óleo e a proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator foram mantidas invariáveis). No modelo com três variáveis, a razão molar foi acrescentada nos tratamentos, mas a proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator manteve-se invariável. Finalmente, no modelo com quatro variáveis, todas elas foram incluídas no tratamento. Os valores de α (dentro dos parênteses) indicam o nível de incerteza (teste de hipóteses) associado ao termo menos significativo incluído no modelo de regressão, para estimar teores de ésteres dentro do domínio experimental.

Tabela 7.1: Experimentos realizados no Planejamento Doehlert 4V e teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

Identificação dos experimentos ^a	Variáveis				Teor de ésteres	Teor de ésteres estimados ^b				
	t (min)	T (°C)	RM (etanol/óleo)	V/V (%)		Mod. 2V	Modelo 3V		Modelo 4V	
						($\alpha=5\%$)	($\alpha=7\%$)	($\alpha=10\%$)	($\alpha=13\%$)	($\alpha=19\%$)
						(% (m/m))				
D4BSEtH-1	54	325	40	71	85,1	83,8	83,7	83,7	81,5	81,5
D4BSEtH-5	42	370	40	71	44,8	45,57	45,5	45,5	44,4	44,4
D4BSEtH-10	42	340	56	71	90,1	-	83,1	88,0	86,2	86,2
D4BSEtH-17	42	340	44	82	74,2	-	-	-	79,8	77,8
D4BSEtH-3	6	325	40	71	65,0	66,3	66,4	66,4	68,6	68,6
D4BSEtH-7	18	280	40	71	37,6	36,8	36,9	36,9	38,0	38,0
D4BSEtH-14	18	310	24	71	68,5	-	65,8	70,6	72,3	72,3
D4BSEtH-18	18	310	36	60	73,3	-	-	-	71,5	69,5
D4BSEtH-9	42	280	40	71	67,5	69,4	69,3	69,3	68,2	68,2
D4BSEtH-2	42	310	24	71	75,1	-	82,3	77,5	77,0	77,0
D4BSEtH-16	42	310	36	60	85,1	-	-	-	92,0	90,0
D4BSEtH-8	18	370	40	71	62,5	60,6	60,7	60,7	61,8	61,8
D4BSEtH-11	30	355	24	71	59,4	-	54,8	54,8	55,4	55,4
D4BSEtH-21	30	355	36	60	72,9	-	-	-	71,5	75,5
D4BSEtH-12	18	340	56	71	80,0	-	82,4	77,6	78,0	78,0
D4BSEtH-15	30	295	56	71	59,0	-	63,5	63,5	62,9	62,9
D4BSEtH-20	30	325	52	60	86,4	-	-	-	87,9	87,9
D4BSEtH-19	18	340	44	82	90,6	-	-	-	87,4	85,4
D4BSEtH-23	30	295	44	82	80,4	-	-	-	73,3	77,4
D4BSEtH-22	30	325	28	82	88,6	-	-	-	82,3	82,3
D4BSEtH-13	30	325	40	71	94,1	89,4	89,4	89,4	89,4	89,4
D4BSEtH-4	30	325	40	71	91,1	89,4	89,4	89,4	89,4	89,4
D4BSEtH-24	30	325	40	71	86,1	89,4	89,4	89,4	89,4	89,4
D4BSEtH-6	30	325	40	71	86,4	89,4	89,4	89,4	89,4	89,4

^a D4BSEtH-n° = número do experimento do Planejamento Doehlert com quatro variáveis, para síntese supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado. ^b Valores estimados pelos coeficientes significativos ao nível de incerteza do teste = α .

Após o tratamento dos resultados da Tabela 7.1 nas planilhas eletrônicas da UNICAMP, as significâncias dos termos foram determinadas para cada modelo de regressão linear e os resultados foram apresentados nas Tabelas 7.2, 7.3 e 7.4, respectivamente, para os modelos com 2, 3 e 4 variáveis.

Tabela 7.2: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

	Coeficientes ^a		Incerteza t_{cal} ^b (3 GL)		Valor- <i>P</i>
SG Média	89,43	±	1,94	46,21	0,0000
SG T	8,75	±	2,23	3,92	0,030
T	0,65	±	2,23	0,29	0,789
SG t^2	-14,38	±	3,35	4,29	0,023
SG T^2	-43,66	±	3,35	13,02	0,001
SG $t \times T$	-27,48	±	4,47	6,15	0,009

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Tabela 7.3: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

	Coeficientes ^a		Incerteza t_{cal} ^b (3 GL)		Valor- <i>P</i>
SG Média	89,43	±	1,94	46,21	0,00002
SG T	8,65	±	1,94	4,47	0,021
T	2,45	±	1,94	1,27	0,295
RM	5,34	±	1,93	2,76	0,070
SG t^2	-14,38	±	3,35	4,29	0,023
SG T^2	-43,66	±	3,35	13,02	0,001
SG RM^2	-11,63	±	3,16	3,68	0,035
SG $t \times T$	-27,48	±	4,47	6,15	0,009
$t \times RM$	11,83	±	4,99	2,37	0,099
SG $T \times RM$	16,85	±	4,99	3,37	0,043

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Tabela 7.4: Significância dos coeficientes do modelo quadrático de regressão linear do Planejamento Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

	Coeficientes ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (3 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	89,43 ± 1,94	46,21	0,0000
SG	T	6,46 ± 1,73	3,73	0,034
	T	1,45 ± 1,73	0,84	0,463
	RM	4,57 ± 1,73	2,64	0,078
	V/V	2,53 ± 1,73	1,46	0,240
SG	t^2	-14,38 ± 3,35	4,29	0,023
SG	T^2	-43,66 ± 3,35	13,02	0,001
SG	RM^2	-11,63 ± 3,16	3,68	0,035
	$(V/V)^2$	1,14 ± 3,00	0,38	0,729
SG	$t \times T$	-27,48 ± 4,47	6,15	0,009
	$t \times RM$	11,83 ± 4,99	2,37	0,099
	$t \times (V/V)$	-10,82 ± 5,19	2,09	0,128
SG	$T \times RM$	16,85 ± 4,99	3,37	0,043
	$T \times (V/V)$	-8,90 ± 5,19	1,72	0,185
	$RM \times (V/V)$	-3,51 ± 5,19	0,68	0,547

^a SG indica que o coeficiente é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o coeficiente é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

De acordo com essas tabelas (e tendo-se em conta a amplitude de variação de cada parâmetro estudado no Planejamento Doehlert), o tempo (*t*) de reação foi a única variável significativa ao nível de 3%, aproximadamente, de incerteza no teste de hipóteses. A razão molar (RM) etanol/óleo só foi significativa ao nível de incerteza do teste de hipóteses de 7%, aproximadamente, conforme Tabelas 7.3 e 7.4, nos modelos com 3 e 4 variáveis, respectivamente. A temperatura (*T*) e a proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator (*V/V*) não foram significativos. Com relação aos estimadores para os termos quadráticos, com exceção do estimador para o quadrado da proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator ($(V/V)^2$), todos os demais foram significativos, com incertezas inferiores a 3,5% nos testes de hipóteses. Além disso, esses estimadores para os termos quadráticos foram negativos, sugerindo a existência de um ponto de máxima resposta (teor de ésteres no biodiesel) nas superfícies de respostas desses modelos de regressão. Com relação às interações entre variáveis, foram significativas as interações: tempo versus temperatura ($t \times T$) e temperatura

versus razão molar ($T \times RM$). A interação tempo versus razão molar ($t \times RM$) só foi considerada significativa ao nível de incerteza de 9,9% no teste de hipóteses estatístico. A interação negativa (-27,48) entre o tempo e a temperatura de reação indica que as combinações de tempos prolongados e temperaturas elevadas de reações devem ser evitadas, pois tempo e temperatura elevados de reação contribuem para o desenvolvimento de reações indesejáveis envolvendo moléculas insaturadas de TG e AGL, diminuindo o teor de ésteres no biodiesel supercrítico. As demais interações ($T \times RM$ e $t \times RM$) foram positivas significando que as combinações de níveis elevados entre os pares de variáveis tenderam a aumentar o teor de ésteres ao final da reação.

Na Tabela 7.4, é interessante notar que, embora não tenham sido significativas, as interações da proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator com as demais variáveis ($(t \times V/V)$, $(T \times V/V)$ e $(RM \times V/V)$) foram todas negativas (-10,82; -8,90 e -3,51, respectivamente), sugerindo que as combinações entre os níveis altos para cada par dessas variáveis devem ser evitadas. É provável que as causas para essa tendência à diminuição no teor de ésteres com o aumento do volume de reagentes na carga do reator, estejam relacionadas à possibilidade de desenvolvimento de reações indesejáveis com as moléculas insaturadas presentes no sistema reativo. Por um lado, o aumento da densidade de carga (massa de reagentes/volume do reator) tende a favorecer a solubilidade entre os reagentes e a reação de transesterificação supercrítica, mas, por outro, a probabilidade de ataques das duplas ligações dos compostos insaturados também deve aumentar.

As ANOVA para os três modelos obtidos constam nas Tabelas 7.5, 7.6 e 7.7, respectivamente.

Tabela 7.5: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	Valor- <i>P</i>
SG Regressão	3461,3	5	692,3	50,10	0,001
Resíduos	55,3	4	13,8		
Falta de ajuste do modelo	10,3	1	10,3	0,69	0,467
Incerteza do experimento	44,9	3	15,0		
Total	3516,6	9			
% da variância explicável:					98,43
% máxima que se pode explicar da variância:					98,72

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{cal} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

Tabela 7.6: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	Valor- <i>P</i>
SG Regressão	4162,7	9	462,5	29,45	0,0003
Resíduos	94,2	6	15,7		
Falta de ajuste do modelo	49,3	3	16,4	1,10	0,471
Incerteza do experimento	44,9	3	15,0		
Total	4257,0	15			
% da variância explicável:					97,79
% máxima que se pode explicar da variância:					98,94

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{cal} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

Tabela 7.7: Análise da variância – ANOVA do modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	$F_{\text{cal}}^{\text{d}}$	Valor- <i>P</i>
SG Regressão	4873,5	14	348,1	14,11	0,0002
Resíduos	222,0	9	24,7		
Falta de ajuste do modelo	177,0	4	44,3	4,92	0,055
Incerteza do experimento	44,9	5	9,0		
Total	5095,5	23			
% da variância explicável:					95,64
% máxima que se pode explicar da variância:					99,12

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{\text{cal}} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a fonte de variação é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

De acordo com as Tabelas 7.5 a 7.7, constata-se que os modelos obtidos se ajustaram aos dados experimentais, porque os testes de hipóteses para a falta de ajuste não foram significativos. Isso foi especialmente verdade para os modelos com duas e três variáveis (Tabelas 7.5 e 7.6, respectivamente) em que os valores-*P* (incertezas nos testes de hipóteses para definir a significância da falta de ajuste) foram muito superiores (0,467 e 0,471) a 0,05. Em outras palavras, as médias quadráticas (ou variâncias) decorrentes da falta de ajuste desses modelos com 2 e 3 variáveis (10,3 e 16,4; respectivamente) não diferem estatisticamente da média quadrática (variância) devido à incerteza experimental (15,0).

No caso da Tabela 7.7, parece que houve um erro de programação, ao se considerar 5 graus de liberdade (GL) no cálculo da variância da incerteza associada aos experimentos (os graus de liberdade deveriam ser 3). Em decorrência disso, esse erro se propagou na determinação dos graus de liberdade para a falta de ajuste (deveriam ser $9 - 3 = 6$, e não $9 - 5 = 4$, como indicado na Tabela 7.7) e nas médias quadráticas (ou variâncias) da incerteza experimental e falta de ajuste do modelo (que deveriam ser $44,9 \div 3 = 15$ e $177 \div 6 = 29,5$, respectivamente, e não $44,9 \div 5 = 9$ e $177 \div 4 = 44,3$, como constam na tabela). No entanto, com a variância da falta de ajuste diminuindo de 44,3 para 29,5, o valor-*P* tenderá crescer representando melhor o real ajuste do modelo de quatro variáveis aos dados experimentais.

Os testes para verificação das regressões foram significativos em todos os casos e os modelos com 2, 3 e 4 variáveis foram capazes de explicar 98,4%; 97,8% e 95,6%, respectivamente, do total da variância dos experimentos.

As retas de ajustes com a distribuição dos resíduos para os três modelos obtidos constam nas Figuras 7.1, 7.2 e 7.3, onde são vistos os coeficientes de determinação (R^2) e a distribuição aleatória dos resíduos deixados pelos modelos.

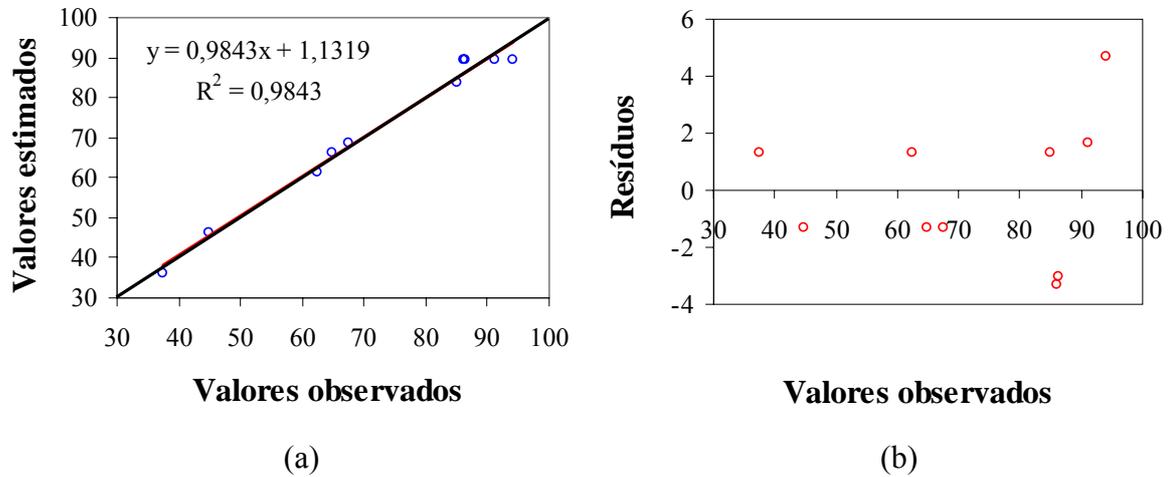


Figura 7.1: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($RM = 40:1$ e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Valores estimados versus valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

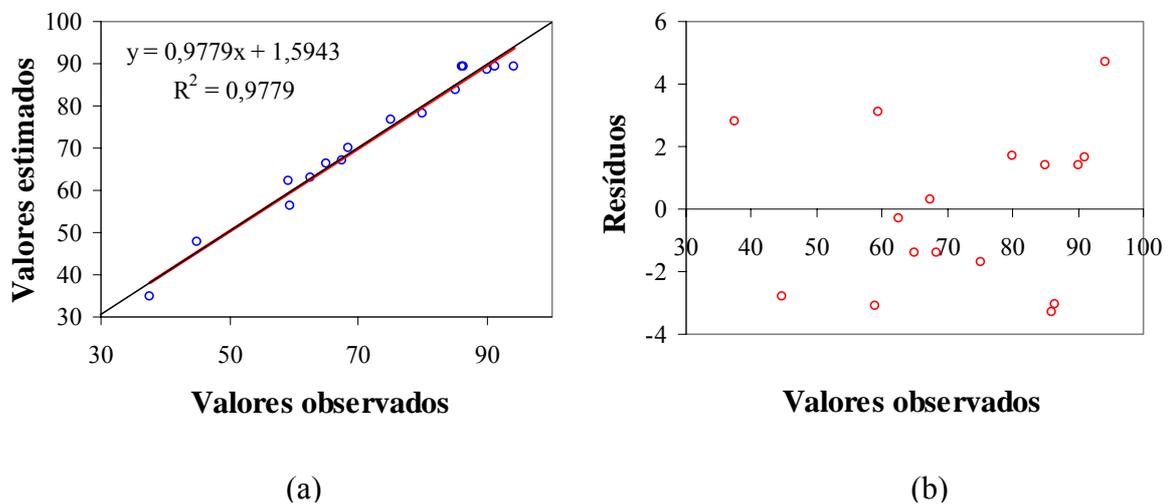


Figura 7.2: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Valores estimados versus valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

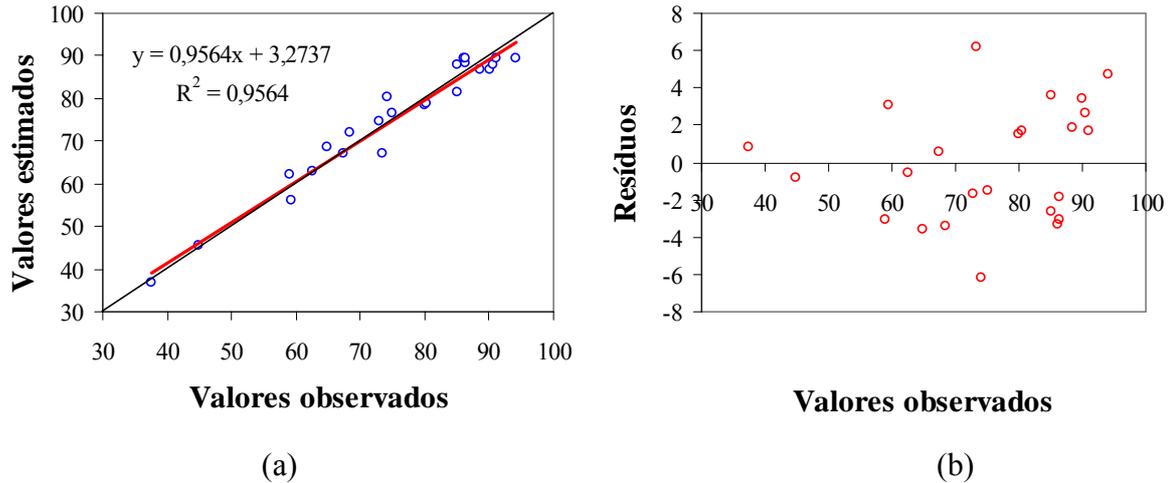


Figura 7.3: Modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado: (a) Valores estimados versus valores observados; (b) Distribuição dos resíduos

As expressões matemáticas representativas desses modelos de regressão, em função das variáveis codificadas são representadas nas Equações 7.1 a 7.3 e a decodificação deverá ser feita conforme a Equação 5.3 (ver pg. 80).

$$\acute{E}ster = 89,43 + 8,75t - 14,38t^2 - 43,66T^2 - 27,48tT \quad (7.1)$$

$$\begin{aligned} \acute{E}ster = & 89,43 + 8,65t + 5,34RM - 14,38t^2 - 43,66T^2 - 11,63RM^2 \\ & - 27,48tT + 11,83tRM + 16,85T RM \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} \acute{E}ster = & 89,43 + 6,46t + 4,57RM - 14,38t^2 - 43,66T^2 - 11,63RM^2 \\ & - 27,48tT + 11,83tRM - 10,82t(V/V) + 16,85T RM \end{aligned} \quad (7.3)$$

Nas equações acima, os estimadores menos significativos das variáveis e interações foram excluídos. No entanto, na Equação 7.3, o termo $-10,82t(V/V)$ foi considerado (apesar do valor- $P = 0,185$) por ser o mais significativo entre os termos que, em alguma medida, representam a influencia da densidade de carga no teor de ésteres do biodiesel.

Há de se ter presente, também, que os modelos empíricos só são válidos dentro do domínio experimental utilizado na sua construção e, portanto, a Equação 7.1 só deveria ser utilizada para estimar resultados de sínteses com $RM = 40:1$ e $\delta_{carga} = 0,59 \text{ g/cm}^3$ (resultado do volume de reagentes igual a 71% do volume do reator). Já a Equação 7.2 pode ser utilizada para estimar teores de ésteres com outras razões molares, desde que a densidade global de carga seja mantida no mesmo nível acima. Finalmente, a Equação 7.3 é a mais ampla das três e pode estimar o teor de éster no produto da síntese supercrítica de biodiesel com o óleo de soja e etanol hidratado, em

qualquer condição dentro dos limites estabelecidos na Tabela 7.1. Certamente, se os experimentos forem repetidos em outros equipamentos, com outra geometria e com taxas de aquecimento diferentes, o tempo necessário para se chegar à temperatura de síntese pode variar e interferir nos resultados. Nesse estudo, em média, esse tempo para se definir o início da síntese (em geral, de 2 °C a 3 °C antes do sistema atingir a temperatura nominal) foi de aproximadamente 1 hora, devido à inércia térmica do sistema.

A superfície de resposta gerada com o desenvolvimento da Equação 7.1 é apresentada na Figura 7.4, de onde foram extraídas as isotermas e as curvas de nível de mesmo rendimento representadas, respectivamente, nas Figuras 7.5a e 7.5b.

Na Figura 7.4, percebe-se a dependência quadrática do teor de ésteres tanto com relação à temperatura quanto com relação ao tempo de reação. A Figura 7.5a representa a projeção no gráfico “Éster versus Tempo” de algumas isotermas, e permite visualizar a temperatura de, aproximadamente, 320 °C como sendo a ideal para a síntese supercrítica de biodiesel do óleo refinado de soja com etanol hidratado, para uma razão molar etanol/óleo = 40:1 e densidade global de carga = 0,59 g/cm³. A pequena região compreendida pela curva de nível = 91,2%, na Figura 7.5b resume as condições ótimas de síntese para o modelo de duas variáveis.

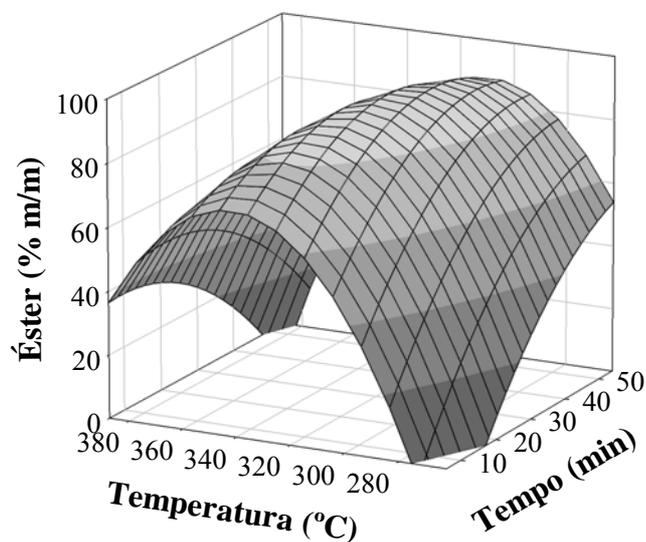


Figura 7.4: Superfície de resposta para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado (modelo com duas variáveis: $RM = 40:1$ e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$)

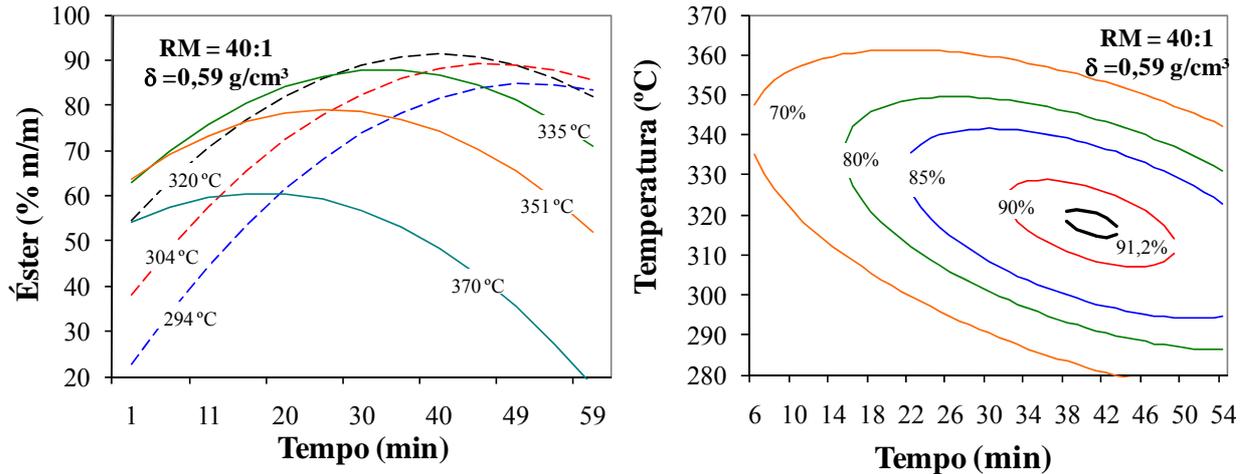


Figura 7.5: Modelo Doehlert 2V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($RM = 40:1$ e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Isotermas no gráfico “Éster versus Tempo”; (b) Curvas de nível com teor de ésteres no gráfico “Temperatura versus Tempo”

Com o desenvolvimento da Equação 7.2, chega-se às duas superfícies de respostas para o modelo com três variáveis apresentadas nas Figuras 7.6a e 7.7a. A primeira superfície foi gerada para o teor de ésteres em função da razão molar e do tempo de reação (temperatura = 320 °C), de maneira que as curvas de mesma razão molar foram projetadas no gráfico “Éster versus Tempo” e permitissem a visualização da razão molar ótima para a síntese em estudo.

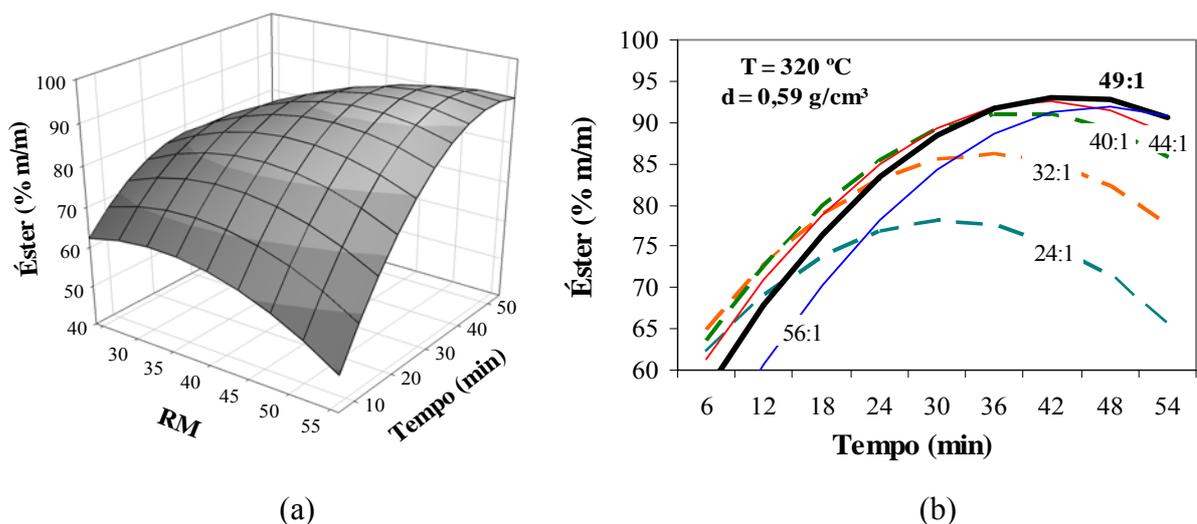


Figura 7.6: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\delta_{carga} = 0,592 \text{ g/cm}^3$): (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de mesma razão molar no gráfico “Éster versus Tempo”

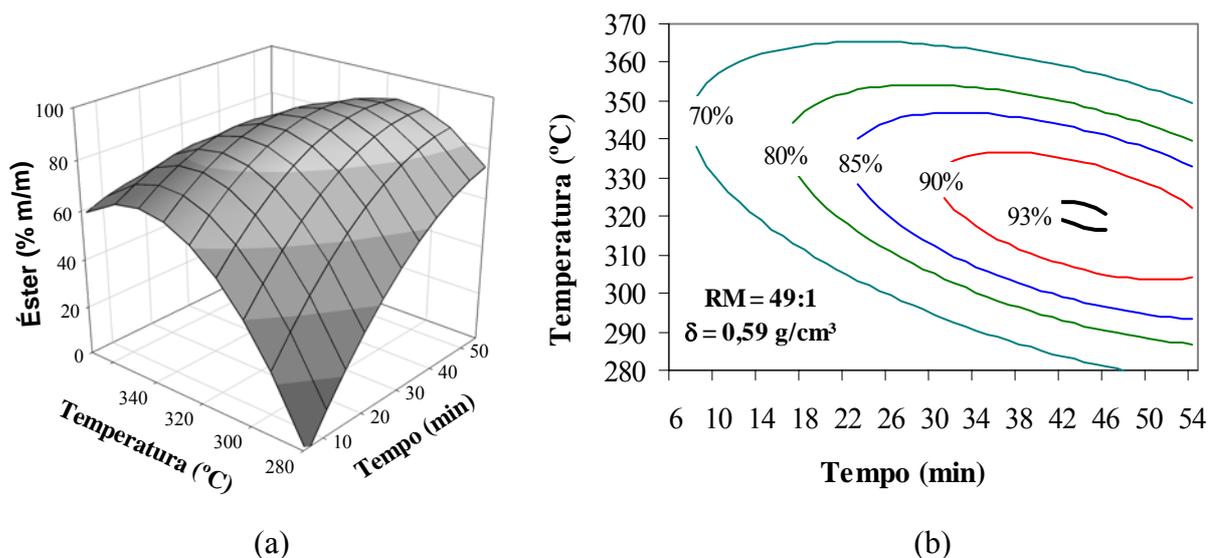


Figura 7.7: Modelo Doehlert 3V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($RM = 49$ °C e $\delta_{carga} = 0,592$ g/cm³): (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível teor de ésteres no gráfico “Temperatura versus Tempo”

Como a razão molar etanol/óleo igual a 49:1 apresentou melhores resultados, a segunda superfície de resposta (Figura 7.7a) foi gerada para o teor de ésteres em função da temperatura e tempo de reação, com a razão molar fixada em 49:1. Com isso, as curvas de nível com teores de ésteres para a razão molar igual a 49:1 puderam ser projetadas do gráfico “Temperatura versus Tempo” da Figura 7.7b e comparadas com aquelas da Figura 7.5b, evidenciando uma melhora na estimativa do teor de ésteres no produto da reação de 91,2% para 93%, ao elevar a razão molar de 40:1 para 49:1.

Finalmente, a superfície de resposta para o modelo com 4 variáveis foi desenvolvida na Figura 7.8 e as isotermas e curvas de nível com teores de ésteres derivadas dela foram representadas nas Figuras 7.9a e 7.9b.

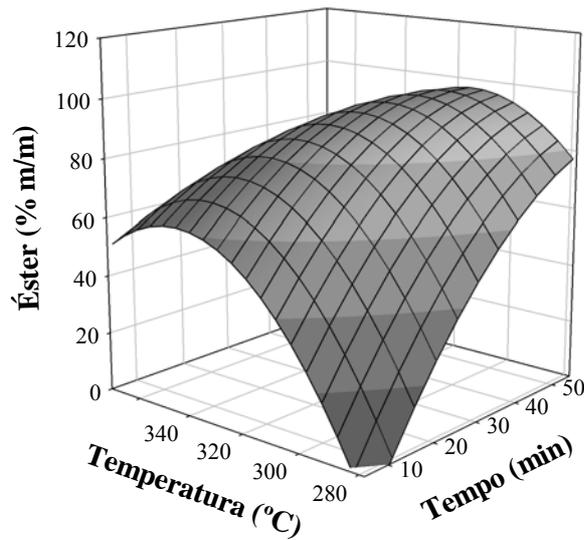


Figura 7.8: Superfície de resposta para o modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($RM = 49 \text{ } ^\circ\text{C}$ e $\delta_{carga} = 0,498 \text{ g/cm}^3$)

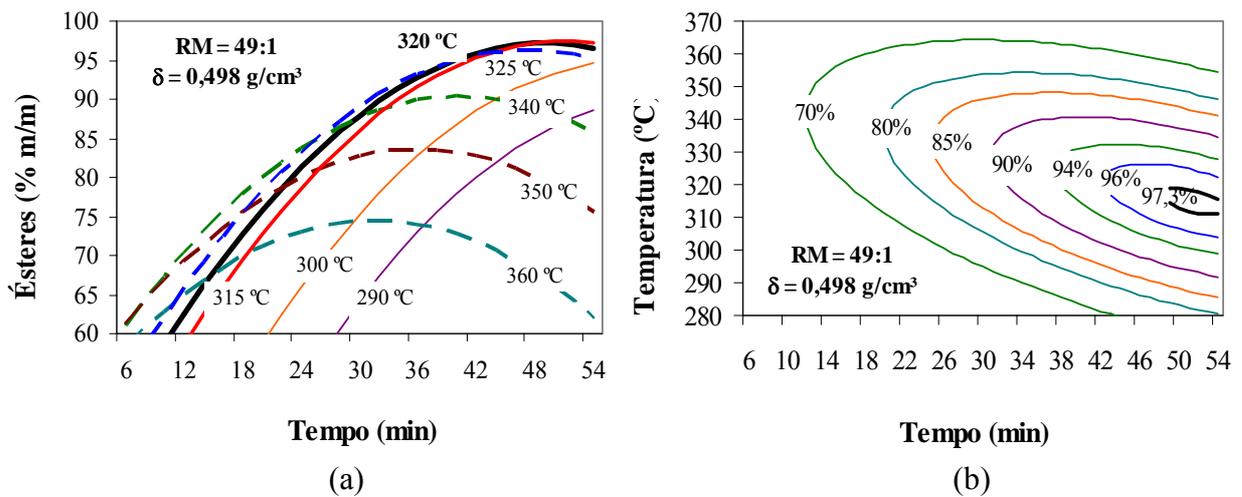


Figura 7.9: Modelo Doehlert 4V para o teor de ésteres no biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado ($RM = 49:1$ e $\delta_{carga} = 0,498 \text{ g/cm}^3$): (a) Isotermas no gráfico teor de ésteres versus tempo; (b) Curvas de nível teor de ésteres no gráfico “Temperatura versus Tempo”

Para desenvolvimento da Figura 7.8, a interação negativa (-10,82) entre o tempo de reação e a proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator ($t \times V/V$, Equação 7.3) foi levada em consideração. Devido a essa interação negativa, a diminuição do volume dos reagentes (dentro do domínio experimental estudado) tendeu à estimativa de melhores rendimentos na síntese do biodiesel supercrítico. Por essa razão, a superfície de resposta foi

elaborada para a densidade de carga = $0,498 \text{ g/cm}^3$, decorrente da proporção entre o volume dos reagentes e o volume do reator igual a 60% (limite inferior da faixa de variação desse parâmetro, no Planejamento Doehlert).

As Figuras 7.9a e 7.9b foram obtidas a partir da superfície de resposta da Figura 7.8 e representam, respectivamente, as projeções de algumas isoterms no gráfico “Ésteres versus Tempo” e as curvas de nível com teores de ésteres no gráfico “Temperatura versus Tempo”. Nelas se pode observar que as estimativas para o teor de ésteres no biodiesel aumentaram de 93% para 97,3%, ao diminuir a densidade de carga de $0,59 \text{ g/cm}^3$ para $0,49 \text{ g/cm}^3$, para temperaturas de reação variando entre $315 \text{ }^\circ\text{C}$ e $320 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempos de reação entre 50 min e 54 min. Portanto, as condições ótimas para a síntese supercrítica de biodiesel do óleo refinado de soja, com etanol 92,8 INPM foram assim estabelecidas: temperatura (T) entre $315 \text{ }^\circ\text{C}$ e $320 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo (t) entre 50 min e 54 min; razão molar (RM) etanol/óleo igual a 49:1; proporção entre o volume dos reagentes e volume do reator (V/V) igual a 60%, resultando em uma densidade global de carga (δ_{carga}) igual a $0,49 \text{ g/cm}^3$. Nessas condições, a estimativa para o teor de ésteres no biodiesel é de aproximadamente 97,3%.

Para ilustrar a evolução de fases durante a transesterificação óleo de soja com etanol hidratado, a Figura 7.10 apresenta as imagens de uma síntese realizada nas seguintes condições: $T = 317 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 42 \text{ min}$, $\text{RM} = 39:1$ e $\delta_{\text{carga}} = 0,626 \text{ g/cm}^3$. Como tais condições são diferentes daquelas dos experimentos da Tabela 7.1, esse experimento também serviu para testar a capacidade de estimação do modelo de regressão. Nessas condições de síntese, as estimativas para o teor de ésteres no biodiesel variam de 87,9% a 89,7% (dependendo do número de coeficientes do modelo utilizado na estimação), e o resultado obtido foi de 87,3%, apresentando uma ótima capacidade estimativa do modelo de regressão. Por meio dessas imagens, pode-se constatar a condição homogênea de fases ao final da reação, que se busca na síntese supercrítica de biodiesel.

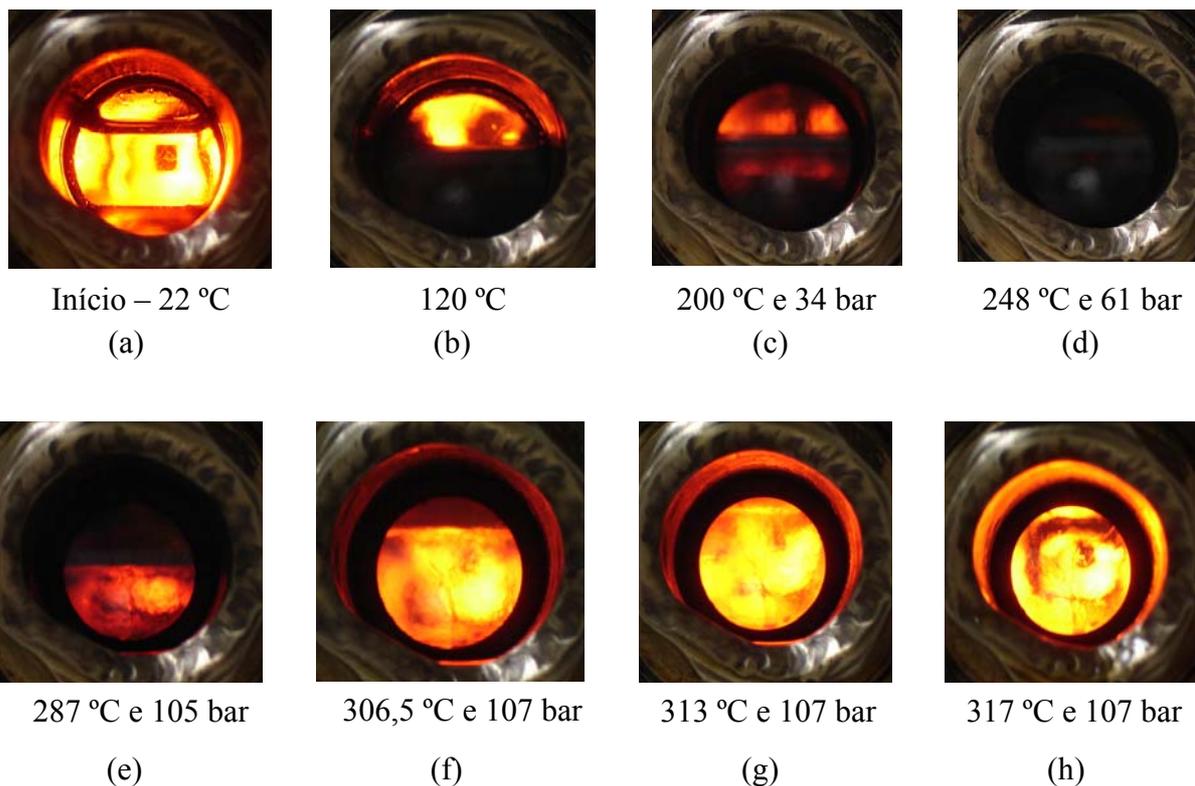
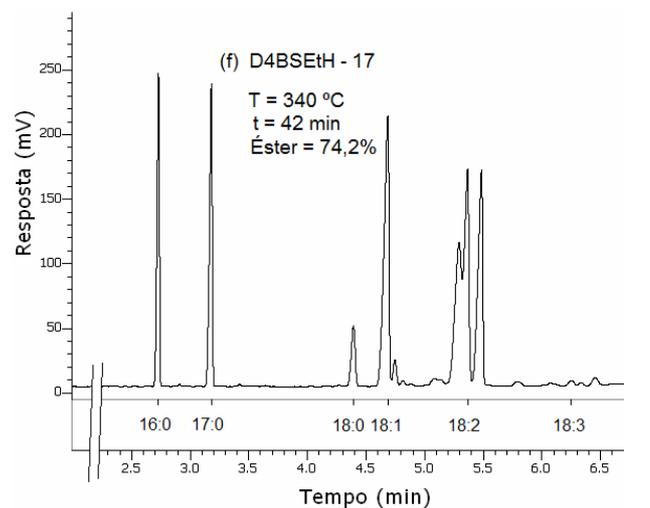
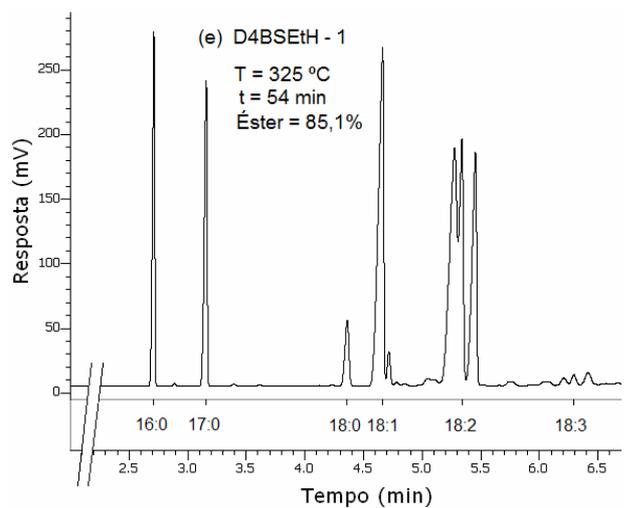
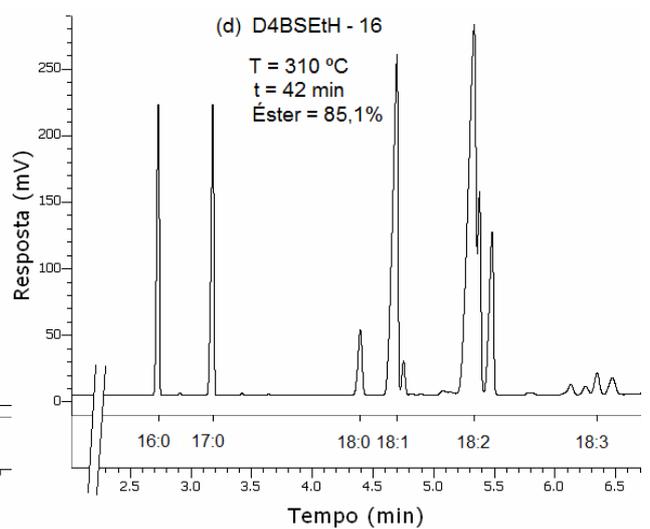
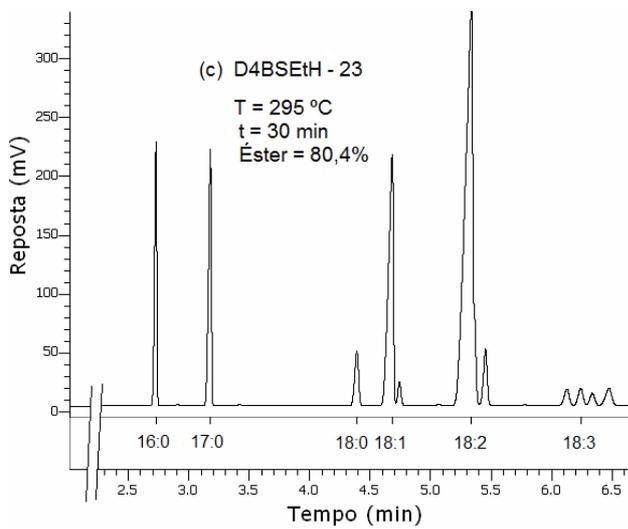
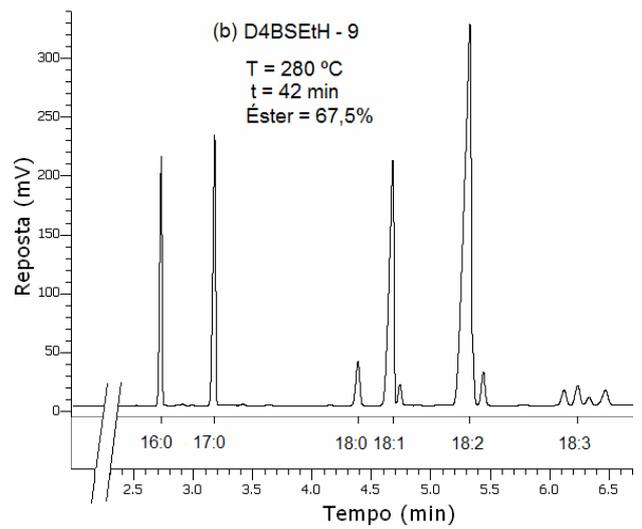
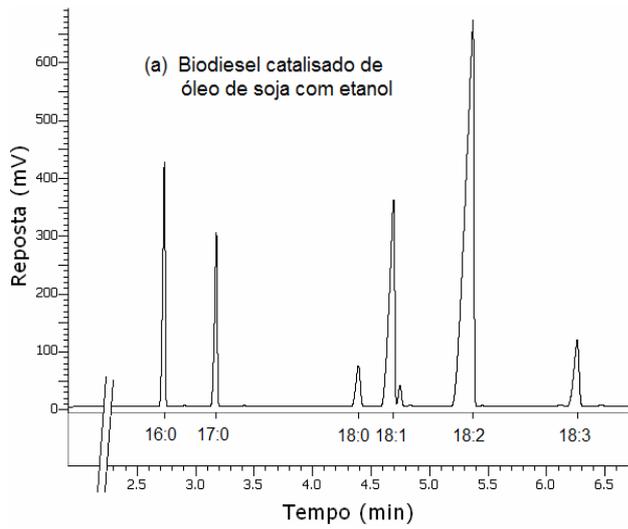


Figura 7.10: Evolução de fases em sínteses supercrítica de biodiesel do óleo de soja com etanol hidratado $RM = 39:1$; $\delta = 0,626 \text{ g/cm}^3$; $t = 42 \text{ min}$ e teor de ésteres = 87,3% (Estimativa de acordo com o modelo de regressão linear = 87,9% a 89,7%)

As imagens apresentadas na Figura 7.10 foram obtidas com uma câmera digital Sony de 7.2 Mega pixels e por isso a sua qualidade. Essas imagens serviram para ilustrar a evolução de fases do sistema reativo, ao longo de todo o processo de aquecimento e reação. A tonalidade amarela é resultado da passagem da luz por um filtro na cor âmbar, antes da entrada do reator e as imagens foram identificadas com pares de valores de temperatura e pressão. No início do aquecimento (a), o sistema apresenta a imiscibilidade entre o óleo e o etanol. Aos 120 °C (b), as duas fases líquidas ainda encontram-se imiscíveis, mas impedem a passagem da luz, provavelmente devido a um nível intenso de agitação do sistema. A fase superior é preenchida por vapor de etanol. Em (c), o sistema a 200 °C é visto apresentando três fases: a mais abaixo representando uma mistura de o óleo (com volume expandido) e álcool, a fase intermediária de etanol e vapor de etanol na parte superior da imagem. Nas condições em (d), tanto a mistura que caracteriza a fase líquida quanto a fase vapor não permitem a passagem da luz. As condições do sistema se aproximam do ponto crítico do etanol e isso facilita a solubilização do óleo, o que pode ser observado em (e). Aos 287 °C e 105 bar, as condições superam o ponto crítico do etanol, o óleo e o etanol estão completamente solúveis e, provavelmente, as reações de

transesterificação tiveram início. Em (f), à medida que as reações evoluem, a formação gradual de ésteres favorece a solubilização de todos os componentes do sistema e sua aproximação a uma condição homogênea de fases, a qual se observa em (g), embora não necessariamente essa condição homogênea signifique que o sistema tenha alcançado um estado supercrítico. Nessas condições de fase homogênea, de temperatura = 313 °C e pressão = 105 bar, as reações de transesterificação são favorecidas e com uma maior formação de ésteres, existe uma tendência a que a temperatura crítica do sistema diminua, contribuindo para que a solução possa atingir, dependendo das condições, um estado supercrítico. Comparando as imagens (g) e (h), embora ambas apresentem uma condição homogênea de fases, a transmitância da luz é maior em (h), indicando que as composições do sistema são diferentes, o que é próprio de um sistema reativo. Em (h), a mancha marrom no fundo do reator refere-se à imagem distorcida do anel de vedação, idêntico àquele que se vê, circular, em primeiro plano.

Para finalizar o estudo da síntese supercrítica com etanol hidratado os cromatogramas da Figura 7.11 apresentam as mudanças graduais que ocorrem nos ésteres com maior grau de insaturação (C-18:3 e C-18:2), em função do aumento da temperatura de reação na síntese supercrítica de biodiesel. Os demais ésteres, insaturados ou com apenas uma dupla ligação entre carbonos, parecem não sofrer o efeito da temperatura. Para servir de referência inicial nesse processo de comparação visual, na Figura 7.11a foi introduzido o cromatograma de uma amostra de produto sintetizado a 30 °C, no laboratório, utilizando etanol anidro e catalisador etóxido de sódio.



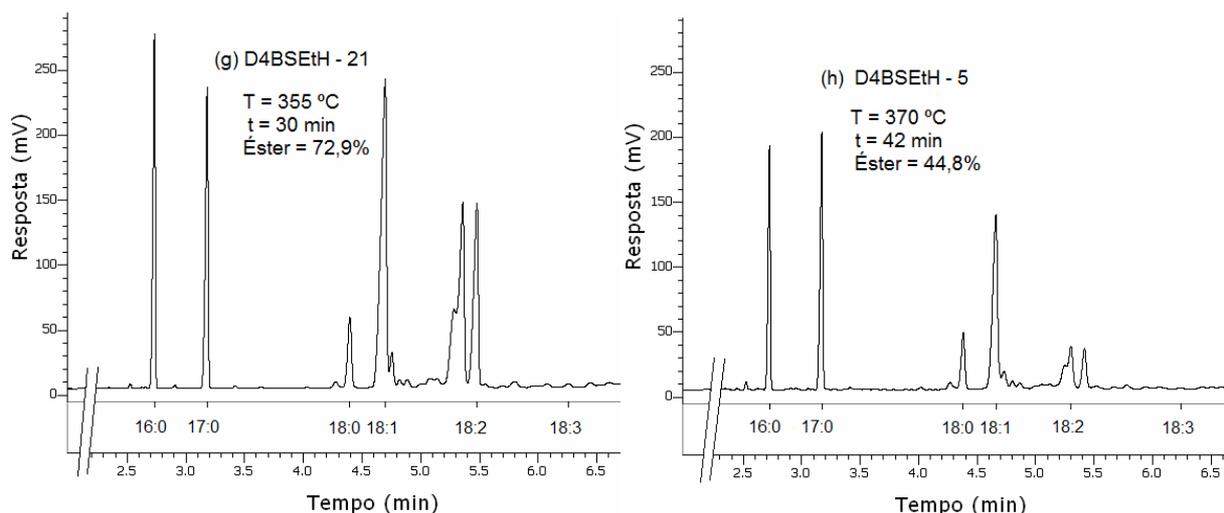


Figura 7.11: Evolução com a temperatura dos cromatogramas de biodiesel supercrítico do óleo de soja com etanol hidratado: a) Referência de cromatograma de biodiesel catalisado; b) Reação a 280 °C; c) Reação a 295 °C; d) Reação a 310 °C; e) Reação a 325 °C; f) Reação a 340 °C; g) Reação a 355 °C e h) Reação a 370 °C

Como parte dos compostos que surgem nos cromatogramas, em função das alterações nos picos dos ésteres insaturados originais do biodiesel, Imahara e colaboradores (2008) e Vieitez e colaboradores (2009) identificaram os isômeros trans desses ésteres, que não estão presentes nos óleos vegetais, conforme se vê no cromatograma de referência da Figura 7.11a. As mudanças observadas com maior intensidade a partir do cromatograma da Figura 7.11e (a partir de 325 °C), podem ser utilizadas para justificar a faixa entre 315 °C e 320 °C sugerida para a síntese de biodiesel supercrítica do óleo de soja com etanol hidratado, conforme Figuras 7.9a e 7.9b. Essas mudanças mais acentuadas também ajudam a entender a redução no teor de ésteres observada nas amostras dos experimentos com temperaturas muito elevadas, na Tabela 7.1.

7.3) CONCLUSÃO

A utilização do Planejamento Doehlert com quatro variáveis proporcionou um estudo bastante amplo da síntese supercrítica de biodiesel do óleo refinado de soja, utilizando etanol hidratado 92,8 INPM. Com os vinte e quatro experimentos realizados, três modelos independentes de regressão linear foram obtidos, respectivamente, com duas, três e quatro variáveis, aumentando gradativamente o grau de complexidade deles.

A elevada resistência mecânica do reator permitiu que a síntese supercrítica fosse pesquisada em temperaturas de até 370 °C, mas os resultados mostraram que as temperaturas ótimas de síntese devem situar-se entre 315 °C e 320 °C, de acordo com as Figuras 7.9a e 7.9b,

pois acima desses valores, as mudanças observadas nos picos dos ésteres de cadeias mais insaturadas de carbono começam a assumir proporções que podem comprometer o teor de ésteres no produto da reação, de acordo com os cromatogramas da Figura 7.11, sugerindo a formação de compostos indesejáveis no sistema. As condições ótimas para as demais variáveis encontradas nesse trabalho foram: tempo entre 50 min e 54 min; RM = 49:1 e V/V = 60% ($\delta_{\text{carga}} = 0,498 \text{ g/cm}^3$), com uma estimativa para o teor de ésteres no produto da reação em torno de 97,5%. Embora essa condição de síntese não tenha sido testada, o experimento cujas imagens de evolução de fases foram mostradas na Figura 7.10 também serviu para testar as estimativas do modelo de regressão, pelo fato de suas condições terem sido diferentes dos experimentos descritos na Tabela 7.1, que originaram os modelos de regressão linear. O teor de ésteres nesse experimento foi igual a 87,3% e aproximou-se muito dos valores estimados pelo modelo expresso na Equação 7.3 (entre 87,9% e 89,7%) confirmando a boa capacidade estimativa da regressão, dentro do domínio experimental estudado.

O uso do etanol hidratado na síntese supercrítica de biodiesel do óleo refinado de soja não afetou de forma negativa a reação e proporcionou que teores elevados de ésteres fossem obtidos nos produtos, constituindo-se em uma grande vantagem do processo supercrítico sobre a síntese clássica de catálise homogênea para produção de biodiesel.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES FINAIS E ATIVIDADES FUTURAS

Esse capítulo apresenta as conclusões do trabalho e sugestões de atividades que poderão ser desenvolvidas futuramente.

8.1) CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos propostos no Capítulo 1 (otimização da síntese de biodiesel do ONF pela rota clássica de síntese catalisada por base e pela rota supercrítica, sem o emprego de catalisadores) e os resultados obtidos, concluiu-se que os objetivos desta tese foram considerados plenamente atendidos.

Sobre o nabo forrageiro

As vantagens agrícolas do cultivo do nabo forrageiro, o seu baixo custo de produção, sua impropriedade para a alimentação humana, o teor elevado de óleo nas sementes (aproximadamente 37% (m/m)), a facilidade de extração por simples prensagem a frio, isso, somado ao ótimo desempenho do óleo cru na síntese de biodiesel sustentam a idéia de que o nabo forrageiro pode ser considerado uma alternativa interessante de matéria-prima para a produção de biodiesel no país. Além disso, a elucidação da composição química das moléculas dos TG foi considerada uma contribuição importante desse trabalho para um melhor conhecimento do ONF (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes).

Sobre a síntese pela via catalítica

As sínteses de biodiesel do ONF por via catalítica foram conduzidas em um reator de vidro do tipo Kettle, com capacidade de 1 litro. A otimização do processo usando etanol mostrou que reações conduzidas nas seguintes condições: temperatura = 30 °C; concentração do catalisador etóxido de sódio = 1,3% (m/m); razão molar etanol/óleo = 6:1; rotação da hélice do agitador igual a 500 rpm e tempo de reação variando entre 70 min e 85 min devem apresentar teores de ésteres acima de 98% nos produtos das reações. Além da determinação do teor de ésteres, o produto do experimento realizado para testar o modelo de regressão (condições acima com o tempo de 70 min) foi analisado em mais 12 ensaios físico-químicos dentre aqueles propostos na Resolução ANP 7, que define os limites para os parâmetros do biodiesel comercializável no país.

Embora a caracterização completa para o biodiesel no Brasil exija um maior número de ensaios físico-químicos, os resultados deste trabalho apresentaram conformidade com os limites estabelecidos pela ANP, demonstrando forte evidência da boa qualidade das amostras analisadas e parecem indicar que a etanolise do óleo cru de nabo forrageiro, catalisada por etóxido de sódio, pode ser conduzida de forma satisfatória em uma única etapa de reação. No caso da metanolise, as condições necessárias para que o teor de ésteres estimado no produto da transesterificação seja superior a 99% foram: temperatura = 30 °C; concentração de metóxido de sódio = 1,05% (m/m) (mesma quantidade em mol de etóxido de sódio 1,32% (m/m)); razão molar metanol/óleo = 8:1; rotação do agitador mecânico = 500 rpm e tempos de reação entre 30 min e 58 min. No entanto, os resultados mostraram que a variável razão molar não influenciou de forma significativa (dentro do domínio experimental pesquisado) o teor de ésteres no produto final da reação e acredita-se que uma razão molar metanol/óleo = 6:1 possa ser utilizada.

Comparando os dois alcoóis na síntese catalisada de biodiesel do ONF, as diferenças aconteceram no tempo de reação, que foi menor com o uso do metanol. O metanol é sabidamente mais reativo que o etanol, a cinética da reação de transesterificação é favorecida por isso e os resultados apenas confirmaram esta tendência. No entanto, o emprego do etanol não apresentou dificuldade para a obtenção de rendimentos satisfatórios na reação de transesterificação ou para o processo de separação da glicerina por decantação, na etapa final de purificação do biodiesel. Assim, as vantagens advindas do uso do etanol: menor toxicidade, maior segurança no transporte, manuseio e armazenamento do produto e o fato de ser produzido a partir da biomassa renovável deveriam ser considerados pelas indústrias na escolha pelo tipo de álcool a ser empregado, pelo menos onde a questão do custo não fosse um fator determinante na decisão.

Sobre a síntese pela via supercrítica

Com relação à síntese supercrítica de biodiesel, a análise multivariada proporcionada pelas técnicas de planejamento experimental ainda não havia sido aplicada ao estudo da síntese supercrítica de biodiesel e ela foi muito útil para determinar o efeito das variáveis de processo e das diversas interações entre elas sobre o teor de ésteres no produto da reação. O desenvolvimento do reator para pesquisa com essa rota de síntese no LEC/UFMG e os estudos realizados com a transesterificação supercrítica do ONF (empregando tanto etanol quanto metanol) e com a transesterificação do óleo de soja (utilizando etanol hidratado 92,8 INPM) foram, sem dúvida, considerados uma grande contribuição para o estado da arte da síntese supercrítica de biodiesel.

Os experimentos supercríticos para síntese de biodiesel do ONF foram realizados na PLAPIQUI/UNS e desenvolvidos em um reator tubular de aço inoxidável de 32 cm³, com diâmetro interno de 15 mm. Os estudos da transesterificação do óleo de soja (utilizando etanol hidratado 92,8 INPM) desenvolveram-se no LEC/UFGM e foram conduzidos em reator tubular de aço inoxidável com aproximadamente 138 cm³ e diâmetro interno de 25 mm. Os melhores resultados obtidos para a síntese supercrítica foram:

1. Óleo cru de nabo forrageiro e etanol anidro: razão molar etanol/óleo entre 37:1 e 39:1; temperatura = 319 °C; tempo variando entre 15 min e 24 min e $\delta_{\text{carga}} = 0,62 \text{ g/cm}^3$, resultando em uma pressão final do sistema de aproximadamente 125 bar. Nessas condições, estima-se que o teor de ésteres no biodiesel seja de 98%, aproximadamente. No entanto, com base nos resultados obtidos com metanol e com óleo de soja e etanol hidratado, densidades menores (em torno de 0,5 g/cm³) devem apresentar resultados iguais ou melhores.
2. Óleo cru de nabo forrageiro e metanol: razão molar metanol/óleo = 39:1 (não foram realizados experimentos com outras razões molares); temperatura = 320 °C; tempo em torno de 26 min e $\delta_{\text{carga}} = 0,5 \text{ g/cm}^3$ (todos os experimentos foram conduzidos com essa densidade de carga, para evitar pressões elevadas no sistema, uma vez que a pressão de vapor do metanol é superior à pressão de vapor do etanol) resultando em uma pressão final do sistema de, aproximadamente, 103 bar. Nessas condições, estima-se que o teor de ésteres no biodiesel seja superior a 99%.
3. Óleo refinado de soja e etanol hidratado 92,8 INPM: razão molar etanol/óleo = 49:1; temperatura entre 315 °C e 320 °C; tempo entre 47 min e 51 min e $\delta_{\text{carga}} = 0,5 \text{ g/cm}^3$. Nessas condições, a pressão do sistema não deve ultrapassar os 115 bar e o teor de ésteres estimado no produto da reação deve superar os 97%.

Sobre o efeito da temperatura na síntese supercrítica de biodiesel, os cromatogramas da Figura 7.11 (amostras de biodiesel do óleo de soja) mostraram, que em temperaturas acima de 280 °C ocorrem modificações nos picos dos ésteres com maior grau de insaturação, principalmente o éster linolenato (18:3), provavelmente com a formação de isômeros trans desse éster, de acordo com Imahara e colaboradores (2008) e Vieitez e colaboradores (2009), sem comprometer o rendimento da reação em termos de produção de biodiesel. No entanto, com a elevação gradual da temperatura essas transformações se intensificam, até o desaparecimento completo do éster linolenato (18:3), desaparecimento quase completo do éster linoleato (18:2) e uma grande redução do éster oleato (18:1) na temperatura de 370 °C. Nessas condições, é muito

provável que outras reações além daquelas de isomerização dos ésteres insaturados se desenvolvam, levando à formação de outros compostos que não são de interesse na síntese de biodiesel, reduzindo o teor de ésteres no produto final da reação.

Para finalizar, a evolução das fases durante a síntese supercrítica de biodiesel pode ser observada na sequência de fotos da Figura 6.6 (nabo forrageiro e etanol anidro) e da Figura 7.10 (óleo de soja e etanol hidratado), partindo-se da condição inicial LL (líquido-líquido, em que o óleo e o álcool são imiscíveis), passando a LLV (líquido-líquido-vapor, com o início da evaporação do álcool), depois a LV (quando o álcool e o óleo se solubilizam devido ao aumento da temperatura) e, nos dois casos, terminando em uma composição homogênea de fases que poderá ser L (líquido) ou SC (supercrítico), dependendo de como as condições finais de síntese forem localizadas no diagrama de equilíbrio de fases do sistema, conforme representação aproximada mostrada na Figura 6.7, para o sistema constituído de trioleína, glicerina e etanol.

8.2) ATIVIDADES FUTURAS

A partir dos resultados aqui apresentados, algumas atividades futuras podem ser sugeridas, como uma continuidade e aprofundamento da pesquisa sobre a síntese de biodiesel.

Com a síntese catalisada

No caso da síntese catalisada, seria muito interessante o estudo e/ou o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que tornassem a transesterificação por via catalítica tolerante aos óleos com índices de acidez elevados e à presença de água nos reagentes, visando a simplificar o processo industrial e a torná-lo menos oneroso. Também seria interessante um estudo específico sobre alternativas para a purificação dos produtos da reação (biodiesel e glicerina), com a finalidade de eliminar a água de lavagem e adições de produtos químicos, nas etapas finais de purificação.

Com a síntese supercrítica

Com respeito à síntese pela rota supercrítica, novos testes com o ONF e etanol deveriam ser realizados, com temperaturas entre 315 °C e 320 °C, razão molar etanol/óleo entre 37:1 e 39:1 tempo variando entre 15 min e 24 min e densidades menores que 0,6 g/cm³. Esses testes deveriam ser acompanhados de registros da condição de fases e de análise cromatográfica, verificando os parâmetros mínimos necessários para o sistema adquirir a condição homogênea de

fase ao final da reação, mantendo, ao mesmo tempo, o teor de éster acima do limite mínimo de 96,5% estabelecido pela ANP.

Pesquisa com outros óleos, especialmente aqueles com índices de acidez elevados (como o óleo de macaúba) e com óleos residuais de fritura também seriam interessantes, para verificar o comportamento da síntese nesses casos. No caso do óleo de fritura dever-se-ia ter um cuidado especial com a sua caracterização, identificando o estado de degradação sofrido no processo de fritura, para não comprometer os resultados e as conclusões sobre a síntese supercrítica.

Gráficos com o equilíbrio de fases semelhantes ao da Figura 6.7 poderiam ser desenvolvidos para sistemas multicomponentes que representassem com mais fidelidade a complexidade da composição dos óleos vegetais. Além disso, os diagramas poderiam levar em consideração a presença eventual de água no meio reacional e variações na densidade global do sistema.

Por último o desenvolvimento de um equipamento para síntese contínua poderia ser desenvolvido em escala piloto, visando a uma aplicação industrial futura dessa rota de síntese. Nesse sentido, os primeiros passos já estão sendo dados. Os Estudos de Viabilidade Técnica Econômica e de Impactos Ambientais e Sociais (EVTECIAS) já está sendo desenvolvido dentro do Programa de Incentivo à Inovação (PII), do Governo do Estado de Minas Gerais. O PII constitui-se em uma parceria da Secretaria de Estado de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (SECTES) com o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE), instituições de ensino e pesquisa e governos municipais, cujo objetivo é converter o conhecimento em desenvolvimento, transformando projetos de pesquisa em inovações tecnológicas.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ADUBAÇÃO verde, o solo agradece. *Sociedade Nacional de Agricultura*, dez. 1996. Disponível em: <http://biblioteca.sna.agr.br/artigos/artitec-adubacao.htm>. Acesso: 05-01-2005.
- 2) AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução, n. 7, 19/03/2008. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/>>. Acesso: 10/02/2009.
- 3) AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução, n. 482, 23/09/1999. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm/>. Acesso: 05/03/2009.
- 4) ALVES, A. A. Solução doméstica: Biodiesel produz energia limpa com tecnologia simples, *Revista Update*, ed. 392, abr. 2003. Disponível em: <http://www.amcham.com.br/revista/revista2003-03-20f/materia2003-03-21e/pagina2003-03-21f>. Acesso: 05-01-2005.
- 5) BALA, B. K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Education Science and Technology*, v. 15, p. 1-45, 2005 apud DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel characteristics. *Energy Conversion & Management*, v. 47, p. 2271-2282, 2006.
- 6) BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 401 p.
- 7) BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/>. Acesso: 17-01-2007.
- 8) BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistic for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building*. New York: Wiley, 1978 apud TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- 9) BOX, J.; WILSON, W. Central composite designs. *J. R. Stat. Soc.*, v. 13, n. 1, p. 1-35, 1951 apud TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas

- para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- 10) BURKE, J. *Solubility Parameters: Theory and Application. Part 2 - The Hildebrand Solubility Parameter*. The Oakland Museum of California, 1984. Disponível em: <<http://sul-server-2.stanford.edu/byauth/burke/solpar/solpar2.html>>. Acesso: 08/12/2005.
 - 11) CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, v. 84, p. 347-351, 2005.
 - 12) CARELLI, A. A.; CERT, A. Comparative study of the determination of triacylglycerol in vegetable oils using chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*, v. 630, p. 213-222, 1993.
 - 13) DARR, J. A.; POLIAKOFF, M. New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids. *Chem. Rev.*, v. 99, n. 2, p. 495, 1999 apud ESPINOSA, Susana Noemí. *Procesamiento supercrítico de productos naturales: modelado, análisis y optimización*. 2001, cap. 1 e 2. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) – Departamento de Química y Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
 - 14) DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion & Management*, v. 43, p. 2349-2346, 2002.
 - 15) DEMIRBAS, A. Biodiesel fuel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion & Management*, v. 44, p. 2093-2109, 2003.
 - 16) DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel characteristics. *Energy Conversion & Management*, v. 47, p. 2271-2282, 2006.
 - 17) DESHPANDE, S. S. *Handbook of Food Toxicology*, Published by CRC Press, 2002, p. 348.
 - 18) DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, v. 77, n.12, p. 1297-1302, 1998.
 - 19) DOEHLERT, D.H. Uniform shell designs. *Applied Statistics*, v. 19, p. 231-239, 1970.
 - 20) DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Processo de etanolise em meio alcalino do óleo bruto de nabo forrageiro. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA

- DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, setembro, 2006, Brasília, DF. *Artigos técnico-científicos*. Brasília: MCT/ABIPTI, 2006. p. 187-192.
- 21) DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1837-1845, 2008.
 - 22) DUFFIN, K. L.; HENION, J. D.; SHIEH, J. J. Electrospray and tandem mass spectrometric characterization of acylglycerol mixtures that are dissolved in nonpolar solvents. *Analytical chemistry*, v. 63, p. 1781-1788, 1991.
 - 23) ESPINOSA, Susana Noemí. *Procesamiento supercrítico de productos naturales: modelado, análisis y optimización*. 2001, cap. 1 e 2. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) – Departamento de Química y Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
 - 24) FERRARI, R. A.; d'ARCE, M. A. B. R.; RIBEIRO, F. L. F. Biodiesel de óleo de *Raphanus Sativus* L. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, julho, 2005, Varginha, MG.
 - 25) FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; SENDRA, J. M. B. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. *Talanta*, v. 63, p. 1061-1067, 2004.
 - 26) GERPEN, J. van. Biodiesel production and fuel quality. Moscow, Idaho: University of Idaho, 2005. 12 p. Disponível em: <<http://www.uidaho.edu/bioenergy/Publications.htm>>. Acesso em: 28/01/2007.
 - 27) GHADGE, S. V.; RAHERMAN, H. Process optimization for Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 379-384, 2006.
 - 28) HARTVIGSEN, K.; RAVANDI, A. BUKHAVE, K.; HOLMER, G.; KUKSIS, A. Regiospecific analysis of neutral ether lipids by liquid chromatography/electrospray ionization/single quadrupole mass spectrometry: validation with synthetic compounds. *Journal of Mass Spectrometry*, v. 36, p. 1116-1124, 2001.
 - 29) HEGEL, P., MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 6360-6365, 2007.

- 30) HEGEL, P., ANDREATTA, A.; PEREDA, S.; BOTTINI, S.; BRIGNOLE, E. A. High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents. *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, p. 31-37, 2008.
- 31) IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, v. 87, p. 1-6, 2008.
- 32) KALREZ SPECTRUM. Disponível em: <<http://www.dupontelastomers.com/Products/Kalrez/kalrez.asp>>. Acesso: fevereiro de 2006.
- 33) KASTEREN, J. M. N.; 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*, v. 50, p. 442-458, 2007.
- 34) KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *Manual de Biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006. 340 p. Título original: *The biodiesel handbook*.
- 35) KOCHHANN, R. A. et al. *Rendimento de grãos de trigo cultivado em seqüência ao adubo verde nabo forrageiro*. Comunicado Técnico Online 116 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, dez. 2003, Passo Fundo. Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/co/p_co116.htm. Acesso: 05/01/2005.
- 36) KRAMMER, P.; VOGEL, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, p. 189-206, 2000.
- 37) KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 225-231, 2001a.
- 38) KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 693-698, 2001b.
- 39) KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, v. 91, p. 289-295, 2004.
- 40) LABORATÓRIO DE QUIMIOMETRIA TEÓRICA E APLICADA. *Planilhas eletrônicas para cálculos de Planejamento Experimentais*. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, s/d. Disponível em: <http://lqta.iqm.unicamp.br/>. Acesso 25/11/2009.

- 41) LAMBERTO, M.; SAITTA, M. Principal component analysis in fast atom bombardment-mass spectrometry of triacylglycerols in edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, p. 867-871, 1995.
- 42) MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, v. 83, p. 2029-2033, 2004.
- 43) MANUAL CTM45. Contemp Ind. Com. e Serviços Ltda. São Caetano do Sul, 20 p.
- 44) MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. Secretaria de Tecnologia Industrial. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Brasília, 1985. 364 p.
- 45) MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Balanco Energético Nacional 2006, Ano Base 2005*. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/>> Acesso: 22/01/2007.
- 46) MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005, cap. 1, 3, 5, 6, 10 e 11.
- 47) MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Fundamentals of engineering thermodynamics*. 4th. ed. New York: Von Hoffmann Press, Inc., 1999.
- 48) PODLAHA, O.; TOREGARD, B. Some new observations on the equivalent carbon numbers of triglycerides and relationship between changes in equivalent carbon number and molecular structure. *Journal of Chromatography*, v. 482, p. 215-226, 1989.
- 49) PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO N. P. (coordenadores). *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3. ed. São Paulo: O Instituto, 1985. cap. 17, v. 1.
- 50) RADMANN, E. M.; COSTA, J. A. V. Conteúdo lipídico e composição de ácidos graxos de microalgas expostas aos gases CO₂, SO₂ e NO. *Química Nova*, v. 31, p. 1609-1612, 2008.
- 51) RIOS, M. Nabo forrageiro é opção na reforma de canaviais. *JornalCana*, ed. 178, Produção, Dados & Notícias 2008, 30. Available on-line at: <http://www.jornalcana.com.br/pdf/178//proddadnot.pdf>.
- 52) ROVETTO, Laura J. *Equilibrio entre fases en procesos de hidrogenación en medios supercríticos*. 2004, cap. 1 e 2. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) – Departamento de Química y Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

- 53) SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 225-231, 2001.
- 54) SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- 55) SCOTT, R. L.; van KOYNENBURG, P. H. Static properties of solutions: Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. Discuss. *Faraday Society*, v. 49, p. 87-97, 1970 apud ROVETTO, Laura J. *Equilíbrio entre fases em processos de hidrogenação em meios supercríticos*. 2004, cap. 1 e 2. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) – Departamento de Química y Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- 56) SOARES, J. F.; FARIAS, A. A.; CÉSAR, C. C. *Métodos estatísticos: uma introdução moderna*. Belo Horizonte: UFMG, 1988. cap. 10 e 11.
- 57) SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133, 2000.
- 58) SUBRAMANIAM, B.; McHUGH, M. A. Reactions in supercritical fluids – a review. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, p. 1-12, 1986.
- 59) TAYLOR, L. *Supercritical fluid extraction: techniques in analytical chemistry series*. 1st ed. New York: Wiley-Interscience, 1996, cap. 1 e 2.
- 60) TEIXEIRA, L. C. Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel. *Informe Agropecuário*, v. 26, n. 229, p. 18-27, 2005a.
- 61) TEIXEIRA, L. C. Produção de biodiesel. *Informe Agropecuário*, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005b.
- 62) TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- 63) UBERLÂNDIA constitui sua primeira usina de biodiesel. *Revista Negócios & Oportunidades*. Disponível em: http://www.revistanegocios.com.br/novo/ver_noticias.asp?tp=1&cat=1&nt=342. Acesso: 05-01-2005.

- 64) VALLE, P. W. P. A.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; BRIGNOLE, E. A. Biodiesel production using supercritical alcohols and different vegetable oils in batch and continuous reactors. In: EUROPEAN MEETING ON SUPERCRITICAL FLUIDS, 11th, 2008, Barcelona – “New Perspectives in Supercritical Fluids: Nanoscience, Materials and Processing”, Barcelona, Spain, 2008a.
- 65) VALLE, P. W. P. A.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; BRIGNOLE, E. A. Supercritical production of biodiesel using methanol and ethanol in batch and continuous reactors. In: AIChE ANNUAL MEETING & CENTENNIAL CELEBRATION, 100, 2008, Philadelphia – “Renewable and sustainable fuel, products and processes: Practice, science and advances in North, Central and South America”, Philadelphia, USA, 2008b.
- 66) VALLE, P. W. P. A.; RESENDE, T. F.; SOUZA, R. A.; LUCIANO, M. A.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Produção de biodiesel do óleo de nabo forrageiro utilizando catalisador de segunda geração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6^o, 2009, Montes Claros, Brasil, 2009a.
- 67) VALLE, P. W. P. A.; RESENDE, T. F.; SOUZA, R. A.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Combination of Fractional Factorial and Doehlert Experimental Designs in biodiesel production: ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes oil catalysed by sodium ethoxide. *Energy and Fuels*, v. 23, p. 5519-5527, 2009b.
- 68) VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, v. 8, p. 29-35, 1998.
- 69) VICENTE G.; MARTÍNEZ M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1724-1733, 2007a.
- 70) VICENTE G.; MARTÍNEZ M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1754-1761, 2007b.
- 71) VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G. B.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2805-2809, 2008.

- 72) VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. B.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 558-563, 2009.

ANEXO I

RESOLUÇÃO ANP Nº 7 E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

Tabela AI.1: Especificação do Biodiesel B100, segundo a Resolução ANP Nº 7

Características Aspecto	Unidade	Limite LII (1)	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500		6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24			EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)		EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050		4530	
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50		5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN 14108
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15553 15554 15555 15556		EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556		EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.		1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)		Anotar		613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343		EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100 g	Anotar			EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.(2)	H	6			EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
 - (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
 - (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, a análise de teor de metanol ou etanol fica dispensada.
 - (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
 - (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas, das quais uma seja o óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
 - (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
 - (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
 - (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
 - (9) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
 - (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.
-

Fonte: Resolução ANP n° 7, de 19/03/2008.

Tabela AI.2: Propriedades físico-químicas do óleo diesel e biodiesel produzido a partir de óleos vegetais

Diesel, e ésteres metílicos e etílicos	Viscosidade cinemática		Número de cetano	Poder calorífico		Ponto de entupimento do filtro a frio (°C)	Ponto de fulgor (°C)	Densidade			Resíduo de carbono (% m/m)	Cinzas (% m/m)	Enxofre (% m/m)
	37,8 °C	40 °C		Inferior	Superior			Temp. não informada	20 °C	25 °C			
	(mm ² /s)			(MJ/L)				(kg/L)					
Diesel	2,0 - 5,4	-	42	-	42,4	-6	55	-	0,805 - 0,865	-	-	0,01	0,8
Algodão ^a	6	-	-	-	39,9	-3	184	-	0,8750	-	-	0	0
Avelã	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amendoim	4,9	-	54	33,6	-	-	176	0,883	-	-	-	-	-
Babaçu	3,6	-	63	31,8	39,5	-	127	0,879	-	-	-	-	-
Cártamo	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Colza	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dendê	6,4	-	-	-	39,9	-	-	-	-	0,8597	0,02	-	-
Girassol	4,6	-	49	33,5	-	-	183	0,860	-	-	-	-	-
Macaúba	6,4	-	-	-	39,9	-	-	-	-	-	0,03	-	-
Mamona ^a	21,6	-	-	-	37,9	< - 30	208	-	0,919	-	0,09	0	0
Milho ^a	5,4	-	-	-	-	-9	196	-	0,8760	-	-	0	0
Nabo forrageiro ^a	-	4,65 - 5,5 ^b	-	-	-	-2 a 0	182 - 184	-	0,872	-	0,01	0,01	< 0,001
Palma	5,7	-	62	33,5	-	-	164	0,880	-	-	-	-	-
Papoula	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pequi ^a	5,2	-	-	-	40,2	+ 5	186	-	0,865	-	-	0	0
Pinhão-Manso	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8683	0,05	-	-
Soja	4,5	-	45	33,5	-	- 7	178	0,885	-	-	1,74	-	-

Adaptado de MIC (1985); Srivastava e Prasad (2000); Domingos e colaboradores (2008).

^a Valores obtidos para ésteres etílicos.

^b Viscosidade (5,5) do biodiesel de nabo forrageiro determinado na tese.

ANEXO II

PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003), o planejamento de experimentos para obtenção de dados é uma tarefa que deve anteceder sua execução e é considerada uma atividade estatística muito importante. Quando a obtenção de dados é feita de forma inapropriada, o resultado muitas vezes representa uma coleção de dados estéreis e isso impossibilita a extração de informações e conclusões úteis ao analista. O objetivo de um bom planejamento consiste, portanto, em projetar os experimentos de forma que ele possa fornecer com exatidão a informação que se deseja com o número mínimo de experimentos, proporcionando uma considerável economia de tempo.

AII.1) PLANEJAMENTO FATORIAL

Montgomery (2005) afirma que, em geral, o fatorial é o mais eficiente entre os planejamentos, quando o objetivo dos experimentos é avaliar os efeitos dos fatores ou variáveis envolvidos no processo. Isso ocorre devido ao fato de cada conjunto completo de tratamentos ou de réplicas de experimentos do planejamento fatorial investigar todas as possíveis combinações entre os níveis estabelecidos para as variáveis. Em geral, nesse tipo de planejamento apenas dois níveis dos fatores são investigados: um inferior representado pelo sinal (-) e outro superior representado pelo sinal (+). Tal planejamento é chamado fatorial do tipo 2^k , em que “k” representa o número de fatores e 2 são os níveis investigados. Em um planejamento de experimentos é muito importante que eles sejam realizados de forma randômica, para se evitar que fatores externos ao experimento (tais como as condições do ambiente, por exemplo) possam influenciar os resultados de maneira sistemática, não aleatória. Com o objetivo de diminuir o número total de experimentos e, ao mesmo tempo, possibilitar a determinação da incerteza devido aos tratamentos, um terceiro nível pode ser introduzido no ponto central entre os níveis inferior e superior dos fatores, para que as repetições sejam feitas apenas nele. Montgomery (2005) acrescenta que a introdução do ponto central no planejamento não afeta a estimativa dos efeitos dos fatores e permite identificar a existência de uma curvatura na superfície de resposta em decorrência de efeitos significativos de segunda ordem ou efeitos quadráticos.

O efeito de um fator ou variável é frequentemente chamado de *efeito principal*, por se referir àqueles fatores de maior importância no experimento e é definido como a alteração na

resposta de interesse produzida pela mudança no nível da variável. Matematicamente, o efeito é determinado pela diferença entre a média das respostas dos experimentos realizados com o nível mais alto do fator e a média das respostas daqueles realizados com o nível mais baixo. Isso é representado pela Equação (AII.1), a seguir (BARROS NETO, SACARMÍNIO e BRUNS, 2003):

$$ef_i = \bar{y}_{i+} - \bar{y}_{i-} \quad (AII.1)$$

em que:

ef_i = efeito da variável “i”;

\bar{y}_{i+} = média das respostas dos experimentos com nível superior da variável “i”;

\bar{y}_{i-} = média das respostas dos experimentos com nível inferior da variável “i”.

O *efeito da interação* entre duas variáveis genéricas A e B, por exemplo, é representado por A x B ou simplesmente AB e calcula-se pela diferença entre o efeito de A correspondente ao nível superior de B e o efeito de A correspondente ao nível inferior de B. Ao desenvolver os cálculos do efeito de interação AB chega-se a Equação (AII.2):

$$ef_{ji} = \bar{y}_{ji+} - \bar{y}_{ji-} \quad (AII.2)$$

em que:

ef_{ji} = efeito da interação entre as variáveis “j” e “i”;

\bar{y}_{ji+} = média das respostas com nível superior das interações entre as variáveis “j,i”;

\bar{y}_{ji-} = média das respostas com nível inferior das interações entre as variáveis “j,i”.

Teófilo e Ferreira (2006) determinam tanto os efeitos principais como o efeito de interações por meio da Equação (AII.3). No entanto, esta nova equação apenas sintetiza as Equações (AII.1) e (AII.2) numa única expressão, estabelecendo a diferença entre as médias das observações com os níveis superiores e as médias das observações com os níveis inferiores, para cada variável ou interação de variáveis.

$$ef_i = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} \bar{y}_{i+} - \sum_{i=1}^{n/2} \bar{y}_{i-}}{n/2} \quad (AII.3)$$

em que:

ef_i = efeito das variáveis e interações;

\bar{y}_{i+} = médias das réplicas de experimentos com nível superior das variáveis ou interações;

\bar{y}_{i-} = médias das réplicas de experimentos com nível inferior das variáveis ou interações;

n = número total de experimentos sem considerar as repetições.

9.1.1) AII.1.1) Algoritmo para cálculo dos efeitos

O cálculo dos efeitos por meio das equações acima se torna um procedimento trabalhoso e suscetível a incertezas do analista, à medida que o número de variáveis aumenta. Uma alternativa para lidar com essa dificuldade é apresentada em Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003) e Teófilo e Ferreira (2006). Nela, os efeitos são calculados pelo produto matricial representado na Equação (AII.4):

$$ef = \frac{X^t y}{n/2} \quad (\text{AII.4})$$

em que:

X^t = matriz transposta de planejamento ou dos coeficientes de contrastes;

y = vetor com as observações ou respostas;

n = número total de experimentos.

Na matriz de planejamento ou dos coeficientes de contrastes, as colunas representam as variáveis e diversas interações entre elas e as linhas mostram todas as combinações possíveis entre os níveis de sinais (+) e (-) dos fatores, indicando o número total de experimentos a serem realizados.

9.1.2) AII.1.2) Estimativa da incerteza devido aos tratamentos

Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003), a estimativa da incerteza associada à realização dos experimentos é importante para a avaliação da significância estatística dos efeitos das variáveis ou fatores influentes em um processo. Para isso, é necessário que os experimentos sejam realizados com repetições e seguindo uma ordem aleatória, de maneira a evitar que fatores indesejáveis, conhecidos ou não, contaminem os efeitos que se quer investigar.

A estimativa conjunta da variância dos tratamentos é calculada pela Equação (AII.5):

$$s_c^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m} \quad (\text{AII.5})$$

Em que $v_i = n_i - 1$ é o número de graus de liberdade da variância estimada para o i -ésimo experimento ou tratamento. Portanto, para determinação do *desvio padrão* associado a uma observação experimental basta se extrair a raiz quadrada do resultado obtido com a expressão acima.

Quando o número de variáveis é grande, uma alternativa para reduzir o número total de experimentos e, ao mesmo tempo, estimar a incerteza experimental é realizar réplicas de experimentos apenas no ponto central entre os níveis inferior e superior dos fatores, como mencionado anteriormente. Neste caso, o desvio padrão se obtém com a raiz quadrada da variância dos resultados dessas repetições no ponto central.

9.1.3) AII.1.3) Estimativa da incerteza na determinação dos efeitos

Em um planejamento fatorial, cujas repetições ou réplicas dos experimentos são realizadas de forma autêntica, os efeitos podem ser representados como uma combinação linear das médias das observações em cada grupo de réplicas (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003). Isso pode ser visualizado ao considerar a Equação (AII.3) como uma combinação linear com os coeficientes da combinação iguais a $\pm 2/n$ (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Devido à aleatoriedade dos experimentos, os resultados são estatisticamente independentes e as variáveis não se correlacionam entre si. Nesse caso, a variância da combinação linear das variáveis aleatórias é reduzida à Equação (AII.6):

$$\sigma^2 = \sum_i c_i^2 \sigma_i^2 \quad (\text{AII.6})$$

A partir das Equações (AII.3) e AII.6), Box, Hunter e Hunter (1978), citados por Teófilo e Ferreira (2006), demonstraram que a variância de um efeito pode ser calculada pela Equação (AII.7):

$$s_{\text{ef}}^2 = \frac{4s_c^2}{\sum_{i=1}^n r_i} \quad (\text{AII.7})$$

em que:

s_c^2 é calculada pela Equação (AII.5). No caso de repetições apenas no ponto central, s_c^2 deve ser substituída pela variância das repetições no ponto central.

$\sum_{i=1}^n r_i$ = número total de repetições de experimentos.

Finalmente, o *desvio padrão* associado aos efeitos é determinado com a raiz quadrada da sua variância.

AII.2) OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS: MSR

A análise por meio da MSR consiste na etapa conclusiva da otimização de processos. A otimização significa encontrar os valores das variáveis influentes que irão produzir a melhor resposta desejada ou, em outras palavras, significa encontrar a região da superfície gerada pelo modelo de regressão com os melhores resultados.

Segundo Montgomery (2005), o primeiro passo a ser dado na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a verdadeira relação funcional entre a resposta desejada e o grupo de variáveis independentes ou fatores influentes no processo. Usualmente, isso é feito por meio do ajuste de uma função polinomial de baixa ordem, embora, ainda segundo o autor, seja improvável que tal modelo se aproxime da verdadeira relação entre os diversos fatores em uma faixa ampla de variação. No entanto, para uma faixa de variação (das variáveis independentes) relativamente pequena, essa metodologia funciona muito bem.

Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003) dividem a MSR em duas etapas distintas: *modelagem* e *deslocamento*, que são repetidas quantas vezes forem necessárias, até se atingir uma região de máximo ou de mínimo da superfície investigada, em função do objetivo do planejamento experimental. A modelagem é feita por meio de uma regressão linear e será apresentada no item AII.3 (pg. 162) e o deslocamento se dá ao longo da trajetória de máxima inclinação da superfície de resposta, onde o resultado do experimento varia de forma mais pronunciada. Para ilustrar como percorrer essa trajetória, suponha que o modelo inicial de regressão de um planejamento experimental seja o do tipo descrito pela Equação (AII.8):

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (\text{AII.8})$$

Partindo-se do ponto central do plano gerado por esse modelo, novos experimentos devem ser realizados com deslocamentos unitários da variável x_1 (admitindo-se que essa variável seja a

que tenha o coeficiente de maior valor no modelo) e deslocamentos correspondentes da variável x_2 , segundo a razão b_2/b_1 . Provavelmente a resposta dos experimentos irá crescer linearmente até certo valor e depois dele o modelo linear não se ajustará mais às observações experimentais. Então se faz um novo planejamento com esse ponto de inflexão no centro ou limite inferior do novo domínio e ampliando o número de experimentos, de maneira que o novo modelo se ajuste à curvatura observada nessa região experimental. O novo modelo deverá ser o do tipo expresso pela Equação (AII.9):

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{AII.9})$$

Finalmente, uma vez que o modelo tenha sido ajustado aos resultados experimentais e a regressão tenha se mostrado significativa, a determinação do ponto ótimo pode ser feita analiticamente resolvendo o sistema de equações homogêneas formado pelas derivadas parciais em relação a cada uma das variáveis independentes do modelo, ou pela observação visual da superfície de resposta, buscando a região com os melhores resultados.

Basicamente, são três os tipos de planejamentos propostos com a finalidade de otimização de processos: o Planejamento Composto Central, o planejamento Box-Behnken e o planejamento Doehlert. A principal diferença entre esses planejamentos está na estrutura que eles possuem e no número de experimentos necessários para sua execução. Há outras características que contribuem para a escolha do modelo pelo analista, como por exemplo, o planejamento Box-Behnken não se aplica quando o número de variáveis independentes for inferior a três. O planejamento Doehlert é o que exige o menor número de experimentos além de permitir que as variáveis sejam estudadas em níveis diferentes. Isso pode ser interessante quando se pretende estudar melhor um dos fatores influentes no processo, em relação aos demais. Já o Planejamento Composto Central foi o primeiro a ser desenvolvido e trata-se de uma ampliação do Planejamento Fatorial, conforme mencionam Teófilo e Ferreira (2006) ao citarem os autores Box e Wilson (1951). Essa característica do Planejamento Composto Central permite ao analista realizar o trabalho em etapas, partindo de um fatorial, depois adicionando experimentos no ponto central e finalmente estendendo o planejamento com experimentos em níveis além daqueles estabelecidos como limites no Planejamento Fatorial inicial.

O planejamento do tipo Doehlert ainda não foi incorporado aos softwares de uso comum em Estatística como o MINITAB 14 e o STATISTICS 6.0, por exemplo, e (para suprir essa deficiência) o LQTA/UNICAMP desenvolveu um conjunto de planilhas eletrônicas capaz de

realizar o cálculo matricial necessário, efetuar a análise de variância e apresentar os resultados do modelo na forma de uma superfície de resposta (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

A Tabela AII.1 mostra o número de experimentos necessários em cada um dos três planejamentos utilizados para otimização de processos, em função do número de variáveis independentes que se deseja estudar.

Tabela AII.1: Número de experimentos necessários e eficiência dos planejamentos utilizados na otimização de processos

Número de variáveis (k)	Número de termos do modelo (p)	Número de experimentos			Eficiência do modelo		
		Composto Central $N=2^k+2k+C$	Box-Behnken $N=2k^2-2k+C$	Doehlert $N=k^2+k+C$	Composto Central	Box-Behnken	Doehlert
					(p/N)		
2	6	9	--	7	0,67	--	0,86
3	10	15	13	13	0,67	0,77	0,77
4	15	25	25	21	0,60	0,60	0,71
5	21	43	41	31	0,49	0,51	0,68
6	28	77	61	43	0,36	0,46	0,65

Adaptado de Ferreira e colaboradores (2004).

Nessa tabela não se consideram as repetições no ponto central C que é considerado igual a 1.

Mais informações sobre esses planejamentos e outros exemplos de aplicações podem ser obtidos em Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003), Box e Hunter (1978), Box e Wilson (1951), Doehlert (1970), Domingos e colaboradores (2008), Ferreira e colaboradores (2004), Ghadge e Raherman (2006), Montgomery (2005), Teófilo e Ferreira (2006), Vicente e colaboradores (1997), entre outros.

AII.3) CONSTRUÇÃO DE MODELOS EMPÍRICOS

Todo sistema estudado por meio de experimentos pode ser representado como uma função matemática descrita em termos das variáveis envolvidas no processo (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Segundo Montgomery (2005), o modelo empírico de um sistema estudado é a equação que melhor relaciona a resposta de interesse com os fatores que interferem no sistema em estudo e que permite ao analista estimar resultados, dentro dos limites nos quais o modelo foi construído.

O processo utilizado para ajuste de modelos empíricos é chamado de análise de regressão (MONTGOMERY, 2005) ou ajuste por mínimos quadrados (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Os modelos empíricos de regressão linear podem ser mais facilmente entendidos na sua forma matricial, devido a sua validade geral, independentemente do número de variáveis estudadas e dos termos utilizados na sua formulação. A forma matricial genérica de regressão linear para modelos empíricos é representada pela Equação (AII.10) (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003):

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (\text{AII.10})$$

em que:

y = vetor com as observações experimentais;

X = matriz dos coeficientes de contrastes das diversas variáveis do processo e das interações;

β = vetor com os coeficientes lineares da regressão ou estimadores e

ε = vetor com os resíduos deixados pelo modelo.

Na expressão acima, o produto $X\beta$ fornece os valores estimados \hat{y} pelo modelo e os resíduos são a diferença entre as observações experimentais e os valores estimados.

A partir da Equação (AII.10) conclui-se que construir um modelo empírico significa encontrar os valores para os estimadores b , que são determinados pela Equação (AII.11), a seguir:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (\text{AII.11})$$

Não existe diferença matemática entre b e β . As representações são distintas porque elas se aplicam a situações distintas: na expressão $y = Xb$, que pode ser desenvolvida até se chegar à Equação (AII.8), para determinação dos estimadores b , e na expressão $\hat{y} = X\beta$, em que os estimadores (depois de terem sido determinados) são empregados na estimativa (vetor \hat{y}) de resultados, pelo modelo de regressão.

AII.4) ESTIMATIVA DA INCERTEZA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO

Teófilo e Ferreira (2006) sugerem que as variâncias dos coeficientes de regressão sejam determinadas com o produto da matriz $(X^t X)^{-1}$ pela variância das observações no ponto central, de acordo com a Equação (AII.12). Isso se deve à influência que essa matriz exerce na

determinação dos próprios coeficientes de regressão, conforme visto na Equação (AII.11). Tal produto resulta em uma matriz simétrica, conhecida como matriz de *variância-covariância* (V_b), cujos valores da diagonal representam as variâncias dos coeficientes de regressão, na mesma ordem em que eles aparecem no modelo, e demais elementos representam as covariâncias entre eles.

Os desvios padrão dos coeficientes dos modelos de regressão são calculados com a raiz quadrada dos elementos da diagonal da matriz de *variância-covariância* (V_b).

$$S_{coef}^2 = (X' X)^{-1} S_{pc}^2 \quad (\text{AII.12})$$

AII.5) ANÁLISE DE VARIÂNCIA – ANOVA: UMA AVALIAÇÃO DO MODELO DE REGRESSÃO

A qualidade de ajuste de um modelo de regressão depende da magnitude dos resíduos que aparecem, quando esse modelo é utilizado na previsão de observações experimentais. No modelo ideal não existem resíduos e todas as previsões coincidem com valores observados experimentalmente.

De acordo com Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003), a Análise de Variância – ANOVA é o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo.

De uma maneira simplificada, o procedimento para se determinar a significância estatística de uma regressão é o seguinte:

- a) Uma primeira análise deve verificar, graficamente, como os resíduos se distribuem em torno do modelo. Essa distribuição não deve apresentar uma tendência especial.
- b) A soma quadrática total dos desvios das médias das repetições de experimentos em relação à média global das observações experimentais é decomposta em duas parcelas: a soma dos quadrados dos desvios explicados pelo modelo de regressão e a soma dos quadrados dos desvios residuais, de acordo com a Equação (AII.13).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \Leftrightarrow \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{AII.13})$$

- c) Se o planejamento fornecer experimentos com repetições, eles são utilizados para se estimar a incerteza aleatória ou incerteza pura do experimento. A soma total dos quadrados desses resíduos é igual à soma quadrática residual da Equação (AII.13) e representada pela

Equação (AII.14), em que os dois termos do lado direito representam, respectivamente, a soma quadrática devido à incerteza pura do experimento SQ_{ip} e a soma quadrática devido à falta de ajuste do modelo SQ_{faj} .

$$SQ_r = \sum_{i=1}^m (SQ_r)_i = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{AII.14})$$

- e) A porcentagem máxima de variância explicável e a porcentagem de variância explicada são calculadas pelas Equações (AII.15) e (AII.16), respectivamente, e a variância explicada é definida como o coeficiente de determinação (R^2) do modelo de regressão.

$$\% \text{ máxima de variância explicável} = \frac{SQ_T - SQ_{ip}}{SQ_T} \quad (\text{AII.15})$$

$$\% \text{ de variância explicada} = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (\text{AII.16})$$

- e) Ao dividir as somas quadráticas pelos respectivos números de graus de liberdade são obtidas as médias quadráticas. Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003), os graus de liberdade das diversas variâncias são os seguintes: $(n-1)$ para a variância total; $(p-1)$ para a variância explicada pelo modelo de regressão; $(n-p)$ para a variância dos resíduos; $(m-p)$ para a variância da falta de ajuste e $(n-m)$ para a variância da incerteza pura. Nessas pequenas expressões, n representa o número total de experimentos, m representa o número total menos repetições e p representa o número de termos utilizados no modelo de regressão.
- f) Finalmente, tanto o ajuste do modelo aos dados experimentais, como a relevância da regressão deverão ser verificados por meio de testes de hipóteses estatísticos.

A Figura AII.1 ilustra os desvios utilizados no cálculo da incerteza relacionada ao experimento e à incerteza devido à falta de ajuste do modelo.

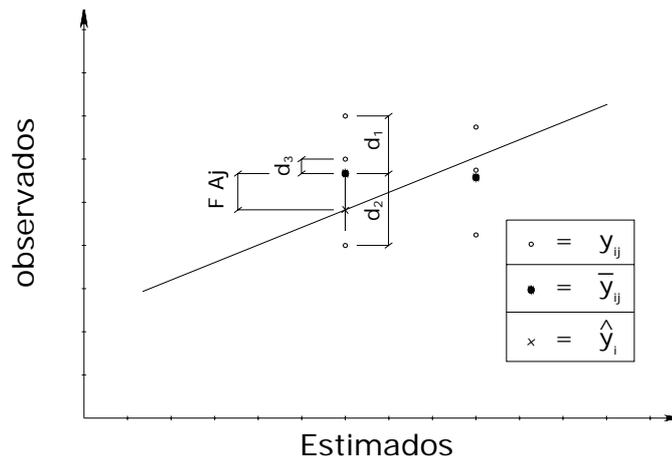


Figura AII.1: Desvios utilizados na determinação da incerteza pura do experimento (d_1 , d_2 e d_3) e da incerteza associada à falta de ajuste do modelo (F_{Aj})

AII. 6) TESTES DE HIPÓTESES EM ESTATÍSTICA

Segundo Soares, Farias e César (1988), o processo de inferência estatística é chamado *Teste de Hipóteses* e consiste em decidir se uma hipótese H é ou não verdadeira, com base em evidências estatísticas obtidas de dados amostrais. Normalmente, a decisão se dá entre duas hipóteses: uma mais específica a respeito de um valor do parâmetro, denominada *hipótese nula* e denotada por H_0 e outra fornecendo uma alternativa mais geral, *hipótese alternativa*, designada por H_1 . O termo hipótese nula advém do uso freqüente do teste de hipóteses para fazer comparação entre dois tratamentos, em que H_0 supõe a igualdade entre eles, ou seja, *nulidade* da superioridade do tratamento alternativo.

Embora uma hipótese nula possa ser verdadeira ou falsa, o processo de decisão de aceitá-la ou rejeitá-la sempre envolve certo grau de incerteza, devido à variabilidade inerente à estatística. A Tabela AII.2 mostra os dois tipos de incertezas associadas a tais decisões, que sempre devem ser minimizadas.

Tabela AII.2: Incertezas características do processo de tomada de decisão

Conclusão do teste	Situação na população	
	H_0 verdadeira	H_0 falsa
Aceitar H_0	Correto	Incerteza tipo II
Rejeitar H_0	Incerteza tipo I	Correto

Adaptado de Soares, Farias e César (1988).

A máxima incerteza do tipo I é designada por α , valor que representa a incerteza associada à decisão de rejeitar H_0 , quando ela for verdadeira.

Nos testes de hipóteses estatísticos, dois critérios são usualmente adotados. O primeiro deles compara um parâmetro estatístico calculado a partir dos dados experimentais com um valor crítico, tabelado, desse mesmo parâmetro, para uma dada distribuição de probabilidades conhecida e para certo nível de incerteza (α , normalmente estabelecido em 5%) do teste. Nesse primeiro critério, sempre que o valor do parâmetro estatístico calculado for superior ao valor crítico tabelado, a hipótese nula (H_0) deverá ser rejeitada e o teste de hipóteses deverá ser considerado significativo. O segundo critério utiliza a abordagem do valor- P . A determinação do valor- P não é um procedimento trivial e é feita internamente pelo programa de estatística. Basicamente, o programa utiliza o valor calculado (a partir dos dados experimentais) do parâmetro estatístico a ser utilizado no teste, para determinar a incerteza máxima que estaria associada à decisão de rejeitar H_0 , no caso em que ela fosse verdadeira, (incerteza do tipo 1) ou de considerar o teste significativo. Portanto, o valor- P é definido como a incerteza máxima do tipo 1, em um teste de hipóteses estatístico, e o teste será considerado significativo sempre que o valor- $P < \alpha$.

Para Montgomery (2005), o primeiro critério tem a desvantagem de não informar ao analista a que distância do limite da região crítica encontra-se o resultado do teste estatístico. Outra desvantagem desse critério é o fato do resultado impor o nível de incerteza aos usuários da informação recebida, que em alguns casos podem estar interessados em níveis de incerteza menores. Segundo o autor, o emprego do valor- P não apresenta essas desvantagens do primeiro critério e transmite ao analista a informação sobre o peso da evidência contra H_0 , permitindo-lhe conhecer o nível de incerteza associada à sua decisão. Por esses motivos, o critério do valor- P vem sendo amplamente empregado nos testes de hipóteses estatísticos.

9.1.4) AII.6.1) Testes de hipóteses na ANOVA

Na ANOVA são realizados dois testes de hipóteses. O primeiro deles verifica se o modelo de regressão ajusta ou não aos dados experimentais, enquanto o segundo avalia a capacidade de estimar desse modelo, dentro do domínio experimental pesquisado durante sua construção. Em ambos os testes, e nos dois critérios, o parâmetro estatístico utilizado é a razão entre variâncias, que é a variável aleatória da distribuição de probabilidades F .

Teste para avaliação do ajuste do modelo

Para realização desse primeiro teste de hipóteses, a razão entre a média quadrática (ou variância) da falta de ajuste do modelo e a média quadrática da incerteza pura (MQ_{faj}/MQ_{ip}) precisa ser determinada. No entanto, a média quadrática devido à falta de ajuste só poderá ser determinada se o número total de experimentos menos o número de repetições (m) for superior ao número de parâmetros (p) utilizados na construção do modelo.

De acordo com o primeiro critério, essa razão entre as variâncias, F_{cal} , é então comparada ao valor tabelado de $F_{(faj, ip)}$, crítico, para o nível de incerteza $\alpha = 5\%$. Se $F_{cal} > F_{tab}$, então o teste é considerado significativo ou, em outras palavras, a variância da falta de ajuste é estatisticamente superior à variância da incerteza pura associada aos experimentos, significando que o modelo de regressão não se ajusta bem aos dados experimentais. Por esse motivo, durante esse primeiro teste, é desejável que o resultado não seja significativo, ou que $F_{cal} < F_{tab}$.

Para empregar o segundo critério nesse primeiro teste na ANOVA, o valor de F_{cal} é utilizado internamente pelo programa de estatística no cálculo do valor- P . Se o valor- $P < \alpha$, então o teste será considerado significativo. Pelo mesmo motivo anterior, para que o modelo de regressão se ajuste bem aos dados experimentais, é necessário que o teste resulte em valor- $P > \alpha$.

Teste para avaliar a capacidade de estimação do modelo

Nesse segundo teste da ANOVA, o primeiro critério compara a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) com o valor tabelado (crítico) de $F_{(R, r)}$. A regressão será tanto mais significativa e, portanto, tanto melhor para estimar resultados experimentais, quanto maior for a superioridade de F_{cal} sobre F_{tab} .

Da mesma forma que no primeiro teste, no segundo critério o valor de F_{cal} é utilizado internamente pelo programa para determinar o valor- P . Diferente do primeiro teste, nesse caso espera-se que o resultado apresente um valor- $P < \alpha$, para que a variância do modelo de regressão seja significativamente superior à variância da incerteza pura associada à realização dos experimentos.

9.1.5) AII.6.2) Testes de hipóteses para avaliação da significância do efeito de uma variável

Para decidir se o efeito de uma variável é significativo ou se ele se confunde com a incerteza inerente a sua determinação, Teófilo e Ferreira (2006) formulam a seguinte regra de decisão: a hipótese nula H_0 deve ser rejeitada com $\alpha \%$ de incerteza, quando o valor de t_{cal} (razão entre o efeito e a incerteza associada a sua determinação) situar-se fora do intervalo entre $\pm t_\alpha$

$(|t_{cal}| \geq t_{\alpha})$ da distribuição *de Student*, querendo dizer que o efeito é significativo com o nível de incerteza definido por α . Caso contrário, a hipótese deve ser aceita.

De maneira semelhante aos testes de hipóteses na ANOVA, aqui, também, o valor- P pode ser utilizado para decidir sobre a significância do teste. Nesse caso, o programa utiliza t_{cal} para determinar o valor- P que, se for menor do que α resultará em um teste significativo.

ANEXO III

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROGRAMAÇÃO DO CONTROLADOR CTM45

Os controladores CTM possuem uma entrada analógica universal, configurável por software, que permite a conexão de diversos tipos de sensores de temperatura e outras grandezas elétricas, sem a necessidade de qualquer alteração no hardware. Possuem três saídas, também configuráveis por software, que permitem controlar e sinalizar os mais variados tipos de processos e equipamentos.

A tecnologia utilizada é baseada em um microprocessador RISC de alto desempenho, o qual permite que operações matemáticas e algoritmos de controle sejam implementados em 32 bits, com ponto flutuante, garantindo precisão no controle do processo.

Estes dispositivos têm incorporado uma função de auto-sintonia dos parâmetros de controle “Pid” e permitem a programação de rampas e patamares com 63 segmentos, em até 32 programas (MANUAL CTM45).

AIII.1) OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROGRAMAÇÃO

Após a montagem dos equipamentos, os parâmetros de programação do CTM45 precisaram ser otimizados, tanto no controle de temperatura do reator Kettle (utilizado na síntese clássica) quanto no controle do reator supercrítico.

Inicialmente, o CTM45 foi utilizado com a sua função de auto-sintonia ativada, para que o próprio equipamento atribuisse valores aos seus parâmetros internos de programação: P (banda proporcional de controle), i (integral de controle) e d (diferencial de controle). Os resultados da auto-sintonia não foram satisfatórios, especialmente no caso do reator supercrítico, em que a temperatura final na rampa de aquecimento excedeu, muito, a temperatura estabelecida no CTM45. Para solucionar o problema foram aplicadas técnicas de planejamento experimental, divididas em duas etapas. Na primeira delas o Planejamento Fatorial completo do tipo 2^k com repetições no ponto central foi aplicado, com a finalidade de identificar os parâmetros de controle mais significativos, dentro de certa faixa de variabilidade de cada um deles. Na etapa seguinte, os mais importantes dentre eles foram pesquisados em outra estrutura de planejamento, com a geração de uma superfície de resposta, e isso permitiu a determinação dos valores adequados a serem utilizados no controle da temperatura dos processos. Finalmente, os valores

obtidos foram testados para confirmar o comportamento do CTM45 previsto pelos modelos de regressão.

AIII.1.1) Otimização no controle da síntese clássica

Os três parâmetros de controle P , i , d e um quarto parâmetro Ct (tempo de ciclo de acionamento) foram estudados em um Planejamento Fatorial. O parâmetro Ct , embora menos relevante, foi incluído por se levar em consideração a informação do fornecedor do CTM45, de que esse parâmetro, em alguma medida, também poderia influenciar o processo. Os experimentos realizados consistiram em aquecer o reator Kettle e registrar a máxima temperatura observada. Todos eles foram feitos com a mesma massa de reagentes (uma mistura de óleo e etanol, para simular a reação de transesterificação) e o mesmo nível de agitação do meio. A temperatura de *set point* do controlador foi fixada em 50 °C. Os parâmetros e níveis estudados constam na Tabela AIII.1 e a Tabela AIII.2 apresenta a matriz completa do Planejamento Fatorial 2^4 , com os coeficientes de contrastes.

Tabela AIII.1: Parâmetros e níveis do Planejamento Fatorial para seleção das variáveis do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel

Parâmetros	Significado	Níveis negativos	Ponto Central	Níveis positivos	Número mínimo de experimentos
P	Banda proporcional de controle	3	7	11	$2^4 + 3 = 19$
i	Integral de controle	80	110	140	
d	Diferencial de controle	10	25	40	
Ct	Tempo de ciclo de acionamento	1	4	7	

Tabela AIII.2: Matriz de Planejamento Fatorial do tipo 2⁴ com repetições no ponto central, para selecionar os parâmetros significativos do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel

Ordem de execução	Média	P	i	d	Ct	P-i	P-d	P-Ct	i-d	i-Ct	d-Ct	P-i-d	P-i-Ct	i-d-Ct	P-i-d-Ct	Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	Tempo aprox. (min)
13	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	26,9	52,9	8
20	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	26,8	58,2	5
12	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	24,1	49,9	7
19	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	26,9	53,5	4
16	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	26,3	52,4	5
14	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	26,9	56,3	7
11	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	26,8	52,4	7
8	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	26,4	51,5	7
4	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	26,5	52,8	5
9	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	26,4	58,1	8
1	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	23,5	50,1	11
10	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	26,8	53,9	5
18	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	26,7	52,6	8
6	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	23,8	56,0	7
2	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	23,6	52,9	8
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	27,0	51,4	7
15	+	0	0	0	0											24,1	51,4	5
3	+	0	0	0	0											24,0	50,9	5
7	+	0	0	0	0											26,9	50,5	3
17	+	0	0	0	0											26,8	51,6	8
21	+	0	0	0	0											23,1	51,8	7

O tratamento dos dados com a planilha da UNICAMP apontou apenas os parâmetros P e i como significativos no processo, conforme indicado na Tabela AIII.3.

Tabela AIII.3: Efeito e significância dos parâmetros do CTM45, para controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel

Efeitos ^a		Incerteza		t_{cal} ^b (4 GL)	Valor- P
SG	Média	52,90	± 0,12	455,73	1,4E-10
SG	P	2,85	± 0,27	10,71	4,3E-04
SG	i	-2,98	± 0,27	11,18	3,6E-04
	d	-0,48	± 0,27	1,79	0,149
	Ct	0,08	± 0,27	0,28	0,792

^a SG indica que o efeito da variável é significativo; ^b t_{cal} representa a variável t -Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores- P correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que o valor- $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Essas variáveis foram então selecionadas e estudadas em um Planejamento Doehlert, para que os valores ótimos de programação do controlador fossem identificados, de forma que a temperatura máxima atingida durante o aquecimento não excedesse ao valor de *set point*, além de um nível aceitável.

O novo domínio experimental pode ser visto na Tabela AIII.4 e a Tabela AIII.5 apresenta os experimentos realizados, juntamente com os resultados obtidos.

Tabela AIII.4: Parâmetros e níveis do Planejamento Doehlert 2V para otimização do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel

Parâmetros	Níveis negativos			Ponto Central	Níveis positivos			Número mínimo de experimentos
	-1	-0,866	-0,5	0	0,5	0,866	1	
P	3		5	7	9		11	$2^2 + 2 + 3 = 9$
i		80		110	140			
d				25				

Tabela AIII.5: Matriz de Planejamento Doehlert 2V para otimização do CTM45, no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel

Ordem de realização	Exper. ^a	P		i		Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	Tempo aprox. (min)
		Codif. ^b	Real	Codif. ^b	Real			
11	1	1	11	0	110	24,7	54,6	5
8	2	0,5	9	-0,866	80	24,9	56,4	4
4	3	0,5	9	0,866	140	26,7	51,0	6
1	4	-0,5	5	-0,866	80	24,1	53,3	6
9	5	-0,5	5	0,866	140	24,7	50,4	9
6	6	-1	3	0	110	27,6	51,4	8
10	7	0	7	0	110	25,4	51,6	4
2	8	0	7	0	110	24,1	51,6	5
7	9	0	7	0	110	25,0	51,7	5
5	10	0	7	0	110	27,5	51,8	5
3	11	0	7	0	110	26,9	51,8	9

Set point = 50 °C; ^a Exper. = experimentos;

^b Codif. = codificado. Para decodificar os valores, ver Equação 5.3, pg. 80.

Esses resultados foram tratados com as planilhas eletrônicas da UNICAMP, e o modelo quadrático de regressão linear gerado em função de P e i teve todos os seus coeficientes significativos, conforme dados da Tabela AIII.6. A Tabela AIII.7 apresenta a análise da variância – ANOVA, em que aproximadamente 99,3% da variância dos resultados pode ser explicada pelo modelo de regressão.

Tabela AIII.6: Coeficientes significativos do modelo quadrático de regressão, para otimização do CTM45 no controle de temperatura da síntese clássica de biodiesel

Efeitos ^a	Incerteza	t_{cal} ^b (4 GL)	Valor- P
SG Média	51,70 ± 0,04	1156,05	3,4E-12
SG P	1,68 ± 0,06	29,16	8,2E-06
SG i	-2,40 ± 0,06	41,50	2E-06
SG P ²	1,30 ± 0,08	15,54	1,0E-04
SG i ²	1,00 ± 0,08	11,95	2,8E-04
SG Pi	-1,44 ± 0,12	12,50	2,4E-04

^a SG indica que o efeito da variável é significativo; ^b t_{cal} representa a variável t -Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores- P correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Tabela AIII.7: Análise da variância do modelo quadrático de regressão, para otimização do CTM45 no controle de temperatura da síntese clássica

Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	$F_{\text{cal}}^{\text{d}}$	Valor- <i>P</i>
SG Regressão	30,96	5	6,19	379,10	0,000
Resíduos	0,08	5	0,02		
Falta de ajuste do modelo	0,04	1	0,04	4,17	0,111
Incerteza do experimento	0,04	4	0,01		
Total	31,04	10			
% da variância explicável:					99,74
% máxima que se pode explicar da variância:					99,87

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{\text{cal}} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a variância é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

Quando um modelo de regressão é obtido, dois gráficos são gerados pelo programa, que ajudam a visualização da qualidade da regressão: a reta de ajuste do modelo e a distribuição dos resíduos, conforme apresentado na Figura AIII.1. Analisando essa figura, observa-se o ótimo ajuste do modelo aos dados experimentais (devido ao coeficiente de determinação R^2 elevado) e que não existe uma tendência particular na distribuição dos resíduos, durante a execução do planejamento.

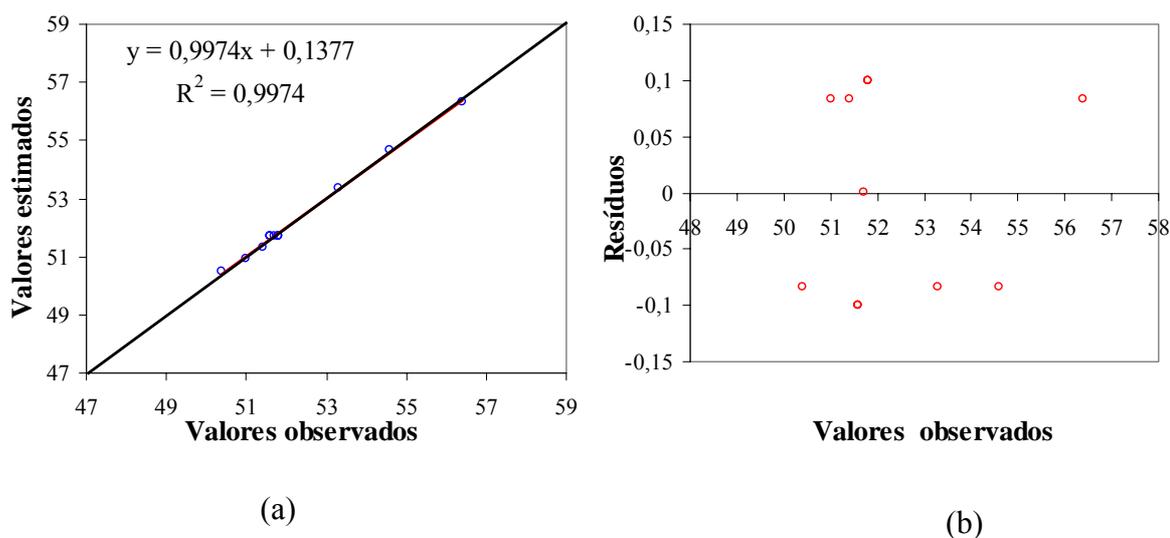


Figura AIII.1: Modelo para controle de temperatura na síntese clássica: (a) Reta de ajuste; (b) Distribuição dos resíduos

A ótima aproximação observada na Figura AIII.1a, entre os valores estimados pelo modelo e os resultados experimentais confirma a qualidade da regressão. Outro fator que indica que uma regressão se ajusta bem aos dados experimentais, é a pequena magnitude dos resíduos e sua distribuição uniforme, para cima e para baixo, em relação aos resultados dos experimentos, como se vê na Figura AIII.1b.

O modelo de regressão linear, obtido com o tratamento dos resultados do Planejamento Doehlert, é representado pela Equação AIII.1, cuja superfície de resposta se vê na Figura AIII.2.

$$T = 51,7 + 1,683P - 2,396i + 1,3P^2 + i^2 - 1,443Pi \quad (\text{AIII.1})$$

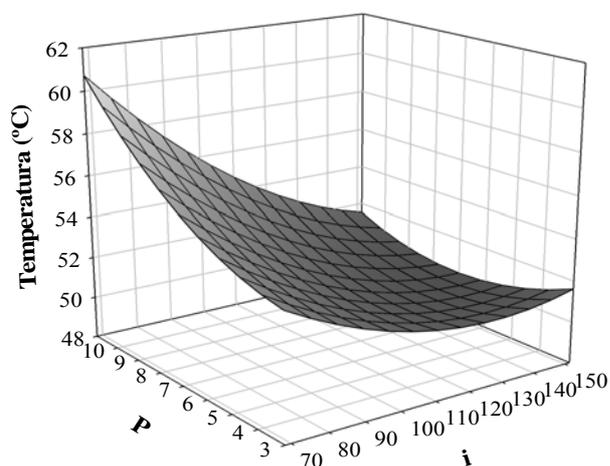


Figura AIII.2: Superfície de resposta do modelo para controle de temperatura na síntese clássica

Observando a Figura AIII.2, constata-se que parece haver um ponto de mínimo na função, em que a temperatura máxima atingida pelo controlador CTM45 se aproxima dos 50 °C do *set point*. Para se obter esse ponto de mínimo o procedimento analítico parece ser o mais indicado, resolvendo o sistema de equações diferenciais homogêneas composto pelas Equações AIII.2 e AIII.3.

$$\frac{\partial T}{\partial P} = 0 = 1,683 + 2,6P - 1,443i \quad (\text{AIII.2})$$

$$\frac{\partial T}{\partial i} = 0 = -2,396 + 2i - 1,443P \quad (\text{AIII.3})$$

Solucionando esse sistema de equações, chega-se aos seguintes valores codificados ótimos: $P = 0,029$ e $i = 1,22$, os quais, decodificados com a Equação 5.3 no Capítulo 5 equivalem a: $P = 7,1$ e $i = 152,2$

Embora o valor ótimo de i tenha saído ligeiramente do domínio experimental (no qual o modelo foi construído), a função ajustou-se muito bem aos resultados e os valores ótimos das variáveis foram introduzidos na Equação AIII.1, que estimou em 50,26 °C, a temperatura máxima do CTM45 no aquecimento do reator Kettle. Um novo experimento foi então realizado para testar essas condições e a temperatura máxima registrada foi de 50,2 °C. Com isso o trabalho foi considerado concluído.

AIII.1.2) Otimização no controle da síntese supercrítica

Inicialmente, os parâmetros do CTM45 foram otimizados para operar com o reator de volume variável, mas como os resultados da síntese não foram satisfatórios e o reator passou por uma modificação, o desenvolvimento dessa otimização não será apresentado.

Com as modificações que transformaram o reator em volume fixo, os valores dos parâmetros P e i anteriores tornaram-se inapropriados e tiveram de ser ajustados por meio de nova modelagem do comportamento do aquecimento do sistema. A estrutura do Planejamento Doehlert foi utilizada com o domínio experimental apresentado na Tabela AIII.8.

Tabela AIII.8: Parâmetros e níveis usados para otimização do CTM45 no controle do reator supercrítico

Parâmetros	Níveis negativos			Ponto Central	Níveis positivos			Número mínimo de experimentos
	-1	-0,866	-0,5	0	0,5	0,866	1	
P	0,4		3,3	6,2	9,1		12,0	
i		200		900		1600		$2^2 + 2 + 3 = 9$
d				140				

Nesses experimentos para modelagem do controle da temperatura do reator, o valor do *set point* introduzido no CTM45 foi de 310 °C para se aproximar das condições de síntese.

O controle de temperatura foi feito no bloco de alumínio (próximo da fonte de calor), com o objetivo de que a máxima temperatura registrada pelo controlador CTM45 excedesse, o mínimo possível, o valor definido no *set point*. Ao mesmo tempo, buscava-se que a estabilização da temperatura dos reagentes (avaliada pelo medidor ITM44), em torno de um valor máximo, no menor tempo possível. Portanto, foram gerados dois modelos de regressão: um para se estimar a

temperatura do bloco de alumínio e o outro para se estimar o tempo necessário para estabilização da temperatura dos reagentes.

Os experimentos propostos nesse planejamento e os valores registrados constam da Tabela AIII.9.

Tabela AIII.9: Matriz de Planejamento Doehlert 2V para otimização do CTM45, no controle do reator supercrítico

Ordem do experimento	P	I	CTM45	ITM44		ΔT
			Temp. máxima (°C)	Temp. máxima (°C)	Tempo corresp. (min)	Set point - ITM44 (°C)
4	1	0	314,1	284,2	102,0	25,8
5	0,5	0,866	313,1	288,6	138,3	21,4
2	-1	0	348,2	318,2	70,6	(-) 8,2 ^a
6	-0,5	-0,866	328,9	283,7	76,6	26,3
1	0,5	-0,866	321,0	282,0	70,7	28,0
9	-0,5	0,866	321,1	289,9	110,1	20,1
8	0	0	312,9	281,9	87,1	28,1
3	0	0	310,2	282,4	87,4	27,6
7	0	0	313,8	283,0	89,9	27,0

Parâmetro d = 140; SP = 310 °C; Etanol hidratado = 60% do volume do reator. ^a O registro do ITM44 foi superior ao *set point*, devido à elevada temperatura registrada pelo CTM45.

A Tabela AIII.10 apresenta os coeficientes do modelo de regressão para a temperatura do bloco de alumínio e a Tabela AIII.11 mostra os resultados da ANOVA. A reta de ajuste mais a distribuição dos resíduos, a função matemática e a superfície de resposta constam, respectivamente, na Figura AIII.3, na Equação AIII.4 e na Figura AIII.4.

Tabela AIII.10: Coeficientes significativos do modelo quadrático de regressão, para otimização da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico

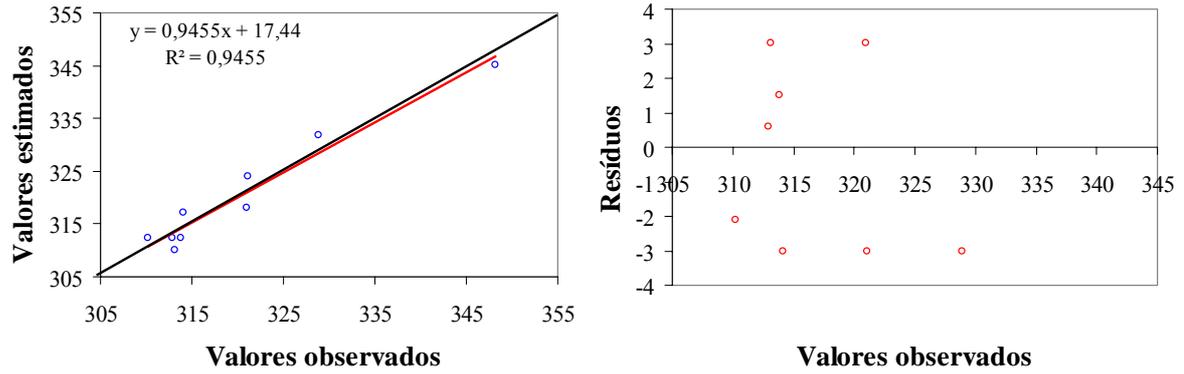
	Efeitos ^a		Incerteza	t_{cal} ^b (2 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	312,30	± 1,08	288,72	1,2E-05
SG	P	-14,02	± 1,08	12,96	5,9E-03
	i	-4,53	± 1,08	4,19	5,3E-02
SG	P ²	18,85	± 1,71	11,02	8,1E-03
	i ²	5,35	± 1,71	3,13	8,9E-02
	Pi	-0,06	± 2,16	0,03	9,8E-01

^a SG indica que o efeito da variável é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

TabelaAIII.11: Análise da variância – ANOVA da regressão linear, para otimização da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico

	Origem da variância	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	Valor- <i>P</i>
SG	Regressão	1080,5	5	216,1	10,42	0,041
	Resíduos	62,2	3	20,7		
	Falta de ajuste do modelo	55,2	1	55,2	15,7	0,058
	Incerteza do experimento	7,0	2	3,5		
	Total	1142,8	8			
% da variância explicável:						94,55
% máxima que se pode explicar da variância:						99,39

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{cal} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a variância é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.



(a)

(b)

Figura AIII.3: Modelo para controle da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico: (a) Reta de ajuste; (b) Distribuição dos resíduos

$$\text{Temperatura} = 312,3 - 14,02P - 4,532i + 18,85P^2 + 5,35i^2 - 0,058Pi \quad (\text{AIII.4})$$

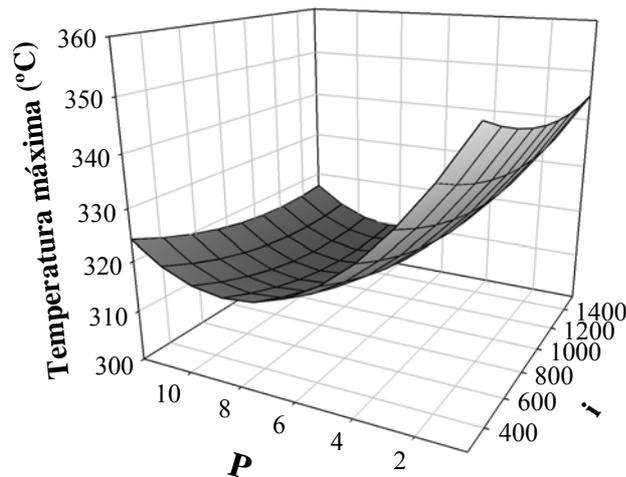


Figura AIII.4: Superfície de resposta do modelo para controle da temperatura do bloco de alumínio do reator supercrítico

As Tabelas AIII.12 e AIII.13, a Figuras AIII.5, a Equação AIII.5 e a Figura AIII.6 apresentam os mesmos resultados para o modelo que estima o tempo de estabilização da temperatura dos reagentes, em torno de um valor máximo alcançado durante o aquecimento do reator.

Tabela AIII.12: Coeficientes significativos do modelo quadrático de regressão, para otimização do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes, no reator supercrítico

Efeitos ^a		Incerteza	t_{cal} ^b (3 GL)	Valor- <i>P</i>
SG	Média	88,13 ± 0,89	99,30	0,0001
SG	P	14,18 ± 0,89	15,98	3,9E-03
SG	i	29,19 ± 0,89	32,88	9,2E-04
	P ²	-1,83 ± 1,40	1,31	3,2E-01
SG	i ²	15,00 ± 1,40	10,69	8,6E-03
SG	Pi	19,69 ± 1,78	11,09	8,0E-03

^a SG indica que o efeito da variável é significativo; ^b t_{cal} representa a variável *t*-Student calculada com a razão entre o coeficiente e sua incerteza. Os valores de t_{cal} são utilizados pela planilha na determinação dos valores-*P* correspondentes. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

Tabela AIII.13: Análise da variância – ANOVA da regressão linear, para otimização do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes, no reator supercrítico

		SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F_{cal} ^d	Valor- <i>P</i>
SG	Regressão	3748,7	5	749,7	121,39	0,001
	Resíduos	18,5	3	6,2		
	Falta de ajuste do modelo	13,8	1	13,8	5,8	0,137
	Incerteza do experimento	4,7	2	2,4		
	Total	3767,2	8			
% da variância explicável:						99,51
% máxima que se pode explicar da variância:						99,87

^a SQ = Soma dos quadrados ou soma quadrática; ^b GL = Graus de liberdade; ^c MQ = Média dos quadrados ou média quadrática; ^d $F_{\text{cal}} = F$ calculado com a razão entre médias quadráticas (ou variâncias). F_{cal} é utilizado pela planilha no cálculo do valor-*P* correspondente. $P \leq \alpha$ (normalmente $\alpha = 0,05$) significa que a variância é significativa no teste de hipóteses estatístico. Na ANOVA, espera-se que a falta de ajuste do modelo não seja significativa, mas que a regressão, sim.

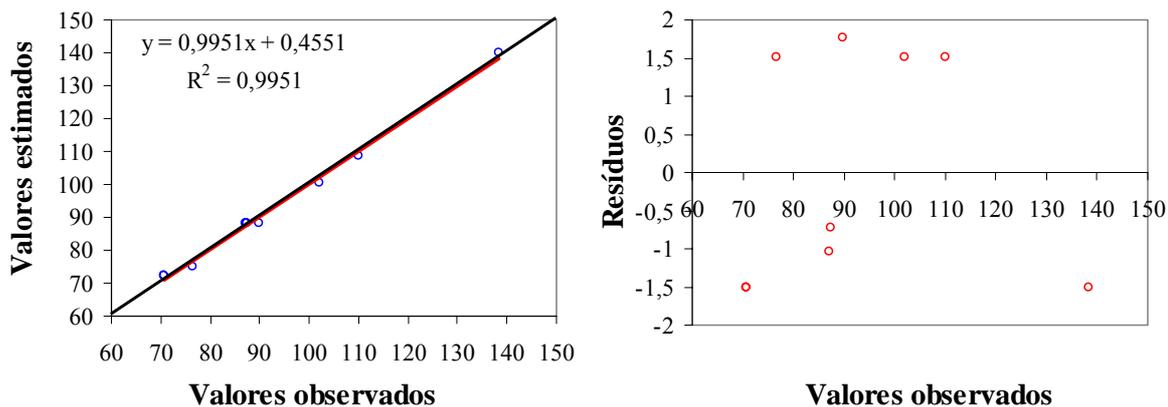


Figura AIII.5: Modelo para controle do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico: (a) Reta de ajuste; (b) Distribuição dos resíduos

$$\text{Tempo} = 88,13 + 14,18P + 29,19i - 1,833P^2 + 15,93i^2 + 19,69Pi \quad (\text{AIII.5})$$

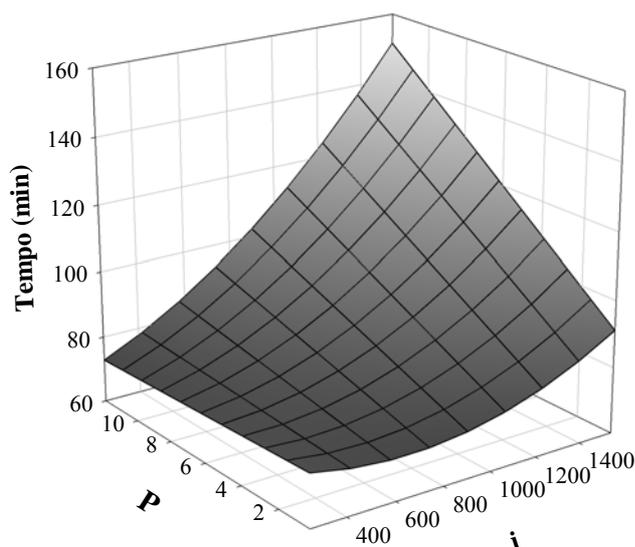


Figura AIII.6: Superfície de resposta do modelo para controle do tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico de volume fixo

Com um procedimento semelhante ao utilizado no Capítulo 5 (para a obtenção da Figura 5.4, pg. 85) a interseção de curvas de níveis com a temperatura do bloco de alumínio e com o tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico é apresentada na Figura AIII.7.

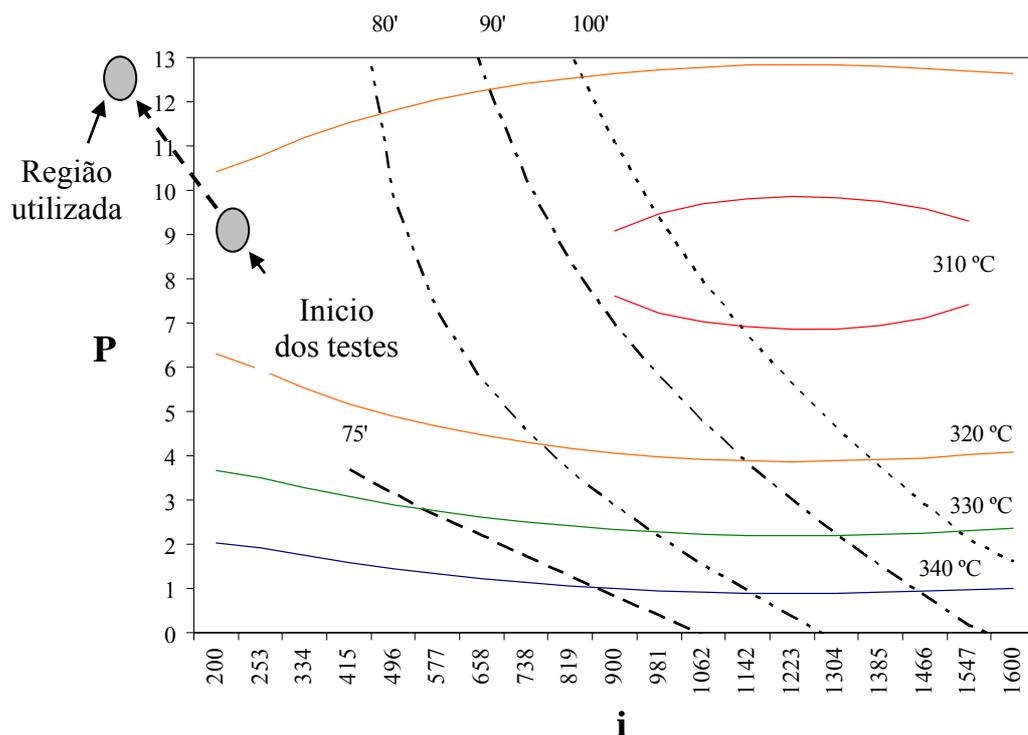


Figura AIII.7: Interseção de curvas de níveis com a temperatura do bloco de alumínio e com o tempo de estabilização da temperatura dos reagentes no reator supercrítico de volume fixo

A Figura AIII.7 serviu de orientação para a realização de alguns testes de pares de valores para os parâmetros P e i . Esses testes começaram dentro da região do domínio experimental indicada no gráfico e caminharam no sentido da seta pontilhada até a região final, ligeiramente fora do domínio experimental. Os melhores resultados foram obtidos para valores de P entre 12 e 13 e i entre 50 e 100. Dentro desse intervalo, a temperatura dos reagentes tendeu a se estabilizar em torno de 284 °C após aproximadamente 56 min. A temperatura máxima registrada no bloco de alumínio foi inferior a 324 °C, antes de estabilizar-se em torno dos 310 °C de *set point* dos testes.

Com a introdução de um segundo termopar no interior do reator, foi possível verificar que o tempo necessário para a temperatura dos reagentes no interior do equipamento se estabilizar em torno de um valor máximo pode variar muito, em função dos valores de P e i do CTM45. Nos experimentos da Tabela AIII.9, essa variação foi de 70 min a 140 min (variação de 100%), para uma variação da temperatura estabilizada muito menor (desconsiderando o experimento 2), entre 282 °C e 290 °C (variação de 2,8%). Também foi possível verificar a diferença entre a temperatura final dos reagentes e a temperatura do bloco de alumínio, que se estabiliza em torno do *set point*. Em média, essa diferença foi de aproximadamente 26 °C nos experimentos da Tabela AIII.9.

Esses dois fatores combinados: diferença que pode chegar a ser superior a 26 °C entre a temperatura dos reagentes e a temperatura do *set point*, e o tempo necessário para que essa temperatura dos reagentes se estabilize em torno de um valor máximo (que pode chegar a ser muito longo) foram considerados as causas do baixo rendimento das sínteses realizadas com o reator de volume variável, conforme mencionado.

Para finalizar a discussão, cabe destacar que os resultados apresentados nesse Anexo III evidenciam que o emprego das técnicas estatísticas de planejamento experimental e os recursos gráficos utilizados foram fundamentais para se chegar aos níveis adequados dos parâmetros de programação do controlador CTM45, no controle dos sistemas para síntese de biodiesel.