

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – *CAMPUS* CASCAVEL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS

CAROLINE PORTILHO TRENTINI

CASCAVEL – PARANÁ

25 DE JANEIRO DE 2019

CAROLINE PORTILHO TRENTINI

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Dr. Silvio César Sampaio
Coorientadores: Dra. Camila da Silva
Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis

CASCADEL – PARANÁ

25 DE JANEIRO DE 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Trentini, Caroline Portilho

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS / Caroline Portilho Trentini; orientador(a), Silvio César Sampaio; coorientador(a), Camila da Silva, coorientador(a)II, Ralpo Rinaldo dos Reis, 2019.

72 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2019.

1. Resíduo de caixa de gordura. 2. Ésteres etílicos. 3. Processo contínuo. 4. Água. I. Sampaio, Silvio César. II. Silva, Camila da. III. Reis, Ralpo Rinaldo dos. IV. Título.

CAROLINE PORTILHO TRENTINI

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS

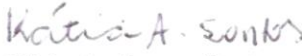
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Silvio César Sampaio

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Camila da Silva

Universidade Estadual de Maringá (UEM)


Kátia Andressa Santos

Universidade Estadual de Maringá (UEM)


Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 25 de janeiro de 2019.

BIOGRAFIA RESUMIDA

Caroline Portilho Trentini nasceu em 22 de agosto de 1991, na cidade de Nova Olímpia – Paraná. Diplomou-se em 12 de janeiro de 2013, em Tecnologia em Meio Ambiente pela Universidade Estadual de Maringá (UEM), Campus de Umuarama. Em março de 2013 ingressou no Curso de Mestrado em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, pela Universidade Estadual de Maringá, orientada pela Profa. Dra. Camila da Silva, concluindo em 2015. Em fevereiro de 2015, ingressou no curso de Doutorado em Engenharia Agrícola, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA), na linha de pesquisa de Saneamento Ambiental, com bolsa da CAPES, orientada pelo Prof. Dr. Silvio César Sampaio e coorientada pela Profa. Dra. Camila da Silva e Prof. Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter permitido concluir mais uma etapa em minha vida;

Aos meus orientadores, Prof. Silvio César Sampaio, Prof. Ralpo Rinaldo Reis e, em especial, à Profa. Camila da Silva, pela orientação, confiança, incentivo e apoio no desenvolvimento do trabalho e pela enorme contribuição ao meu aprendizado;

À minha família e namorado, pelo apoio incondicional;

À UEM, pela disponibilização de infraestrutura para a realização dos procedimentos experimentais;

À Capes, pela concessão de bolsa de estudos;

A todos que de maneira direta ou indireta colaboraram para que esse trabalho fosse realizado.

Muito obrigada.

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS

RESUMO GERAL

A transesterificação a partir do resíduo de caixa de gordura (RCG) utilizando etanol pressurizado em meio livre de catalisador, visando a produção contínua de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) foi estudada. A fração lipídica do RCG foi separada, caracterizada e utilizada para a condução das reações avaliando-se as variáveis operacionais, buscando maximizar a formação de EEAG, a reação de duas etapas, a adição de diferentes teores de água em etanol e a decomposição térmica dos ácidos graxos. Os lipídeos de RCG demonstraram um alto teor de ácidos graxos livres, sendo que os principais ácidos graxos identificados em sua composição foram o oleico e o linoleico. Os resultados obtidos demonstram que a maior disponibilidade de etanol e o aumento da pressão e da temperatura proporcionaram a obtenção de maiores rendimentos. Para a reação realizada em uma etapa o rendimento máximo de EEAG foi de ~93% e a reação em duas etapas aumentou o rendimento para ~96% a 300 °C, 20 MPa, razão óleo/etanol de 1:2 e 40 minutos. Quando utilizada a adição de água em etanol no meio reacional até 2,5% houve aumento dos ésteres em baixos tempo de residência, sendo que com o aumento do tempo reacional o rendimento não foi afetado comparado à reação sem adição de água, efeito semelhante ao observado com 5% de água. Com a utilização de 7,5 e 10% de água ocorreu a redução do rendimento em ésteres. A temperatura > 300 °C e maiores tempos de residência promoveram a degradação térmica dos ésteres de ácidos graxos, principalmente do linoleato de etila, e com isso a redução do rendimento de EEAG. O maior rendimento em éster nas reações com adição de água foi de 92,6% a 300 °C, 30 min de reação e 2,5% de água em etanol, sendo que nesta condição foi verificada a presença de ~5,5% de compostos não reagidos (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos). Os resultados obtidos demonstraram que a adição de água em etanol apresenta rendimento similar à reação conduzida sem adição de água, sendo que com isso pode-se reduzir os custos de produção relacionados ao etanol, podendo-se, assim, a fração lipídica de RCG ser transformada em biodiesel utilizando o etanol a partir da reação de duas etapas.

Palavras-chave: Resíduo de caixa de gordura; processo contínuo; ésteres etílicos; água.

BIODIESEL OBTENTION FROM WASTE OILS AND GREASE

GENERAL ABSTRACT

The transesterification from the grease trap waste (GTW) using pressurized ethanol in a catalyst free medium, aiming the continuous production of fatty acid ethyl esters (FAEE) was studied. The lipid fraction of the grease trap waste was separated and characterized, as well as it was used to conduct the reactions by evaluating the operational variables in order to maximize the formation of GTW, the two-step reaction, the addition of different water contents in ethanol, and the thermal decomposition of fatty acids. The RCG lipids showed a high content of free fatty acids, and the main fatty acids identified were oleic and linoleic. The results obtained demonstrate that the higher availability of ethanol and the increase in pressure and temperature resulted in higher yields. For the reaction performed in one step the maximum yield of FAEE was ~93% and the two step reaction increased the yield to ~96% at 300 °C, 20 MPa, oil/ethanol ratio of 1:2 and 40 minutes. When using the addition of water in ethanol in the reaction medium up to 2.5 wt% of water led to the increase of the esters in low residence time, and with the increase of the reaction time the yield was not affected compared to the reaction without addition of water, effect similar to that observed with 5 wt% water. With the use of 7.5 and 10 wt% water, the yield of esters was reduced. At the temperature > 300 °C and longer residence times the thermal degradation of the fatty acid esters, mainly of ethyl linoleate and with that the reduction of the yield of FAEE, occurred. The highest ester yield in the reactions with addition of water was 92.6%, at 300 °C, 30 min of reaction and 2.5 wt% of water in ethanol, in which condition the presence of ~5.5% of unreacted compounds (monoglycerides, diglycerides and triglycerides). The obtained results showed that the addition of water in ethanol shows similar yield to the reaction conducted without addition of water, which can reduce ethanol-related production costs. The lipid fraction of RCG can be transformed into biodiesel using ethanol from the two-step reaction.

Key-words: grease trap waste; continuous process; ethyl esters; water.

SUMÁRIO GERAL

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. Biodiesel	13
3.2. Matérias-primas para produção do biodiesel	15
3.2.1. Material residual: Lipídio de caixa de gordura	16
3.3. Métodos convencionais de produção de biodiesel	17
3.3.1. Catalisadores homogêneos alcalinos	17
3.3.2. Catalisadores homogêneos ácidos	18
3.3.3. Catalisadores heterogêneos enzimáticos	19
3.3.4. Catalisadores heterogêneos químicos	19
3.4. Transesterificação não catalítica	20
4. REFERÊNCIAS	24
ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO CONTÍNUA SEM CATALISADOR DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAIXA DE GORDURA¹	33
1. Introdução	34
2. Materiais e Métodos	35
2.1. Materiais	35
2.2. Caracterização de matéria prima	35
2.3. Procedimentos experimentais	36
2.4. Métodos analíticos	37
3. Resultados E Discussão	38
3.1. Caracterização de lipídios RCG	38
3.2. Efeito das variáveis operacionais	39
3.3. Determinação da condição de rendimento máximo de EEAG e estabilidade operacional	42
3.4. Cinética da reação	43
3.5. Reação em duas etapas	45
4. Conclusões	47
Referências	47
ARTIGO 2: PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE LÍPIDOS RESIDUAIS DE CAIXA DE GORDURA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL	54
1. Introdução	55
2. Materiais e Métodos	56
2.1 Materiais	56

2.2. Procedimentos experimentais	57
2.3. Métodos Analíticos.....	58
3. Resultados e Discussão.....	59
3.1 Efeito da concentração de água (em etanol) e temperatura no rendimento de EEAG	59
3.2. Degradação térmica de EEAG	62
3.3. Teores de Triglicerídeo, diglicerídeo e monoglicerídeo	65
4. Conclusões	66
Referências	67

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO CONTÍNUA SEM CATALISADOR DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAIXA DE GORDURA



Tabela 1 Variáveis e níveis de planejamento experimental fatorial.....	36
Tabela 2 Quantificação dos ácidos graxos nos lipídeos do resíduo de caixa de gordura (RCG).	38
Tabela 3 Condições experimentais e rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) obtido na avaliação das variáveis utilizando um planejamento experimental fatorial mínimo.	40
Tabela 4 Efeito das variáveis independentes nos rendimentos dos ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG).	41
Tabela 5 Dados recentes para a síntese contínua de ésteres usando um álcool em condições pressurizadas.	46

ARTIGO 2: PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE LÍPIDOS RESIDUAIS DE CAIXA DE GORDURA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA NO ETANOL










Tabela 1 Caracterização química dos lipídios de resíduo de caixa de gordura (RCG).	57
Tabela 2 Matérias-primas inseridas no processo e produto obtido nos experimentos utilizando diferentes concentrações de água em etanol (base de cálculo 1 kg de lipídios do resíduo de caixa de gordura - RCG)	62
Tabela 3 Teores de ésteres de oleato e linoleato de etila nas reações conduzidas nas temperaturas de 275, 300 e 325 °C, com e sem adição de água.	63

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO CONTÍNUA SEM CATALISADOR DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAIXA DE GORDURA

- Figura 1** Perfil dos ácidos graxos dos lipídios do resíduo de caixa de gordura (RCG): (1) C14:0, (2) C16:0, (3) C16:1n-7, (4) C17:0 (Padrão interno), (5) C18:0, (6) C18:1n-9, (7) C18:2n-6, (8) C20:0, (9) C18:3n-3 e (10) C22:0. 39
- Figura 2** Controle de qualidade da reação em uma etapa realizada a 300 °C, 20 MPa e relação óleo/etanol em massa de 1:2: (---) Limite superior de controle, (----) Limite inferior de controle, (- -) linha central e (▲) rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG)..... 43
- Figura 3** Os dados cinéticos para a reação de um passo: (a) rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) e (b) decomposição dos ácidos graxos. 44
- Figura 4** Dados cinéticos para a reação em duas etapas:  rendimento dos ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG)  decomposição dos ácidos graxos..... 46

ARTIGO 2: PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE LÍPIDOS RESIDUAIS DE CAIXA DE GORDURA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA NO ETANOL

- Figura 1** Efeito da concentração de água ( 0%,  2.5%,  5%,  7.5% e  10%) em etanol no rendimento em ésteres etílicos de ácidos graxos para as temperaturas de (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C..... 60
- Figura 2** Cromatograma dos ésteres obtidos nas reações em (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C: (1) miristato de etila (2) palmitato de etila, (3) palmitoleato de etila, (4) estearato de etila, (5) oleato de etila, (6) linoleato de etila e (7) linolenato de etila..... 64
- Figura 3** Efeito da concentração de água ( 2,5%,  5%,  7,5% e  10%) em etanol para os teores de (a) monoglicerídeos, (b) diglicerídeos e (c) triglicerídeos obtidos a 300 °C. 65
- Figura 4** Cromatograma da amostra de reação a 300 °C, 2,5% de água e 30 min (- - -) e lipídios RCG (—), em relação a monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicérides, ácidos graxos livres e ésteres etílicos. 66

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de alternativas renováveis de energia tem se tornado necessário devido à possível escassez de combustíveis fósseis. Dentre os recursos renováveis disponíveis para a produção de combustíveis alternativos, a modificação de óleos e gorduras tem sido amplamente investigada e bem reportada na literatura (KNOTHE; RAZON, 2017). Trata-se, portanto, do processamento de uma fonte de energia renovável, com produção disponível em vários países, considerando que o seu uso, sustentável, não provoca danos ao meio ambiente (RAMOS et al., 2003). Entre outros processos para modificação de óleos vegetais, a transesterificação tem sido o método mais utilizado (FUKUDA et al., 2001; KIM et al., 2004; GUMBA et al., 2016).

O biodiesel pode ser definido como sendo uma mistura de ésteres de ácidos graxos. Possui características similares ao diesel de petróleo em praticamente todas as propriedades (KNOTHE et al., 2006). O biodiesel apresenta várias vantagens em comparação ao combustível fóssil, como emissões reduzidas de material particulado, compostos com enxofre e dióxido de carbono (FARAG et al., 2011; KHAN et al., 2014; WAKIL et al., 2015). Também é importante destacar que o biodiesel é derivado de matéria-prima renovável, biodegradável e possui alto ponto de fulgor, fato este que lhe confere manuseio e armazenamento seguros e apresenta excelente lubrificidade (KNOTHE et al., 2006; RINCÓN et al., 2014; AZEEM et al., 2016).

Em geral, o biodiesel é obtido por transesterificação de óleos vegetais com um álcool, na presença de um catalisador alcalino, produzindo ésteres de ácidos graxos e glicerina (SOTO et al., 2013). A transesterificação é o método mais utilizado para a produção de biodiesel e a catálise alcalina a mais utilizada comercialmente porém, esta é adequada apenas para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas contendo baixo nível de ácidos graxos livres (BERRIOS et al., 2007). O maior obstáculo na produção e na comercialização do biodiesel está relacionado aos custos de produção. Vários fatores contribuem para o custo do biodiesel, como matéria-prima, reagentes, purificação, armazenamento, entre outros.

No entanto, o principal fator determinante do custo de produção de biodiesel é a matéria-prima, que pode chegar a valores acima de 70% do custo total de produção (DEMIRBAS, 2007; AMANI et al., 2013; BANKOVIC-ILIC et al., 2014; WAKIL et al., 2015; TAKASE et al., 2015). Portanto, uma grande vantagem econômica pode ser alcançada simplesmente utilizando matérias-primas com menor valor comercial. Atrelado a isso, tem-se buscado por matérias-primas sem fins alimentícios, já que a utilização de óleos vegetais destinados para fins alimentícios inviabilizam economicamente a sua utilização para a

produção de biodiesel, implicando altos custos da matéria-prima, devido à concorrência entre a destinação da matéria-prima para a produção de alimentos e para biocombustíveis (VALLE et al., 2010; LIN et al., 2011; BANKOVIC-ILIC et al., 2014; TAKASE et al., 2015).

Tendo em vista a necessidade de se buscar novas matérias-primas para produção de biodiesel, pode-se encontrar matérias-primas residuais, como os lipídios do resíduo de caixa de gordura. Esse resíduo é gerado em vários locais, principalmente quando consideramos áreas urbanas com elevado consumo de óleos vegetais refinados. Em relação a qualidade da matéria-prima, os lipídeos obtidos a partir do resíduo de caixa de gordura apresentam elevado teor de ácidos graxos livres (AGL) (MONTEFRIO et al., 2010; NGO et al., 2013; TRAN et al., 2018).

No entanto, o método convencional utilizado para a produção de biodiesel, a transesterificação alcalina, é sensível ao teor de ácidos graxos livres, água, impurezas e ao perfil de ácidos graxos da matéria prima (FERNANDES et al., 2014; POONJARERNSLIP et al., 2014). Visando superar os inconvenientes citados anteriormente, é importante a investigação de novos métodos para a produção de biodiesel, com o intuito de proporcionar alternativas ambientalmente amigáveis e produtos de maior qualidade. A desvantagem deste processo de transesterificação convencional é a sua eficiência, que depende da qualidade das gorduras e óleos.

Neste sentido, a transesterificação supercrítica vem sendo amplamente estudada para a produção de biodiesel, visto que várias matérias-primas podem ser utilizadas para a produção de biodiesel pelo método não catalítico, já que este apresenta tolerância à presença de água e AGL, pois permite simultaneamente a transesterificação e hidrólise dos triglicerídeos e a esterificação dos AGL (TAN et al., 2010; SILVA et al., 2014; COLONELLI et al., 2017). O processo supercrítico utiliza altas temperaturas e pressões, sendo que nestas condições o fluido apresenta propriedades intermediárias entre um líquido e um gás, melhorando, assim, a transferência de massa devido à baixa viscosidade, alta difusividade e baixa tensão superficial (GUMBA et al., 2016; LAMBA et al., 2017; TRAN et al., 2017), proporcionando elevadas taxas de reação (HEGEL et al., 2008), além de que as etapas de purificação e separação dos produtos são simplificadas, uma vez que não é utilizado catalisador no meio reacional (TAN; LEE, 2011; ABDALA et al., 2014).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a realização da reação não catalítica da fração lipídica da caixa de gordura utilizando etanol em condições pressurizadas em modo contínuo, tendo como objetivos específicos:

- i. Caracterizar o material residual;
- ii. Conduzir a reação avaliando o efeito das variáveis do processo (temperatura, pressão, razão molar óleo:álcool) no rendimento em ésteres;
- iii. Obter a cinética de produção de ésteres;
- iv. Investigar o desempenho da reação em duas etapas;
- v. Avaliar o efeito da adição de água em etanol no meio reacional;
- vi. Analisar a decomposição térmica dos ésteres etílicos de ácidos graxos;
- vii. Quantificar os monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos presentes nas amostras com adição de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

Biodiesel é o combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. É obtido por diferentes processos e pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado do petróleo, em diferentes proporções (SILVA; FREITAS, 2008). O biodiesel é considerado uma alternativa ecológica, devido a sua natureza menos poluente, quando comparado com o combustível convencional de petróleo (DEMIRBAS, 2009; RADE et al., 2015).

A reação de transesterificação é a principal reação que ocorre durante a produção de biodiesel entre triglicerídeos, álcool e catalisador para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O objetivo da reação de transesterificação é de reduzir a viscosidade de óleos vegetais para um valor semelhante ao diesel convencional. Óleos vegetais puros não podem ser utilizados diretamente no motor diesel devido à sua elevada viscosidade e baixa volatilidade (DATTA et al., 2014).

Geralmente, a transesterificação é uma reação de equilíbrio entre os triglicerídeos e o álcool que consiste em três reações consecutivas e reversíveis onde diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários (TAN; LEE, 2011).

Nesta reação, depois que todos os três grupos alcóxi disponíveis de triglicerídeos foram substituídos pelo grupo alcóxi do álcool, três mols de éster de ácido graxo e um mol de glicerol serão formados. Como estas reações são reversíveis, uma quantidade maior de álcool do que o requerido da estequiometria é normalmente utilizado para deslocar o equilíbrio da reação para a produção de ésteres (TAN; LEE, 2011).

O biodiesel é quimicamente definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, derivados de óleos vegetais, gordura animal e outros materiais através de transesterificação com álcoois de cadeia curta (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; RINCÓN et al., 2014). As propriedades do combustível são, em grande parte, influenciadas pela composição dos ésteres de ácidos graxos, pois utilizam-se diferentes matérias-primas para produção do biodiesel, sendo que estas apresentam comprimento de cadeia e instaurações dos ácidos graxos diferentes (KNOTHE et al., 2015).

Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) mostram que a queima de biodiesel pode emitir, em média, menos de 48% de monóxido de carbono, menos de 47% de material em partículas e 67% menos de hidrocarboneto que o diesel derivado de petróleo (ARAUJO et al., 2013).

Datta et al. (2014) e Knothe et al. (2015) levantaram as principais vantagens da

utilização do biodiesel comparado com diesel convencional:

- i. Nos aspectos ambientais: baixo ou nenhum teor de enxofre e aromáticos; caráter renovável e biodegradável; reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos; possibilita o aproveitamento de óleos residuais;
- ii. Nos aspectos econômicos: reduz a dependência do óleo diesel importado; possibilita o fortalecimento do agronegócio; induz um desenvolvimento regional sustentado;
- iii. Nos aspectos técnicos: tem alto número de cetano, o que torna melhor a combustão; apresenta boa lubrificidade; possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel e, portanto, é mais seguro; mistura-se prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável.

Conforme a Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, o biodiesel consiste em um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). A lei determina percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel e o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado. Complementa o marco regulatório do novo segmento um conjunto de decretos, normas e portarias, que estabelecem prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral. Também é estabelecida a obrigatoriedade da inclusão de 2% de biodiesel (B2) em todo o óleo diesel comercializado no país a partir de 2008 e, a partir de 2011, este percentual passou a ser de 5% (B5), levando à produção de aproximadamente 2,9 bilhões de metros cúbicos de biodiesel no ano de 2013.

A Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014, foi convertida na Lei nº 13.033, de 24 setembro de 2014, alterando as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993, revogando dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura foi de 2%. Entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%. Entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. De julho até outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6%, e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%. A partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8%, e em março de 2018 o percentual de biodiesel em diesel passou a ser de 10%, conforme Lei 13.263/2016 (ANP, 2018; Portal do Biodiesel Brasil, 2018).

Uma grande vantagem do biodiesel é sua eficácia como aditivo (de até 20% sem qualquer adaptação para o motor), podendo ser agregado ao diesel de petróleo. Banapurmath et al. (2009) investigaram várias razões de mistura de biodiesel produzido a

partir de óleo de Marotti com o diesel, e o biodiesel B20 demonstrou melhor desempenho em termos de maior eficiência térmica do freio, menor consumo de combustível específico e emissões mais baixas em comparação com as outras razões de mistura consideradas. Segundo os autores, o aumento na eficiência com B20 em relação ao com B10 foi atribuída a uma combustão mais completa e a lubricidade adicional de biodiesel que reduziu as perdas de energia por atrito. Um aumento adicional da percentagem biodiesel nas misturas diminuiu o valor calorífico efetivo do combustível e, portanto, a eficiência foi reduzida.

Assim como Datta et al. (2014), que avaliaram o desempenho de um motor com misturas de biodiesel de pinhão manso a diesel, concluíram que melhorou o desempenho, as emissões de hidrocarbonetos e monóxidos de carbono, e, do ponto de vista econômico, o B20 pode ser usado como mistura combustível alternativa para a substituição parcial do óleo diesel convencional.

No entanto, os principais problemas na produção e utilização do biodiesel são: reduzir os custos de produção e evitar a concorrência entre a produção de energia e de alimentos, devido ao fato de muitos óleos serem comestíveis (VALLE et al., 2010; SANTACESARIA et al., 2012; SITEPU et al., 2014). Óleos não comestíveis e gorduras residuais são preferidos para produção, devido ao seu baixo custo (BORGES; DÍAZ, 2012; AGUILAR-GARNICA et al., 2014) e a não concorrência com o setor alimentício. No entanto, observa-se que se matérias-primas com menor valor agregado forem usadas para produzir biodiesel, é possível reduzir o custo consideravelmente, desde que os outros custos de produção sejam mantidos (HELWANI et al., 2009; MANUALE et al., 2015).

3.2. Matérias-primas para produção do biodiesel

Diferentes fontes de matérias-primas podem ser utilizadas para produção de biodiesel, tais como óleos vegetais comestíveis (óleo de soja, óleo de canola, óleo de girassol, entre outros), óleos vegetais não comestíveis (óleo de pinhão manso, óleo de mamona, óleo de crambe e outros) e óleos ou gorduras usados (ADEWALE et al., 2015). Destaca-se, ainda, a utilização de óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial. Os óleos residuais de frituras têm apresentado uma oferta expressiva, sendo considerados uma alternativa atrativa na síntese de biodiesel, decorrente ao seu custo baixo e por serem fontes em potencial para a sua produção. Apresenta-se como uma matéria-prima promissora, devido às vantagens ambientais, de valorização dos resíduos, bem como a diminuição dos custos do processo (RUIZ-MENDES et al., 2008; BERRIOS et al., 2010).

Diversificar as fontes de óleos vegetais traz consigo uma série de vantagens, tais como o aproveitamento de culturas regionais, o desenvolvimento das indústrias locais, a

redução de gastos logísticos e o aproveitamento da mão de obra, dentre outras. Preço e disponibilidade são fatores importantes que determinam diferentes tipos de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel nas diversas regiões do mundo (SANLI et al., 2014; PINZI et al., 2014; ADEWALE et al., 2015). Um dos pontos de destaque na atualidade, na área do biodiesel, é o interesse pelo uso de oleaginosas que não tenham competição com alimentos (BERGMANN et al., 2013; BANKOVIC-ILIC et al., 2014).

Segundo Suarez et al. (2009), um dos grandes desafios dos processos de produção de biocombustíveis é dispor de matérias-primas capazes de atender às expectativas dos programas energéticos, sem impactar de forma significativa a produção de alimentos. A exploração de produtos florestais não madeireiros, como a produção de frutos em palmeiras para abastecer a indústria de biodiesel, pode se tornar uma alternativa viável de substituição da soja como fonte de matéria-prima na cadeia de produção.

Óleos residuais podem ser considerados uma alternativa atrativa na síntese de biodiesel, devido ao seu custo baixo e por serem fontes em potencial para a sua produção. Matérias-primas de qualidade inferior vêm sendo utilizadas por serem comparáveis na composição, semelhante no desempenho do motor e emissões, além de terem um sistema produtivo mais econômico do que o do óleo de soja (KONWAR et al., 2016).

Neste contexto, a fração lipídica da caixa de gordura é uma matéria-prima promissora, devido às vantagens ambientais, de valorização dos resíduos, bem como a diminuição dos custos do processo (RUIZ-MENDES et al., 2008; BERRIOS et al., 2010). Em virtude disso, triglicerídeos residuais podem constituir uma matéria-prima alternativa para processos industriais de geração de biodiesel, em função do baixo custo e pela sua sustentabilidade, minimizando o seu potencial de poluir o meio ambiente.

Materiais residuais, como o lipídio de caixas de gordura, enquanto matérias-primas para a geração de biodiesel podem contribuir significativamente para a redução dos custos de produção, além de caracterizar o processo como um tratamento sanitário. No entanto, essa matéria-prima apresenta elevado teor de ácidos graxos livres. Em sua maior parte, este resíduo não é tratado ou não recebe o tratamento adequado, o que o torna, em função do impacto ocasionado, um preocupante problema ambiental (MENDES et al., 2005).

3.2.1. Material residual: Lipídio de caixa de gordura

A preocupação com a sustentabilidade, meio ambiente e custos de matérias-primas tornou os lipídios residuais atraentes para a produção de biodiesel. Esses resíduos são gerados em muitos locais, especialmente em áreas urbanas com elevado consumo de óleos vegetais refinados. O óleo de fritura, quando descartado em sistemas de esgotos, permanece retido no dispositivo de caixa de gordura (ARAÚJO et al., 2013).

Os resíduos de caixa de gordura são coletados em interceptores de gorduras

(localizados em restaurantes, universidades, domicílios, entre outros lugares) antes das linhas de esgoto sanitário. A caixa de gordura consiste em um filtro de gorduras, sendo um dispositivo de separação por gravidade de fluxo que faz com que seja possível a separação do flutuante (óleos e gorduras) e sedimentáveis (sólidos alimentares) materiais de flutuação e de sedimentação (LONG et al., 2012), a fim de impedir a passagem de gorduras, óleos e graxas de entrar nas linhas de esgoto sanitário (HUSAIN et al., 2014).

O descarte desse material residual diretamente nos esgotos públicos pode provocar a redução do desempenho sanitário, assim como da capacidade de transporte ao longo do tempo (WANG et al., 2006; LONG et al., 2012), provocando o entupimento em canos e linhas de esgoto, formando depósitos duros devido aos processos físicos (agregação) e químicos (reação) (LONG et al., 2012), odores desagradáveis, bem como a corrosão das linhas de esgoto, devido a reações anaeróbicas (ALMEIDA et al., 2016).

Embora estes resíduos possam ser digeridos em processos anaeróbios (LOPEZ et al., 2014), eles também podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, devido a seu baixo custo e disponibilidade abundante (MONTEFRIO et al., 2010; HASUNTREE et al., 2011; ALMEIDA et al., 2016)

No entanto, esta matéria-prima apresenta elevado teor de ácidos graxos livres. Hasuntree et al. (2011) e Almeida et al. (2016) caracterizaram o material da caixa de gordura, e obtiveram 60,38 e 72,73 mg KOH g⁻¹ de acidez e 31,06 e 36,46% de ácidos graxos livres, respectivamente. Aguilar-Garnica et al. (2014) coletaram material de caixa de gordura no dispositivo da estação de tratamento de esgoto, e o material residual apresentou 78,47% de ácidos graxos livres.

3.3. Métodos convencionais de produção de biodiesel

Transesterificação é o processo mais frequentemente utilizado, sendo um método estabelecido para a transformação de óleos vegetais em biodiesel. A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos (ácidos ou bases) ou enzimático (principalmente lipases) com o álcool (metanol e etanol) (BANKOVIC-ILIC et al., 2014; AVHAD; MARCHETTI, 2015; CONCEIÇÃO et al., 2016).

3.3.1. Catalisadores homogêneos alcalinos

O processo clássico de produção de biodiesel baseia-se na transesterificação de triglicerídeos contidos em óleos e/ou gorduras, com álcoois de cadeia curta e um catalisador alcalino homogêneo, obtendo-se uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, sendo

uma técnica bem conhecida e aceita globalmente (ATADASHI et al., 2013. ISLAM et al., 2014; VERMA; SHARMA, 2016). Os catalisadores amplamente utilizados em reações são o NaOH e o KOH, devido ao baixo custo e à melhor disponibilidade (BORGES; DIAZ, 2012; VERMA; SHARMA, 2016) O catalisador homogêneo disperso numa solução de reagentes tem muitas vantagens potenciais sobre fase sólida e podem ser preparados racionalmente para ser seletivo e altamente ativo (ISLAM et al., 2014).

Os parâmetros que afetam o rendimento de biodiesel são teor de ácidos graxos livres, a razão molar de álcool para óleo, o tipo de catalisador, a sua concentração, a temperatura de reação e o tempo de reação (VERMA; SHARMA, 2016). A transesterificação alcalina é usada para os óleos ou gorduras com um teor de ácidos graxos livres de aproximadamente 0,5%. Neste processo, é essencial que os ácidos graxos livres sejam previamente neutralizados e removidos, pois reagem com o catalisador para formar sabão, reduzindo a eficiência do processo. (FERNANDES et al., 2014).

A desvantagem deste processo de transesterificação convencional é a sua eficiência, que depende da qualidade dos óleos e gorduras (POONJARERNSLIP et al., 2014), assim como a dificuldade na recuperação do glicerol, o uso de catalisador alcalino que permanece no meio, a presença de água e de ácidos graxos livres que reagem formando sabão, o que gera emulsões e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (BORGES; DIAZ, 2012; WAN et al., 2014). Além disso, grandes quantidades de água são necessárias na lavagem e consequente tratamento de águas residuais do efluente, o que aumenta o custo geral do processo (SEMWAL et al., 2011).

3.3.2. Catalisadores homogêneos ácidos

A transesterificação utilizando catalisadores ácidos homogêneos minimizam certos inconvenientes ocasionados na catálise alcalina, sendo que os catalisadores mais utilizados são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl). Transesterificação catalisada por ácido detém uma vantagem importante no que diz respeito ao processo catalisado por base: é insensível à presença de ácidos graxos livres na matéria-prima, podendo utilizar óleos e gorduras de baixa qualidade com elevadas concentrações de ácidos graxos livres (KULKARNI; DALAI, 2006; CONCEIÇÃO et al., 2016), já que a esterificação e a transesterificação ocorrem simultaneamente (JACOBSON et al., 2008).

Utilizando a catálise ácida é possível converter mais efetivamente os triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos; entretanto, a conversão ocorre de forma mais lenta se comparada com a catálise alcalina. Dentre outras desvantagens, o catalisador é corrosivo, como o ácido sulfúrico, que pode levar à corrosão do reator, sendo que a separação do catalisador do produto é problemático (LAM et al., 2010; BORGES; DIAZ, 2012).

No entanto, o sistema catalisado por ácido não é uma escolha popular para aplicações comerciais devido à taxa de reação lenta, exigência de alta temperatura de reação, razão molar elevada de álcool:óleo, separação do catalisador, sério problema ambiental e corrosão relacionada (JACOBSON et al., 2008).

3.3.3. Catalisadores heterogêneos enzimáticos

Bactérias, fungos e leveduras são produtores de lipases. As enzimas mais utilizadas para a produção de biodiesel são dos microorganismos: *Mucor miehei* (IM Lipozym 60), *Pseudomonas cepacia* (PS 30), *Candida antarctica* (Novozym 435), *Bacillus subtilis*, *Rhizopus oryzae* e *Penicillium expansum* entre outros (LAM et al., 2010; LAI et al., 2012; JACOBY et al., 2013; CERVERÓ et al., 2014; CHRISTOPHER et al., 2014; HUANG et al., 2015; ONDUL et al., 2015; SU et al., 2015; HANDAYANI et al., 2016).

A presença de ácidos graxos livres no óleo ou na gordura representa um grande problema para a transesterificação por meio de métodos tradicionais. Este problema pode ser facilmente superado pela utilização de enzimas, que podem catalisar a esterificação tanto de ácidos graxos livres e a transesterificação dos triglicerídeos (ILMI et al., 2016).

As enzimas, em geral, são catalisadores biológicos, formados por longas cadeias de moléculas pequenas, chamadas de aminoácidos. Estas são, portanto, um tipo de proteína com atividade catalítica (SEBASTIAN et al., 2016), sendo que as enzimas são ativas numa faixa restrita de pH e, na maioria, há um pH ótimo definido. Além disso, a transesterificação enzimática ocorre sob condições moderadas de temperatura (<70 °C) (TRAN et al., 2016a)

As vantagens da reação com enzimas são que a esterificação e a transesterificação ocorrem simultaneamente (sendo insensível ao conteúdo de ácidos graxos livres e de água no óleo), temperaturas baixas para a reação e apenas uma etapa de purificação simples é necessária. Adicionalmente, as enzimas utilizadas como catalisadores heterogêneos podem ser recuperadas e reutilizadas por diversos ciclos (PINOTTI et al., 2018).

No entanto apresentam como desvantagens ocorrência de lixiviação do catalisador, resultando em contaminação do produto, taxa de reação muito lenta (ainda mais lenta do que a transesterificação catalisada por base), alto custo da enzima, a perda de atividade durante o processo e a inibição da enzima em reagentes e produtos (LAM et al., 2010; CHRISTOPHER et al., 2014).

3.3.4. Catalisadores heterogêneos químicos

O interesse da utilização de catalisadores heterogêneos vem crescendo nos últimos

anos, estes podendo ser ácidos ou básicos (HELWANI et al., 2009; ALPTEKIN et al., 2014; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). Uma opção para substituir os catalisadores homogêneos é a catálise heterogênea, que fornece um biodiesel mais puro e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado (PUKALE et al., 2015), além de que também contribui para uma menor produção de resíduos durante a etapa de purificação do biodiesel (CORDEIRO et al., 2008).

A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos para a transesterificação dos triglicerídeos em biodiesel implicará na eliminação de diversos processos de lavagem e ou recuperação do catalisador e do próprio biodiesel, permitindo assegurar uma maior eficiência e rentabilidade do processo, baixando os seus custos de produção (WANG et al., 2013), existindo ainda a possibilidade de ser implementado em regime de funcionamento contínuo processual (CORDEIRO et al., 2011).

Muitos catalisadores básicos sólidos foram desenvolvidos para a produção de biodiesel, como óxidos metálicos que têm sido estudados na bibliografia: óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, óxidos mistos e hidrotalcites (BORGES; DIAZ, 2012). Especialmente de óxido de cálcio, CaO têm atraído muita atenção devido à sua alta dissociação, baixa solubilidade em metanol e possibilidade de ser sintetizado a partir de fontes baratas, como calcário e hidróxido de cálcio (ZABETI et al., 2009).

Os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam como vantagens típicas para esta classe de catalisadores: insensibilidade ao conteúdo de ácidos graxos livres que assegura a utilização de matérias-primas mais baratas e prontamente disponíveis, desnecessário o pré-tratamento da matéria-prima, esterificação simultânea a reações de transesterificação, a eliminação do passo de lavagem do biodiesel, minimizada a contaminação do produto devido à facilidade de separação do meio de reação e os catalisadores serem facilmente regenerados e reciclados (GUO et al., 2012).

A taxa de catálise heterogênea ácida não só dependente das propriedades ácidas, mas também sobre a difusão dos reagentes e produtos (KONWAR et al., 2016; TRAN et al., 2016b). A produção de biodiesel catalisada por ácido sólido demonstra algumas desvantagens, em comparação com catalisador básico homogêneo, a atividade do catalisador ácido sólido é baixa para a reação de transesterificação. Assim, uma maior quantidade do catalisador é necessária (SANI et al., 2014).

3.4. Transesterificação não catalítica

A transesterificação não catalítica ou supercrítica de óleos vegetais usando um álcool em condições pressurizadas é reportada, buscando agregar benefícios à qualidade do combustível e ao meio ambiente (SILVA et al., 2007; PINNARAT; SAVAGE, 2008;

PALACIOS-NEREO et al., 2016). A reação com solventes pressurizados propicia maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas, diminuindo as limitações de transporte entre estas, proporcionando maiores taxas de reação, além de simplificar a purificação e a separação dos produtos da reação (KUSDIANA; SAKA, 2001; PALACIOS-NEREO et al., 2016).

A reação em condições supercrítica de óleos vegetais proporciona uma melhor solubilidade entre as fases e diminui limitações de transferência de massa, a transesterificação de triglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres ocorrem simultaneamente na mistura da reação, que conduz a um maior rendimento em biodiesel e as reações são concluídas em períodos mais curtos. Além disso, o processo não requer catalisadores, facilitando as etapas de separação e purificação dos produtos (WAZILEWSKI et al., 2013; TAN et al., 2010; ABDALA et al., 2014).

Alguns autores realizaram estudos em relação aos aspectos econômicos do processo de transesterificação supercrítica e concluíram que a produção industrial de biodiesel supercrítico é possível (KASTEREN; NISWORO, 2007; DIAZ et al., 2009). Os resultados positivos obtidos em vários estudos, combinados com simulações que avaliam a viabilidade econômica desta rota de síntese, sugerem que a tecnologia supercrítica é uma alternativa interessante e viável para a produção de biodiesel (ANITESCU; BRUNO, 2012; YUSUF; KAMARUDIN, 2013; ANG et al., 2014; MARTINOVIC et al., 2018).

Além disso, o método denominado de supercrítico é mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres que a técnica convencional utilizando catálise alcalina, e conseqüentemente mais tolerante a vários tipos de óleos vegetais, os AGL e a água presentes nas matérias-primas, além de que estes afetam positivamente o rendimento de biodiesel (VIEITEZ et al., 2008; TAN et al., 2010; MANUALE et al., 2015; PALACIOS-NEREO et al., 2016).

O processo com álcool em condições supercríticas representa um novo modo de produção de biodiesel. Os estudos indicam que o aumento da razão entre a temperatura da reação a uma temperatura supercrítica pode ter uma influência favorável sobre a conversão de ésteres (SHIN et al., 2013; YUSUF; KAMARUDIN, 2013; TAKASE et al., 2015). Uma vantagem deste método é que a purificação de biodiesel é realizada de forma muito mais fácil, já que não é necessário qualquer catalisador durante os processos de transesterificação supercrítico, impedindo a formação de sabão ou a reação de saponificação.

Ao utilizar matérias-primas de baixa qualidade, ou seja, de menor custo sem acarretar prejuízos à qualidade do produto gerado, vantagens essas que incluem uma produção elevada, benefícios no ponto de vista ambiental e uma vasta gama de possíveis matérias-primas (PINNARAT; SAVAGE, 2010; SAWANGKEAW et al., 2010; TAN; LEE, 2011).

A presença de água, que tem um impacto negativo utilizando transesterificação convencional, também já não é um problema durante a formação de ésteres neste processo (SOTO et al., 2013). Na produção de biodiesel a partir do catalisador convencional pela reação de transesterificação, a presença de água pode consumir o catalisador, reduzindo a eficiência do processo e causando a formação de sabão, bem como causar aumento da viscosidade e formação de géis, tornando difícil a separação glicerol (BI et al., 2015). Ainda, pelos sistemas alcalinos serem extremamente sensíveis a estes componentes, o álcool utilizado nas reações deve ser altamente anidro (ZHANG et al., 2003; DEMIRBAS, 2005).

Um problema na síntese supercrítica de biodiesel é que as reações de decomposição térmica dos ésteres podem ocorrer devido às temperaturas elevadas utilizadas, resultando, assim, em baixos rendimentos de biodiesel (OLIVARES-CARRILLO; QUESADA-MEDINA, 2012; ABDALA et al., 2014). Os principais parâmetros que influenciam a reação supercrítica são a temperatura, a pressão, a razão molar de álcool para óleo e o tempo de reação.

A utilização de maiores razões molares de álcool em relação ao óleo pode aumentar a área de contato entre eles e, assim, a reação de transesterificação reversível desloca o seu equilíbrio no sentido da formação dos ésteres e, devido a isso, o teor de ésteres aumenta (GHOREISHI; MOEIN, 2013; JESUS et al., 2018). Além disso, conforme estudo de Olivares-Carrillo e Quesada-Medina (2012), razões de álcool maiores podem retardar a decomposição térmica dos ácidos graxos (principalmente dos ésteres de ácidos graxos poli-insaturados).

Já o aumento de temperatura melhora a solubilidade entre a mistura álcool e o óleo, elevando a reatividade e, com isso, a taxa de reação (FAROBIE et al., 2017). A partir da temperatura crítica do etanol (~241 °C), o aumento da temperatura leva a um acréscimo acentuado no teor de ésteres. Segundo Kusdiana e Saka (2001), temperaturas elevadas são preferíveis para os ácidos graxos saturados; no entanto, em temperaturas altas os ácidos graxos insaturados tendem a se degradar: sendo assim, temperaturas < 350 °C devem ser mantidas. A temperatura apresenta dois efeitos opostos: ela pode aumentar a taxa de transesterificação, mas ao mesmo tempo pode favorecer a ocorrência de decomposição ácidos graxos insaturados, sendo que a temperatura ideal depende da composição de ácidos graxos da matéria-prima (VIEITEZ et al. 2012; SILVA; OLIVEIRA, 2014).

A pressão do sistema apresenta grande influência nas propriedades de um fluido supercrítico perto de seu ponto crítico (~6.4 MPa) como densidade, intensidade da ligação de hidrogênio e viscosidade (SILVA OLIVEIRA, 2014). Portanto, uma pressão mais elevada resulta na maior densidade de fluido em uma dada temperatura, levando a uma melhor interação entre as moléculas (LAMBA et al., 2017).

O tempo de residência apresenta dois efeitos simultaneamente opostos sobre o teor de ésteres, em que tempos de residência mais altos favoreceram o aumento no teor de

ésteres e, ao mesmo tempo, favoreceram a degradação dos ácidos graxos como consequência da maior exposição às condições de alta temperatura da reação (VIEITEZ et al., 2010; BOLONIO et al., 2018). Com a redução do período de exposição do material gorduroso às condições supercríticas em alta temperatura, pode diminuir a degradação térmica; no entanto, pode reduzir o teor de ésteres etílicos nas amostras (VIEITEZ et al., 2011).

4. REFERÊNCIAS

ABDALA, A. C. A.; COLONELLI, T. A. S.; TRENTINI, C. P.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, E. A.; SILVA, C. Effect of Additives in the Reaction Medium on Noncatalytic Ester Production from Used Frying Oil with Supercritical Ethanol. **Energy Fuels**, v. 28, p. 3122-3128, 2014.

ADEWALE, P; DUMONT, M. J.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574-588, 2015.

AGUILAR-GARNICA, E.; RODRÍGUEZ-PALOMERA, F.; GARCÍA-SANDOVAL, J. P.; ESCALANTE, F. M. E. Dynamical modeling for biodiesel production from grease trap wastes. **Chemical Engineering Science**, v. 117, p. 396-406, 2014.

ALMEIDA, H. S.; CORRÊA, O. A.; EID, J. G.; RIBEIRO, H. J.; CASTRO, D. A. R.; PEREIRA, M. C.; PEREIRA, L. M.; MÂNCIOA, A. A.; SANTOS, M. C.; SOUZA, J. A. S.; BORGES, L. E. P.; MENDONÇA, M. N.; MACHADO, N. T. Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 20-33, 2016.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Manage**, v. 34, p. 2146-2154, 2014.

AMANI, M. A.; DAVOUDI, M. S.; TAHVILDARI, K.; NABAVI, S. M.; DAVOUDI, M. S. Biodiesel production from Phoenix dactylifera as a new feedstock. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 40-43, 2013.

ANG, G. T.; TAN, K. T.; LEE, K. T. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 61-70, 2014.

ANITESCU, G.; BRUNO, T. J. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 63, p. 133-149, 2012

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> >. Acesso em: 10 abril de 2016.

ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. C.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445-452, 2013.

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

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696-718, 2015.

AZEEM, M. W.; HANIF, M. A.; AL-SABAHI, J. N.; KHAN, A. A.; NAZ, S.; IJAZ, A. Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil. **Renewable Energy**, v. 86, p. 124-132, 2016.

BANAPURMATHA, N. R.; TEWARIA, P. G.; KUMAR, V. V. Combustion and emission characteristics of a direct injection CI engine when operated on Marotti oil methyl ester and blends of Marotti oil methyl ester and diesel. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 2, n. 3, p. 192-200, 2009.

BANKOVIC-ILIC, I. B.; STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O. S.; VELJKOVIC, V. B.; HUNG, Y. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 238-254, 2014.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBA, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C.C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTIN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 473-479, 2010.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTIN, M. A; MARTIN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, p. 2383-2388, 2007.

BI, C.; MIN, M.; NIE, Y.; XIE, Q.; LU, Q.; DENG, X.; ANDERSON, E.; LI, D.; CHEN, P.; RUAN, R. Process development for scum to biodiesel conversion. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 185-193, 2015.

BOLONIO, D.; MARCO NEU, P.; SCHOBER, S.; GARCIA-MARTINEZ, M.-J.; MITTELBACH, M.; CANOIRA, L. Fatty Acid Ethyl Esters from Animal Fat Using Supercritical Ethanol Process. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 1, p. 490-496, 2018.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 2839– 2849, 2012.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União de 14 de janeiro de 2005. (p. 8-9, col. 3), 2005.

CERVERÓ, J. M.; ÁLVAREZ, J. R.; LUQUE, S. Novozym 435-catalyzed synthesis of fatty acid ethyl esters from soybean oil for biodiesel production. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p.131-137, 2014.

CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: challenges and opportunities. **Applied Energy**, v.119, p. 497-520, 2014.

COLONELLI, T. A. D. S.; TRENTINI, C. P.; DOS SANTOS, K. A.; DE OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L.; DA SILVA, E. A.; DA SILVA, C. Assessment of process variables on the use of macauba pulp oil as feedstock for the continuous production of ethyl esters under pressurized conditions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 3, 2017.

CONCEIÇÃO, L. R. V.; CARNEIRO, L. M.; RIVALDI, J. D.; CASTRO, H. F. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416-424, 2016.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

DATTA, A.; PALIT, S.; MANDAL, B. K. An experimental study on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with Jatropha biodiesel and its blends with diesel. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 28, n. 5, p. 1961-1966, 2014.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14-34, 2009.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 591-597, 2007.

DIAZ, M. S.; ESPINOSA, S.; BRIGNOLE, E. A. Model-Based Cost Minimization in Noncatalytic Biodiesel Production Plants. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 11, p. 5587-5595, 2009

FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.; TAHA, N. A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 507-511, 2011.

FAROBIE, O.; LEOW, Z. Y. M.; SAMANMULYA, T.; MATSUMURA, Y. In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical 1-butanol. **Energy Conversion and Management**, v. 132, p. 410-417, 2017.

FERNANDES, P. S. R.; BORGES, L. E. P.; CARVALHO, C. E. G.; SOUZA, R. O. M. A. Microwave Assisted Biodiesel Production from Trap Grease. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1730-1736, 2014.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GHOREISHI, S. M.; MOEIN, P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 76, p. 24-31, 2013.

GUMBA, R. E.; SAALLAH, S.; MISSON, M.; ONGKUDON, C. M.; ANTON, A. Green biodiesel production: a review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology. **Biofuel Research Journal**, v. 3, n. 3, p. 431-447, 2016.

GUO, F.; FANG, Z.; XU, C. C.; SMITH JR., R. L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 5, p. 672-690, 2012.

HANDAYANI, N.; WAHYUNINGRUM, D.; ZULFIKAR, M. A.; NURBAITI, S.; RADIMAN, C. L.; BUCHARI. The synthesis of biodiesel catalyzed by *Mucor miehei* lipase immobilized onto

aminated polyethersulfone membranes. **Bioresources Bioprocessing**, v.3, n. 22, p. 1-11, 2016.

HASUNTREE, P.; TOOMTHONG, V.; YOSCHOCH, S.; THAWORNCHASIT, U. The potential of restaurant trap grease as biodiesel feedstock. **Songklanakarin Journal of Science Technology**, v. 33, n. 5, p. 525-530, 2011.

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. 266, n. 1-2, p. 31-37, 2008.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1502-1514, 2009.

HUANG, J.; XIA, J.; JIANG, W.; LI, Y.; LI, J. Biodiesel production from microalgae oil catalyzed by a recombinant Lipase. **Bioresource Technology**, v. 180, p. 47-53, 2015.

HUSAIN, I. A. F.; ALKHATIB, M. F.; JAMMI, M. S.; MIRGHANI, M. E. S.; ZAINUDIN, Z. B.; HODA, A. Problems, control, and treatment of fat, oil, and grease (FOG): a review. **Journal of Oleo Science**, v. 63, p. 747-752, 2014.

ILMI, M.; HOMMES, A.; WINKELMAN, J.G.M.; HIDAYAT, C.; HEERES, H. J. Kinetic studies on the transesterification of sunflower oil with 1-butanol catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase in a biphasic aqueous-organic system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 114, p. 110-118. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.bej.2016.06.026>

ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; CHAN, E.; MONIRUZZAMAN, M.; ISLAM, S.; NABI, M. N. Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel Production. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1200-1218, 2014.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p.446-471, 2014.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 86-91, 2008.

JACOBY, J.; PASCA, A.; CARTERET, C.; DUPIRE, F.; STÉBÉ, M. J.; COUPARD, V.; BLIN, J. L. Ordered mesoporous materials containing *Mucor Miehei* Lipase as biocatalyst for transesterification reaction. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 831-837, 2013.

JESUS, A. A.; DE SANTANA SOUZA, D. F.; DE OLIVEIRA, J. A.; DEUS, M. S.; SILVA, M. G.; FRANCESCHI, E.; SILVA EGUES, S. M.; DARIVA, C. Mathematical modeling and experimental esterification at supercritical conditions for biodiesel production in a tubular reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 1697-1703, 2018.

KASTEREN, J. M. N. V.; 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, n. 4, p. 442-458, 2007.

KHAN, T. M. Y.; ATABANI, A. E.; BADRUDDIN, I. A.; BADARUDIN, A.; KHAYOON, M. S.; TRIWAHYONO, S. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 840-851, 2014.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 315-320, 2004. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.007

KNOTHE, G.; CASTRO, M. E. G.; RAZON, L.F. Methyl Esters (Biodiesel) from and Fatty Acid Profile of *Gliricidia sepium* Seed Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, p. 769-775, 2015.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006, 340 p.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, 2017.

KONWAR, L. J.; WÄRNÅ, J.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. **Fuel**, v. 166, p. 1-11, 2016.

KULKARNI, M. G., DALAI, A. K. Waste Cooking Oil – an Economical Source for Biodiesel: a Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.

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

LAI, J.; HU, Z.; SHELDON, R. A.; YANG, Z. Catalytic performance of cross-linked enzyme aggregates of *Penicillium expansum* lipase and their use as catalyst for biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 2058-2063, 2012.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 500-518, 2010.

LAMBA, N.; MODAK, J. M.; MADRAS, G. Fatty acid methyl esters synthesis from non-edible vegetable oils using supercritical methanol and methyl tert-butyl ether. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 77-83, 2017.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, p.1020-1031, 2011.

LOPEZ, R. J.; HIGGINS, R. S.; PAGALING, E.; YAN, T. Michael J. Cooney. High rate anaerobic digestion of wastewater separated from grease trap waste. **Renewable Energy**, v. 62, p. 234-242, 2014.

MANUALE, D. L.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Study of an energy-integrated biodiesel production process using supercritical methanol and a low-cost feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 140, p. 252-261, 2015.

MARTINOVIC, F. L.; KISS, F. E.; MICIC, R. D.; SIMIKIĆ, M.; TOMIĆ, M. D. Comparative techno-economic analysis of single-step and two-step biodiesel production with supercritical methanol based on process simulation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 751-765, 2018.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; FURIGO JÚNIOR, A. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005.

MONTEFRIO, M. J.; XINWEN, T.; OBBARD, J. P. Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. **Applied Energy**, v. 87, p. 3155-3161, 2010.

NGO, T. P. N.; LI, A.; TIEW, K. W.; LI, Z. Efficient transformation of grease to biodiesel using highly active and easily recyclable magnetic nanobiocatalyst aggregates. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 233-239, 2013.

OLIVARES-CARRILLO, P.; QUESADA-MEDINA, J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 72, p. 52-58, 2012.

ONDUL, E.; DIZGE, N.; KESKINLER, B.; ALBAYRAK, N. Biocatalytic Production of Biodiesel from Vegetable Oils. **Intech**, Biofuels - Status and Perspective, online, 2015.

PALACIOS-NEREO, F. J.; OLIVARES-CARRILLO, P.; RÍOS, A.P.I.; QUESADA-MEDINA, J. High-yield non-catalytic supercritical transesterification of soybean oil to biodiesel induced by gradual heating in a batch reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p.135-142, 2016.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 6801- 6808, 2008.

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

PINOTTI, L. M.; BENEVIDES, L. C.; LIRA, T. S.; OLIVEIRA, J. P.; CASSINI, S. T. A. Biodiesel production from oily residues containing high free fatty acids. **Waste Biomass Valor**, v. 9, p. 293-299, 2018.

PINZI, S.; LEIVA-CANDIA, D.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; REDEL-MACÍAS, M. D.; DORADO, M. P. Review: latest trends in feedstocks for biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 8, p. 126-143, 2014.

POONJARERNSLIP, C.; SANO, N.; TAMON, H. Hydrothermally sulfonated singlewalled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p. 726-732, 2014.

PUKALE, D. D.; MADDIKERI, G. L.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; PRATAP, A. P. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 278-286, 2015.

RADE, L. L.; ARVELOS, S.; BARROZO, M. A. S.; ROMANIELO, L. L.; WATANABE, E. O.; HORI, C.E. Evaluation of the use of degummed soybean oil and supercritical ethanol for non-catalytic biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 105, p. 21-28, 2015.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMIGOS, A. K.; WILHEIM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 27-37, 2003.

RINCÓN, L. E.; JARAMILLO, J. J.; CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: an environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 479-487, 2014.

RUIZ-MENDEZ, M. V.; MARMESAT, S.; LIOTTA, A.; DOBARGANES, M. C. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. **Grasas y Aceites**, v. 59, p. 45-50, 2008.

SANI, M. Y.; DAUDA, W. M.A. W.; AZIZ, A. R. A. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: a critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p.140– 161, 2014.

SANLI, H.; CANAKCI, M.; ALPTEKIN, E. Predicting the higher heating values of waste frying oils as potential biodiesel feedstock. **Fuel**, v. 115, p. 850-854, 2014.

SANTACESARIAA, E.; VICENTE, G.M.; SERIO, M. B.; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p. 2-13, 2012.

SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIATA, K.; NGAMPRASERTSITH, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 1-13, 2010.

SEBASTIAN, J.; MURALEEDHARAN, C.; SANTHIAGU, A. A comparative study between chemical and enzymatic transesterification of high free fatty acid contained rubber seed oil for biodiesel production. **Cogent Engineering**, v. 3, p. 1-12, 2016.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D.K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v.102, p. 2151-216, 2011.

SHIN, H. Y.; RYU, J. H.; BAE, S. Y.; KIM, Y. C. Biodiesel production from highly unsaturated feedstock via simultaneous transesterification and partial hydrogenation in supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 82, p. 251– 255, 2013.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: Current state and perspectives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 271-285, 2014.

SILVA, C.; COLONELLI, T. A. S.; SILVA, E. A.; CABRAL, V. F.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L. Continuous catalyst-free production of esters from *Jatropha curcas* L. oil under supercritical ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 727-735, 2014.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Continuous production of fatty ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry. Research**, v. 46, p. 5304-5309, 2007.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SITEPU, I. R.; GARAY, L. A.; SESTRIC, R.; LEVIN, D.; BLOCK, D. E.; GERMAN, J. B.; BOUNDY-MILLS, K. L. Oleaginous yeasts for biodiesel: Current and future trends in biology and production. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 1336-1360, 2014.

SOTO, G.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S. Fatty acids recovery from vegetable oil wet sludge by supercritical alcoholysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 79, p. 62-66, 2013.

SU, F.; LI, G.; FAN, Y.; YAN, Y. Enhancing biodiesel production via a synergic effect between immobilized *Rhizopus oryzae* lipase and Novozym 435. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 298-304, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TAKASE, M.; ZHAO, T.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; LIU, H.; YANG, L.; WU, X. An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 495-520, 2015.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 88-91, 2010.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Energy Reviews**, v. 15, p. 2452-2456, 2011.

TRAN, D. T.; CHANG, J. S.; LEE, D. J. Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. **Applied Energy**, v. 185, p. 376-409, 2017.

TRAN, D.; CHEN, C.; CHANG, J. Continuous biodiesel conversion via enzymatic transesterification catalyzed by immobilized *Burkholderia* lipase in a packed-bed bioreactor. **Applied Energy**, v. 168, p. 340-350, 2016a.

TRAN, N. N.; MCMURCHIE, E. J.; NGOTHAI, Y. Biodiesel Production from Recycled Grease Trap Waste: a Case Study in South Australia. Part 2: Optimization of the Transesterification Process. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 13, p. 3626-3631, 2018.

TRAN, T. T. V.; KAIPROMMARAT, S.; KONGPARAKUL, S.; REUBROYCHAROEN, P.; GUAN, G.; NGUYEN, M. H.; SAMART, C. Green biodiesel production from waste cooking oil using an environmentally benign acid catalyst. **Waste Management**, v. 52, p. 367-374, 2016b.

VALLE, P.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; BRIGNOLE, E. A. Biodiesel production using supercritical alcohol with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p. 61-70, 2010.

VERMA, N. P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063-1071, 2016.

VIEITEZ, I.; DA SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renewable Energy**, v. 35, n. 9, p. 1976-1981, 2010.

VIEITEZ, I.; DA SILVA, C.; ALCKMIN, I.; DE CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 265-270, 2011.

VIEITEZ, I.; IRIGARAY, B.; CASULLO, P.; PARDO, M.; GROMPONE, M.; JACHMANIAN, I. Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins. **Energy and Fuels**, n. 26, p. 1946-1951, 2012.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol - Water Mixtures. **Energy & Fuels**, v.32, p. 2805-2809, 2008.

WAKIL, M. A.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; ATABANI, A. E.; FATTAH, I. M. R. Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 94, p. 51-67, 2015.

WANG, B.; LI, S.; TIAN, S.; FENG, R.; MENG, Y. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v.104, p. 698-703, 2013.

WANG, F.; GAO, Y.; TAN, T. W.; NIE, K. L. Immobilization of lipase on macroporous resin and its application in synthesis of biodiesel in low aqueous media. **Chinese Journal of Biotechnology**, v. 22, n.1, p. 114-8, 2006.

WAZILEWSKI, W. T.; BARICCATTI, R. A.; MARTINS, G. I.; SECCO, D.; SOUZA, S. N. M. de; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 207-212, 2013.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K. Techno-Economic Analysis of Biodiesel Production from *Jatropha Curcas* via a Supercritical Methanol Process. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 710-717, 2013.

ZABETI, M.; DAUD, A. W. M. Q. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770-777, 2009.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO CONTÍNUA SEM CATALISADOR DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAIXA DE GORDURA¹

RESUMO

A produção contínua de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) a partir de resíduos de caixa de gordura (RCG) em um meio livre de catalisador e utilizando etanol pressurizado foi avaliada. Para tanto, a fração lipídica foi previamente separada do RCG, caracterizada e utilizada para conduzir as reações, que avaliaram o efeito das variáveis operacionais para maximizar a formação do EEAG. Os resultados obtidos indicam que os lipídeos RCG apresentam os ácidos graxos oléico e linoleico como majoritários em sua composição, além de um alto teor de ácidos graxos livres. Observou-se que a maior disponibilidade de etanol no meio reacional proporcionou a obtenção de maiores rendimentos. Efeito semelhante é observado para as variáveis temperaturas e pressões. No entanto, em temperaturas > 300 °C ocorre degradação de ácidos graxos e, com isso a redução do rendimento de EEAG. Para a reação de uma etapa, o rendimento máximo de EEAG foi de ~93%, obtido a 300 °C, 20 MPa, razão óleo/etanol em massa de 1:2 e 30 min. A reação em duas etapas aumentou o rendimento para ~96%.

Palavras-chave: Resíduo de caixa de gordura, processo contínuo, ésteres etílicos.

¹ Adaptado de: Trentini, C. P., Fonseca, J. M., Cardozo-Filho, L., Reis, R. R., Sampaio, S. C., Silva, C. Assessment of continuous catalyst-free production of ethyl esters from grease trap waste. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 136, p. 157-163, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.02.018>

1. Introdução

O biodiesel (ésteres de ácidos graxos) pode ser produzido a partir de diversos óleos e gorduras, dependendo da disponibilidade e do preço da matéria-prima. No entanto, o principal fator que determina o custo de produção é a matéria-prima, que pode atingir valores > 70% do custo total [1,2]. Portanto, uma grande vantagem econômica pode ser obtida simplesmente usando matérias-primas com menor valor comercial. Óleos residuais, como os obtidos de caixa de gordura, têm despertado interesse, considerando seu baixo custo, alta disponibilidade e uso de materiais com alto potencial poluidor [3].

Caixas de gordura (interceptores localizados em restaurantes, residências e indústrias alimentícias) são dispositivos antes das linhas de esgoto, a fim de evitar a passagem de gorduras, óleos e graxas [4,5], visando evitar a obstrução e a corrosão de tubulações, além de grave impacto ambiental, quando jogado no solo e corpos de água sem o tratamento correto [6]. Os resíduos de caixa de gordura (RCG) contêm uma fração lipídica de baixa qualidade composta por ácidos graxos, óleos de fritura, gorduras animais e hidrogenadas, álcoois graxos e outros compostos polares [4,7].

Os lipídios obtidos a partir da caixa de gordura surgem como uma promissora matéria-prima para a produção de biodiesel, sendo gerados em grande quantidade nas áreas urbanas. No entanto, apresenta alto teor de ácidos graxos livres em sua composição, entre 26,2 e 65,15% [5,8,9], o que torna inviável processá-lo pelo método alcalino homogêneo, devido às reações paralelas de saponificação, que neutralizam parte do catalisador, conseqüentemente reduzindo o rendimento da reação [10].

Dessa forma, na literatura, diferentes estratégias são adotadas para permitir a produção de biodiesel a partir de resíduos de caixa de gordura, tais como: esterificação ácida homogênea [9,11,12,13], esterificação seguida de transesterificação em meio [8,14,15] e hidrólise seguida de esterificação [16].

No entanto, não é do conhecimento dos autores estudos realizados usando o método livre de catalisador, utilizando o etanol em condições pressurizadas para transformação de lipídios RCG em biodiesel. Este método destaca-se por ser tolerante à água e aos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima [17,18,19], pois ocorrem reações de hidrólise e transesterificação dos triglicérides e esterificação dos ácidos graxos livres simultaneamente, obtendo assim altos rendimentos em curtos períodos de reação [18,20].

A condução da reação sob condições pressurizadas proporciona melhor solubilidade entre as fases (óleo e álcool) e diminui as limitações de transferência de massa, resultando em maiores taxas de reação [21]. O rendimento da reação pode ser melhorado ajustando a pressão e a temperatura, alterando o poder solvente do fluido, e pode também ser influenciado pelo tempo de reação e pela razão entre óleo e álcool [22], sendo que uma

maior disponibilidade de álcool diminuiu a temperatura crítica da mistura de reação, proporcionando uma alta taxa de reação [23]. Como a reação é livre de catalisador, os passos de separação e purificação do produto são simplificados [18,24,25].

A partir do contexto descrito, o trabalho visa investigar o uso de lipídios obtidos da RGC para produção contínua de ésteres utilizando etanol sob condições pressurizadas. Os efeitos das variáveis operacionais (temperatura, pressão e relação massa / etanol) foram investigados para maximizar a produção de ésteres. Também foram avaliados a estabilidade operacional, por 8 horas de reação, a cinética em diferentes temperaturas e o desempenho da reação em duas etapas.

2. Material e Métodos

2.1. Materiais

O resíduo da caixa de gordura foi coletado em dois restaurantes da cidade de Cascavel, estado do Paraná, Brasil. O material foi aquecido a 80 °C, formando um sistema bifásico e decantação dos sólidos sedimentáveis. A fração lipídica foi recolhida e depois filtrada para separar os sólidos suspensos.

Para as reações e análises foram utilizados: etanol (Panreac, 99,6%), heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich, 99%), BF₃ (Sigma-aldrich, 14% em metanol), hidróxido de potássio (Synth), ácido sulfúrico (Anidrol), hidróxido de sódio (Anidrol), cloreto de sódio (Dinâmica), sulfato de sódio anidro (Nuclear), heptano (Anidrol), *n*-hexano (Anidrol), éter etílico (Vetec), metanol (Anidrol, 99,8%), álcool etílico (Anidrol, 95%) e fenolftaleína (Nuclear).

2.2. Caracterização de matéria prima

Os lipídeos RCG foram caracterizados em termos de ácidos graxos livres e teor de água de acordo com os métodos oficiais recomendados pela AOCS [26]: Ca 5a-40 e 984,20, respectivamente. Para análise da composição dos ácidos graxos, as amostras foram derivatizadas de acordo com a metodologia de Santos Júnior et al. [27], e posteriormente analisados por cromatografia gasosa (Shimadzu, GC-2010 Plus), utilizando o método descrito por Rodrigues et al. [28]. A convertibilidade dos lipídios RCG, que estima o teor máximo de éster a ser obtido pelo material, foi determinada a partir da derivatização das amostras e posterior análise por cromatografia gasosa de acordo com a metodologia de Gonzalez et al. [29].

2.3. Procedimentos experimentais

O aparato experimental utilizado foi descrito em detalhes nos trabalhos de Visioli et al. [30] e Mello et al. [31]. O procedimento experimental consiste no bombeamento contínuo dos reagentes (lipídios RCG e etanol), dispostos em um frasco fechado e pré-misturados por agitador mecânico. O reator foi acoplado a um forno de temperatura controlada, e a temperatura durante a reação foi monitorada por 3 termopares conectados ao reator. A pressão do sistema foi controlada por uma válvula de controle de pressão e monitorada por um indicador de pressão. Em todas as reações realizadas, o tempo de permanência foi contado após a condição de estado estacionário ter sido atingida, ou seja, após um tempo-espaço do reator ter decorrido pelo menos duas vezes. Depois de passar pelo reator, a mistura reacional foi enviada para um sistema de arrefecimento e subsequentemente recolhida em frascos de amostragem. O tempo de permanência foi calculado dividindo-se o volume vazio do reator (mL) pela vazão dos substratos (mL min^{-1}).

O etanol que não reagiu foi removido em uma estufa com circulação (Marconi, MA035). Em seguida, 2 ml de *n*-hexano e 2 ml de água destilada foram adicionados às amostras que foram transferidas para tubos e submetidas a centrifugação (3500 rpm durante 15 min). O sobrenadante foi transferido para o frasco de amostra e o solvente foi removido em estufa até peso constante.

Para determinar os níveis ótimos para as variáveis operacionais, a fim de maximizar o rendimento de EEAG, foi gerado um planejamento experimental fatorial utilizando o software Statistica® 8.0. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar o efeito das variáveis independentes nas respostas, usando um intervalo de confiança de 95%, e os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem.

Nas execuções experimentais, o tempo de permanência foi mantido fixo em 30 min. Os níveis utilizados para as variáveis independentes (temperatura, pressão e razão de mássica de óleo para etanol), juntamente com os dados reais e codificados, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 Variáveis e níveis de planejamento experimental fatorial

Variável	Nível		
	-1	0	1
Pressão (MPa), P	10	15	20
Temperatura (° C), T	275	300	325
Razão mássica de óleo para etanol, R ^a	1:0,5	1:1,25	1:2

^a Equivalente a 10, 25 e 40 (razão molar triglicérides / etanol) e 26, 66 e 106 (relação molar entre ácidos graxos livres e etanol).

A estabilidade operacional do reator foi conduzida na condição de máximo rendimento, determinado a partir do delineamento experimental adotado. Para tanto, foram coletadas amostras após atingir o estado estacionário, por tempo de permanência de 30 min, a cada 30 min até 8 h de operação.

A cinética da reação foi investigada em diferentes temperaturas (250 a 325 °C) e nos tempos de permanência de 10, 20, 30 e 45 min, mantendo a relação óleo / etanol em massa fixa em 1:2 e a pressão em 20 MPa, condições determinadas com base nos resultados do delineamento experimental.

Para realizar a reação em duas etapas, com remoção intermediária de glicerol e água, uma quantidade suficiente de amostra foi coletada na saída do reator após atingir o estado estacionário. Após a coleta da amostra, o etanol residual e o glicerol e água formados foram removidos seguindo os procedimentos descritos anteriormente para o tratamento da amostra para análise. Etanol foi adicionado à amostra obtida e a reação foi realizada conforme descrito.

2.4. Métodos analíticos

Para determinação do teor de ésteres etílicos, as amostras foram diluídas em n-heptano e o heptadecanoato de metila foi utilizado como padrão interno. A solução foi analisada, em duplicata, em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010 Plus), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar (Shimadzu Rtx - Wax 30 m × 0,32 mm × 0,25 mm). Foram: temperatura do injetor e detector a 250 °C, volume de injeção de 1 µl em modo split (1:20) e temperatura inicial da coluna de 120 °C, aumentada para 180 °C a 15 °C min⁻¹ e depois para 240 °C a 6 °C min⁻¹. A Equação (1) foi utilizada para calcular o teor de ésteres etílicos:

$$\text{Teor de ésteres (\%)} = \left(\frac{\sum A - AP}{AP} \frac{CP}{CA} \right) \times 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

Em que $\sum A$ é a soma das áreas dos picos correspondentes aos ésteres e ao padrão interno, AP é a área para o padrão interno, CP é a concentração do padrão interno e CA é a concentração da amostra injetada.

Com base na convertibilidade dos lipídeos RCG, o rendimento de EEAG foi determinado de acordo com a Equação (2):

$$\text{Rendimento em EEAG (\%)} = \left(\frac{\text{Teor de ésteres}}{\text{Convertibilidade}} \right) \times 100 \quad \text{Eq.(2)}$$

A análise da decomposição de ácidos graxos foi realizada de acordo com Vieitez et al. [32] O termo “decomposição” de ácidos graxos refere-se à diminuição de sua

porcentagem (determinada por cromatografia gasosa) devido à formação de outros compostos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização de lipídios RCG

A Tabela 2 apresenta a composição de ácidos graxos em comparação com a literatura, e a Figura 1 demonstra um cromatograma típico dos lipídeos RCG. Os ácidos graxos encontrados nas maiores concentrações foram o ácido oleico, linoleico e palmítico, bem como nos trabalhos de Karnasuta et al. [8], Kim et al. [33] e Sari et al. [34].

Tabela 2 Quantificação dos ácidos graxos nos lipídeos do resíduo de caixa de gordura (RCG)

Ácido graxo (%)	Este trabalho	Karnasuta et al. [8]	Kim et al. [33]	Sari et al. [34]
Mirístico (C14:0)	0,61 ± 0,01	1,9	1,5	0,3
Palmítico (C16:0)	16,20 ± 0,15	25,7	23,8	29,7
Palmitoleico (C16:1n-7)	1,27 ± 0,01	2	1,9	0,2
Esteárico (C18:0)	6,99 ± 0,01	5,5	4,1	6,7
Oleico (C18:1n-9)	36,35 ± 0,37	39,4	48,7	53,7
Linoleico (C18:2n-6)	35,44 ± 0,52	19,8	17,8	6,2
Linolênico (C18:3n-3)	0,32 ± 0,01	1	2,3	2,5
Araquídico (C20:0)	2,52 ± 0,01	0,2	–	–
Behênico (C22:0)	0,29 ± 0,01	0,08	–	–
Não identificados	1,29 ± 0,08	–	–	5,7

A fração lipídica obtida do RCG apresentou 11,54 ± 0,02% de ácidos graxos livres e 0,1 ± 0,04% de água. Karnasuta et al. [8], Hasuntree et al. [12] e Almeida et al. [5] caracterizaram o óleo coletado em caixa de gordura de restaurantes e obtiveram 26,20, 31,06 e 36,46% de ácidos graxos livres, respectivamente. A convertibilidade foi determinada em 75,13 ± 1,97%, devido à presença de ~25% dos compostos que não podem ser convertidos em ésteres, como monômeros triacilgliceróis oxidados, dímeros, polímeros, monômeros cíclicos, entre outros [29].

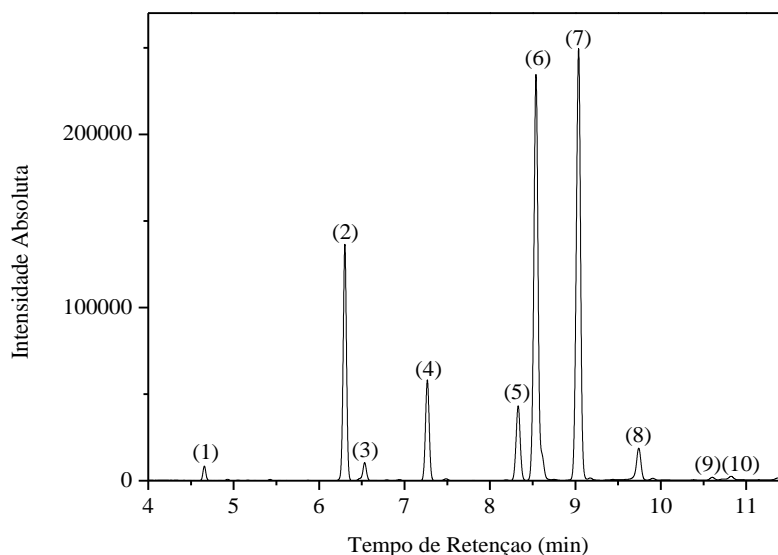


Figura 1 Perfil dos ácidos graxos dos lipídios do resíduo de caixa de gordura (RCG): (1) C14:0, (2) C16:0, (3) C16:1n-7, (4) C17:0 (Padrão interno), (5) C18:0, (6) C18:1n-9, (7) C18:2n-6, (8) C20:0, (9) C18:3n-3 e (10) C22:0.

3.2. Efeito das variáveis operacionais

A Tabela 3 mostra as condições experimentais para o planejamento experimental fatorial, bem como os resultados para o rendimento de EEAG obtidos nas condições avaliadas. Os efeitos das variáveis operacionais analisadas são visualizados na Tabela 4. De acordo com a significância estatística considerada (p -valor), pode-se observar que os efeitos linear e quadrático de cada variável e os efeitos das interações entre eles são significativos ($p < 0,05$). Os efeitos lineares da relação de massa de óleo para etanol, temperatura e pressão têm uma correlação positiva com o rendimento de EEAG e, portanto, um aumento na magnitude dessas variáveis pode resultar em um aumento notável na formação de ésteres.

De acordo com Ghoreishi e Moein [35], o uso de razões molares mais altas de álcool para o óleo aumenta a área de contato entre os substratos e desloca o equilíbrio da reação, favorecendo a formação de ésteres. Além disso, o álcool em seu ponto crítico age não apenas como reagente, mas também como solvente, que dissolve completamente o óleo e torna a reação quase homogênea [36]. O aumento do álcool no meio reacional diminui a temperatura crítica da mistura e, com isso, é possível obter altas taxas de conversão [21,23].

Deve-se considerar também que a maior disponibilidade de álcool no meio reacional pode retardar a decomposição térmica dos ácidos graxos, conforme apresentado nos trabalhos de Silva et al. [37], Silva et al. [38] e Olivares-Carrillo e Quesada-Medina [39].

A decomposição térmica do EEAG foi avaliada por Liu et al. [40], com e sem etanol, e os autores relatam que a presença de etanol reduz a decomposição.

Tabela 3 Condições experimentais e rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) obtido na avaliação das variáveis utilizando um planejamento experimental fatorial mínimo

Experimentos	T	P	R	Rendimento EEAG (%)
1	-1	-1	-1	66,05
2	-1	-1	0	69,01
3	-1	-1	1	79,74
4	-1	0	-1	63,21
5	-1	0	0	75,82
6	-1	0	1	72,16
7	-1	1	-1	68,56
8	-1	1	0	83,61
9	-1	1	1	81,04
10	0	-1	-1	70,01
11	0	-1	0	80,45
12	0	-1	1	85,09
13	0	0	-1	77,36
14	0	0	0	87,03
15	0	0	1	88,19
16	0	1	-1	74,75
17	0	1	0	83,81
18	0	1	1	93,10
19	1	-1	-1	69,24
20	1	-1	0	83,14
21	1	-1	1	84,21
22	1	0	-1	71,86
23	1	0	0	74,69
24	1	0	1	78,02
25	1	1	-1	72,43
26	1	1	0	81,13
27	1	1	1	88,93
28-30	0	0	0	86,71±0,14

A comparação do efeito da quantidade de álcool no meio reacional, avaliada neste trabalho na faixa de 1:0,5 a 1:2 (relação massa óleo/etanol), é consistente com outros estudos da literatura. Por exemplo, os trabalhos de Gonzalez et al. [29], Silva et al. [41] e Silva et al. [37], que também utilizaram etanol, observaram rendimentos mais altos usando a proporção de massa de óleo para etanol de 1:2. Além disso, os trabalhos de He et al. [42], Demirbas [43] e Qiao et al. [44] relatam que o aumento da quantidade de álcool no meio reacional, de ~1:1 para 1:2 relação mássica de óleo/metanol, favoreceram a produção de ésteres.

Tabela 4 Efeito das variáveis independentes nos rendimentos dos ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG)

Variável	Efeitos ^a	p- valor ^b	Coefficiente ^c	Erro padrão ^d
Média / intercepção	78,12	<0,01	78,24	0,04
T (L)	4,94	<0,01	5,24	0,05
T (Q)	7,22	<0,01	7,46	0,04
P (L)	4,49	<0,01	4,79	0,05
P (Q)	-1,36	<0,01	-1,11	0,04
R (L)	13,00	<0,01	13,30	0,05
R (Q)	3,71	<0,01	3,95	0,04
T x P	-2,09	<0,01	-1,72	0,06
T x R	0,42	<0,04	0,78	0,06
P x R	0,60	<0,01	0,96	0,06

^a Efeito da variável independente na variável dependente. ^b Significância estatística $p < 0,05$.

^c Coeficientes do modelo polinomial de segunda ordem. ^d Erro associado ao coeficiente estimado.

Altas temperaturas melhoraram a solubilidade entre o álcool e o óleo, aumentando a reatividade da mistura e, portanto, a taxa de reação [45, 46]. Zeng et al. [47] mostraram que o equilíbrio da reação é deslocado na direção de concentrações mais altas de ésteres quando a temperatura aumenta sobre a região do álcool supercrítico. No estado supercrítico, a uma temperatura mais alta, a ligação de hidrogênio intramolecular na molécula de álcool diminuiu significativamente, com a redução da polaridade e da constante dielétrica, e com isso o álcool pode solvatar os triglicerídeos apolares para formar uma fase única [48]. Este fato justifica o efeito observado pela interação entre a temperatura e os lipídios de RCG e entre a relação mássica de etanol, o que indica a maior formação de ésteres nos valores mais elevados dessas variáveis.

Silva et al. [37], Abdala et al. [25] e Silva et al. [49] observaram que o aumento da temperatura de 275 para 325 °C favoreceu a formação de ésteres de óleos de soja, fritura,

Jatropha, respectivamente. Ngamprasertsith et al. [50] obtiveram teores mais elevados de ésteres com um aumento de temperatura de 285 a 315 °C.

A pressão tem grande influência nas propriedades de um fluido próximo ao seu ponto crítico (~6,4 MPa para etanol) como densidade, força de ligação de hidrogênio e viscosidade [20,51]; portanto, uma pressão mais alta resulta em um fluido com densidade maior a uma determinada temperatura, levando a uma melhor interação entre as moléculas [52]. Este efeito é mais pronunciado com maiores concentrações de etanol no meio reacional ($p < 0,05$). De acordo com Farobie e Matsumura [51], a pressão não tem efeito sobre o equilíbrio químico; seu efeito é mais proeminente na velocidade da reação química devido à alta densidade molecular e à homogeneização das fases, o que pode justificar o efeito de maior pressão a baixas temperaturas.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com outros anteriormente relatados na literatura, com um efeito positivo sobre o rendimento de EEAG no aumento do sistema de pressão na faixa de 10 a 20 MPa [29, 49, 53, 54, 55, 56].

A partir dos dados de análise de regressão (Tabela 4), verificou-se que o rendimento de EEAG e as variáveis experimentais estão correlacionados de acordo com a Equação (3):

$$\text{Rendimento EEAG (\%)} = 84,50 + 2,47T + 2,25P + 6,50R - 7,22T^2 + 1,36P^2 - 3,71R^2 - 1,04TP + 0,21 TR + 0,30PR \quad \text{Eq.(3)}$$

A validade da equação preditiva foi verificada aplicando o teste F baseado nos dados da análise de variância (ANOVA). O teste F para regressão mostrou que a equação foi capaz de representar os dados experimentais para a faixa de fatores investigados, pois $F_{\text{CALC}} (12,7) > F_{\text{TAB}} (2,39)$ (calculado a partir da ANOVA e dos dados tabulados, respectivamente).

3.3. Determinação da condição de rendimento máximo de EEAG e estabilidade operacional

A partir da equação de previsão, a Equação (3), foi possível determinar o rendimento máximo que pode ser obtido na faixa experimental testada para as variáveis. O rendimento máximo esperado de EEAG é de 91,2% para uma reação conduzida a 20 MPa e 300 °C com uma relação óleo para etanol em massa de 1:2. Para confirmar a capacidade preditiva da equação, os experimentos foram realizados em triplicata sob condições ótimas e 92,96 ± 1,5% de rendimento de EEAG foi obtido. Aplicou-se o teste de Student, com nível de confiança de 95%, e observou-se que o valor previsto e o resultado obtido experimentalmente não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$).

Embora a alta temperatura favoreça a obtenção de ésteres ($p < 0,05$), 300 °C foi determinada como sendo ótima a partir do desenho experimental, uma vez que em temperaturas > 300 °C, pode ocorrer a decomposição térmica de ácidos graxos insaturados, conduzindo a uma diminuição no rendimento de ésteres [39,57].

A partir da condição de máxima produtividade, a estabilidade operacional foi avaliada, realizando a reação por 8 h. Para avaliar a eficiência do processo por longos períodos, um gráfico de controle de qualidade foi construído, de acordo com a Figura 2, demonstrando que a reação permaneceu controlada durante todo o período, com dados estáveis e previsíveis dentro dos limites de controle [58].

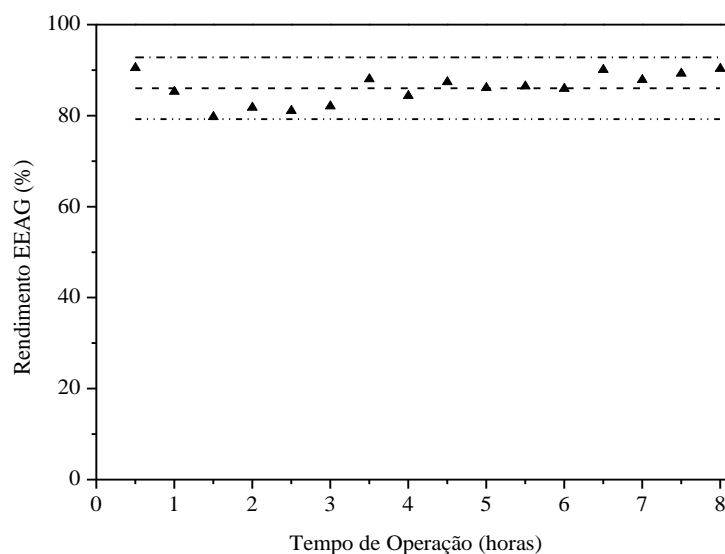


Figura 2 Controle de qualidade da reação em uma etapa realizada a 300 °C, 20 MPa e relação óleo/etanol em massa de 1:2: (---) Limite superior de controle, (----) Limite inferior de controle, (- -) linha central e (▲) rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG).

3.4. Cinética da reação

A Figura 3 demonstra os dados cinéticos obtidos em diferentes temperaturas, mantendo uma pressão fixa (20 MPa) e relação óleo para etanol em massa (1:2), considerando as condições ótimas obtidas da Equação (3). Nesta figura pode ser visualizado o rendimento e a decomposição dos ésteres em função do tempo de residência.

A análise dos resultados apresentados na Figura 3a indica que a temperatura influencia a taxa inicial de reação e que altos rendimentos são obtidos, 67,5 e 77,2%, aos 10 min de reação nas temperaturas de 300 e 325 °C, respectivamente. Este comportamento é comumente observado para obtenção de ésteres com álcool sob condições pressurizadas. Por exemplo, Warabi et al. [59], Rathore e Madras [60] e Farobie e Matsumura [61] referem ~90, ~65 e ~82% em ésteres para a reação de óleo de colza, de palma e de canola, respectivamente, a 300 °C, 20 MPa e 10 min de tempo de residência.

O rendimento de ésteres aumenta com o uso de tempos de residência mais longos para as temperaturas de 250 e 275 °C. A 300 °C a formação de ésteres é favorecida até 30 min de reação, quando o equilíbrio da reação é atingido. Pode-se notar também que, com o aumento do tempo de exposição dos reagentes em 325 °C, o rendimento de EEAG começa a diminuir. Nesta temperatura foi obtido 77,2% a 10 min e 78,3% a 45 min.

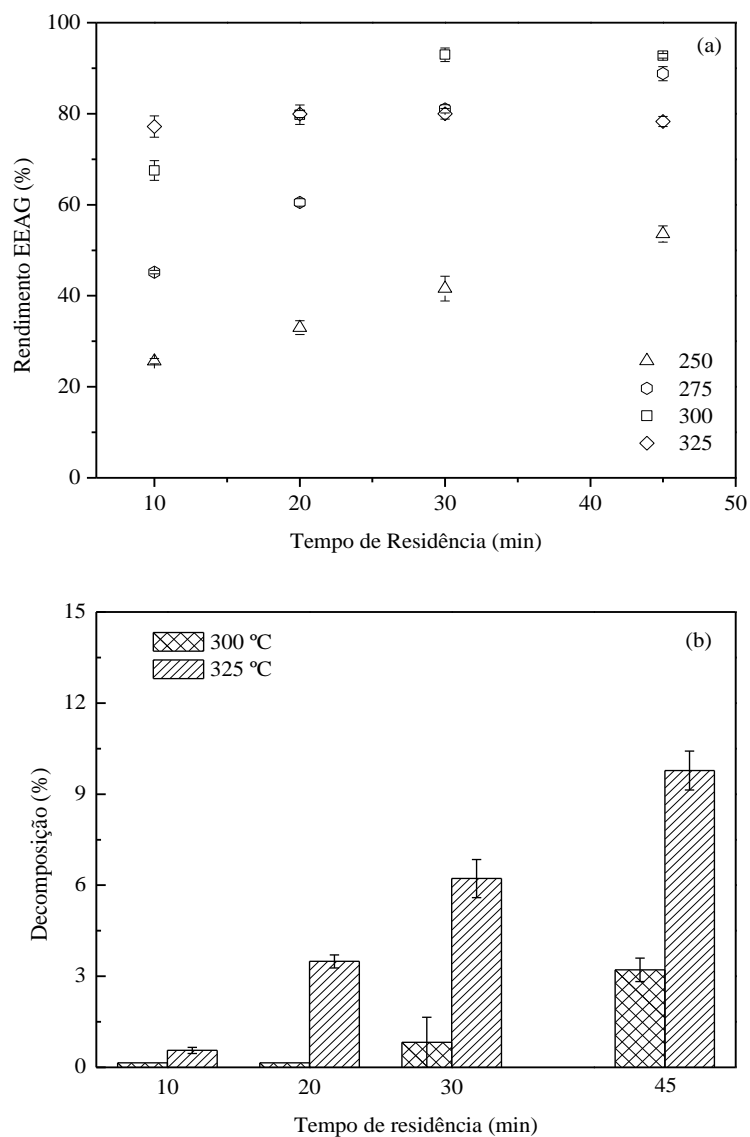


Figura 3 Os dados cinéticos para a reação de um passo: (a) rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) e (b) decomposição dos ácidos graxos.

A análise de estudos anteriores para obter ésteres usando etanol em condições pressurizadas [25,49,62,63] indica que a partir da temperatura crítica do etanol (~241 °C) o aumento da temperatura leva a um acréscimo acentuado no rendimento de ésteres, mas a temperaturas acima de 300 °C, e em tempos de reação longos, observa-se uma diminuição na formação de ésteres. Desta forma, a temperatura tem dois efeitos opostos: pode

aumentar a taxa de reação, mas ao mesmo tempo pode favorecer a ocorrência de decomposição de ácidos graxos.

A Figura 3b mostra os dados de decomposição para reações conduzidas a 300 e 325 °C. Pode-se observar nesta figura que baixa decomposição, ~3%, é obtida para o uso de 300 °C e 45 min de reação. No entanto, a 325 °C e 20 min de reação, observa-se 3% de decomposição, que aumenta para ~10% aos 45 min. Vieitez et al. [64] avaliaram a decomposição térmica na transesterificação do óleo de soja e verificaram que para a preservação da integridade da cadeia de ácidos graxos, a reação não deve ser realizada em temperaturas > 300 °C devido ao aumento da taxa de decomposição. Silva et al. [49] e Abdala et al. [25] relatam níveis de decomposição de ~6 e ~18% para reações com etanol pressurizado a 325 °C. Além disso, Silva et al. [65] realizaram análise termogravimétrica do biodiesel de soja e verificaram que a degradação térmica inicia-se a ~300 °C.

3.5. Reação em duas etapas

Para verificar a influência da água, etanol e glicerol no equilíbrio da reação, a reação foi realizada em duas etapas, a partir da condição de reação em um passo, que proporcionou rendimento máximo (~93%) e baixa decomposição (~3%): 300 °C, 20 MPa, proporção de lipídios RCG para etanol de 1:2 e 30 min de tempo de permanência. Nessa condição, o equilíbrio termodinâmico da reação deve ter sido alcançado, uma vez que um aumento no tempo de residência a partir de 30 min não alterou o rendimento.

A Figura 4 mostra os dados obtidos para a reação de dois passos realizada nos tempos de residência de 10, 20 e 30 min. Pode ser visto na Figura 4 que o rendimento aumenta para 96,1% em 10 min; no entanto, em 20 e 30 min há uma diminuição para 92,5 e 91,7%, respectivamente. Com o aumento do tempo de permanência no segundo estágio, ocorre maior decomposição, atingindo 3,7, 5,4 e 7,5% aos 10, 20 e 30 min, respectivamente. Tais dados são consistentes com a diminuição observada na produção de ésteres.

Com isso, a partir das condições experimentais avaliadas, pode-se observar que um rendimento de éster de ~96% foi obtido com 40 min de tempo de residência a 300 °C, 20 MPa e aplicando uma razão entre massa de lipídios e RCG de 1:2. Considerando a conversibilidade dos lipídios de RCG, o rendimento obtido fornece ~72% de ésteres no produto final e, conforme apresentado por Visioli et al. [30], a fim de obter a purificação dos ésteres da mistura do produto, métodos de separação podem ser aplicados, tais como separação por membranas, absorção ou extração líquido-líquido.

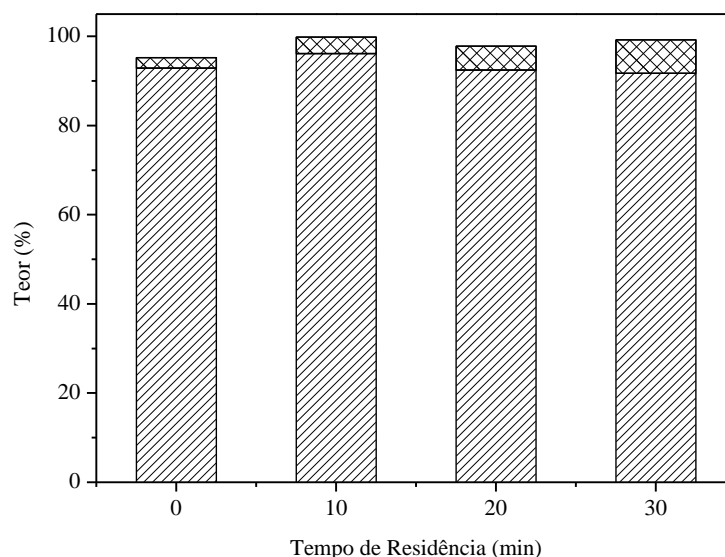


Figura 4 Dados cinéticos para a reação em duas etapas: rendimento dos ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) decomposição dos ácidos graxos.

A Tabela 5 mostra a comparação do rendimento máximo obtido no presente estudo com aqueles relatados recentemente para a síntese contínua de ésteres usando álcool em condições pressurizadas, bem como as condições experimentais relatadas pelos autores.

Tabela 5 Dados recentes para a síntese contínua de ésteres usando um álcool em condições pressurizadas

Álcool	Condições experimentais	Rendimento em ésteres (%)	Referência
Etanol	300 °C, 20 MPa, 40 min e 1:2 (razão mássica óleo/álcool)	~96%	Este trabalho
Etanol	300 °C, 30 MPa, 70 min e 1:1,5 (razão mássica de óleo/álcool)	80,1	Ngamprasertsith et al. [50]
Etanol	300 °C, 20 MPa, 52 min, 1:1 (razão mássica de óleo/álcool) e 10% de água ^a	~90	Silva et al. [49]
Etanol	350 °C, 20 Mpa, 30 min e 1:2 (razão mássica de óleo/álcool)	93,7	Farobie et al. [66]
Etanol	350 °C, 20 Mpa, 30 min e 1:2 (razão mássica de óleo/álcool)	~90	Farobie e Matsumura [54]
Etanol	340 °C, 17 MPa, 35 min, 1:1.65 (razão mássica de óleo/álcool) e 7,5% de água de ^a	87,8	Nan et al. [18]
Metanol	400 °C, 15 Mpa, 18 min e 1:0,4 (razão mássica de óleo/álcool)	~90	Sakdasri et al. [63]
Etanol	380 °C, 30 MPa, 30 min e 1:0,9 (razão mássica de óleo/álcool)	94,4	Mazanov et al. [67]
Metanol	300 °C, 18 MPa, 150 min e 1:1,4 (razão mássica óleo/álcool)	80,1	Zhou et al. [68]

^aAdição de água ao etanol.

A análise da Tabela 5 mostra que o rendimento obtido neste estudo é semelhante aos reportados por Farobie et al. [66], Farobie e Matsumura [54], Nan et al. [18], Sakdasri et al. [63] e Mazanov et al. [67]; no entanto, foi alcançado sob condições de temperatura mais amenas, uma vez que esses autores relatam o uso de temperaturas na faixa de 340 a 400 °C. Ngamprasertsith et al. [50], Silva et al. [49] e Zhou et al. [68] relataram rendimentos mais baixos e ainda obtiveram em tempos de residência mais longos.

4. Conclusões

Neste trabalho, foi relatada a obtenção de lipídeos de RCG e seu uso na produção de ésteres em condições pressurizadas. Na faixa experimental investigada, a quantidade de etanol no meio reacional foi a variável mais significativa no rendimento de EEAG. O uso de alta pressão e temperatura favoreceu a obtenção de ésteres a partir de lipídeos de RCG. A condução da reação de um passo a 300 °C, 20 MPa, relação óleo/etanol em massa de 1:2 e 30 min proporcionou o rendimento máximo de EEAG (~93%). O uso de temperaturas > 300 °C não é viável devido ao aumento significativo da decomposição dos ácidos graxos e subsequente diminuição no rendimento de ésteres. A reação em duas etapas aumentou o rendimento para ~96% nos minutos iniciais de reação e, em seguida, uma diminuição no rendimento foi observada. A condução do presente estudo demonstrou que os lipídios obtidos a partir do RCG podem ser efetivamente transformados em biodiesel com etanol pressurizado, com alto rendimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pela infraestrutura.

Referências

- [1] M.A. Wakil, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, A.E. Atabani, I.M.R. Fattah, Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend, *Energ. Convers. Manage.* 94 (2015) 51-67.
- [2] M. Takase, T. Zhao, M. Zhang, Y. Chen, H. Liu, L. Yang, X. Wu, An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43 (2015) 495-520.

- [3] Z. Yaakob, M. Mohammada, M. Alherbawi, Z. Alam, K. Sopian, Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 18 (2013) 184-193.
- [4] I.A.F. Husain, M.F. Alkhatib, M.S. Jammi, M.E.S. Mirghani, Z.B. Zainudin, A. Hoda, Problems, control, and treatment of fat, oil, and grease (FOG): A review, *J. Oleo Sci.* 63 (2014) 747-752.
- [5] H.S. Almeida, O.A. Corrêa, J.G. Eid, H.J. Ribeiro, D.A.R. Castro, M.C. Pereira, L.M. Pereira, A.A. Mâncio, M.C. Santos, J.A.S. Souza, L.E.P. Borges, M.N. Mendonça, N.T. Machado, Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 118 (2016) 20-33.
- [6] Q. Tu, B.E. McDonnell, Monte Carlo analysis of life cycle energy consumption and greenhouse gas (GHG) emission for biodiesel production from trap grease, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 2674-2683.
- [7] H.S. Almeida, O.A. Corrêa, C.C. Ferreira, H.J. Ribeiro, D.A.R. Castro, M.S. Pereira, A.A. Mâncio, M.C. Santos, S.A.P. Mota, J.A.S. Souza, L.E.P. Borges, Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fat, oils, and grease (FOG) from grease traps, *J. Energy Inst.* 90 (2017) 337-354.
- [8] S. Karnasuta, V. Punsuvon, C. Chiemchaisri, K. Chunkao, Optimization of Biodiesel Production from Trap Grease via Two-Step Catalyzed Process, *Asian J. Energy Environ.* 8 (2007) 145-168.
- [9] I.A. Resitoglu, A. Keskin, M. Gürü, The Optimization of the Esterification Reaction in Biodiesel Production from Trap Grease, *Energ. Source. Part A* 34 (2012) 1238-1248.
- [10] C. Bi, M. Min, Y. Nie, Q. Xie, Q. Lu, X. Deng, E. Anderson, D. Li, P. Chen, R. Ruan, Process development for scum to biodiesel conversion, *Bioresource Technol.* 185 (2015) 185-193.
- [11] Z. Wang, J. Lee, J. Park, C. Wu, Z. Yuan, Optimization of biodiesel production from trap grease via acid catalysis, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 670- 674.
- [12] P. Hasuntree, V. Toomthong, S. Yoschoch, U Thawornchaisit. The potential of restaurant trap grease as biodiesel feedstock, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 33 (2011) 525-530.
- [13] P.S.R. Fernandes, L.E.P. Borges, C.E.G. Carvalho, R.O.M.A. Souza, Microwave Assisted Biodiesel Production from Trap Grease, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 1730-1736.
- [14] P. Lu, Z. Yuan, L. Li, Z. Wang, W. Luo, Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors, *Renew. Energ.* 35 (2010) 283-287.
- [15] J. Park, J. Lee, Z. Wang, D. Kim, Production and characterization of biodiesel from trap grease. *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 1791-1795.
- [16] M. J. Montefrio, T. Xinwen, J.P. Obbard, Recovery and pre-treatment of fats, oil and

- grease from grease interceptors for biodiesel production, *Appl. Energ.* 87 (2010) 3155-3161.
- [17] D.L. Manuale, G.C. Torres, C.R. Vera, J.C. Yori, Study of an energy-integrated biodiesel production process using supercritical methanol and a low-cost feedstock, *Fuel Process. Technol.* 140 (2015) 252-261.
- [18] Y. Nan, J. Liu, R. Lin, L.L. Tavlarides, Production of biodiesel from microalgae oil (*Chlorella protothecoides*) by non-catalytic transesterification in supercritical methanol and ethanol: Process optimization, *J. Supercrit. Fluid.* 97 (2015) 174-182.
- [19] F.J. Palacios-Nereo, P. Olivares-Carrillo, A.P.I. Ríos, J. Quesada-Medina, High-yield non-catalytic supercritical transesterification of soybean oil to biodiesel induced by gradual heating in a batch reactor. *J. Supercrit. Fluid.* 111 (2016) 135-142.
- [20] C. Silva, J.V. Oliveira, Biodiesel Production Through Non-Catalytic Supercritical Transesterification: Current State and Perspectives, *Braz. J. Chem. Eng.* 31 (2014) 271-285.
- [21] N. Lamba, J.M. Modak, G. Madras, Fatty acid methyl esters synthesis from non-edible vegetable oils using supercritical methanol and methyl tert-butyl ether, *Energ. Convers. Manage.* 138 (2017) 77-83.
- [22] D. T. Tran, J. S. Chang, D. J. Lee, Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes, *Appl. Energ.* 185 (2017) 376-409.
- [23] P. Hegel, A. Andreatta, S. Pereda, S. Bottini, E.A. Brignole, High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents, *Fluid Phase Equilib.* 266 (2008) 31-37.
- [24] K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *J. Supercrit. Fluid.* 53 (2010) 88-91.
- [25] A.C.A. Abdala, T.A.S. Colonelli, C.P. Trentini, J.V. Oliveira, L. Cardozo-Filho, E.A. Silva, C. Silva, Effect of Additives in the Reaction Medium on Noncatalytic Ester Production from Used Frying Oil with Supercritical Ethanol, *Energ. Fuels* 28 (2014) 3122-3128.
- [26] American Oil Chemists Society – AOCS, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ce 2-66), fourth ed. Champaign, USA, 1990.
- [27] O.O. Santos Júnior, P.F. Montanher, E.G. Bonafé, I.N. Prado, S.A. Maruyama, M. Matsushita, J.V. Visentainer, A Simple, Fast and Efficient Method for Transesterification of Fatty Acids in Foods Assisted by Ultrasound Energy, *J. Brazil. Chem. Soc.* 25 (2014) 1712-1719.
- [28] G.M. Rodrigues, L. Cardozo-Filho, C. Silva, Pressurized Liquid Extraction of Oil from

- Soybean Seeds, *Can. J. Chem. Eng.* 95 (2017) 2382-2389.
- [29] S.L. Gonzalez, M.M. Sychoski, H.J. Navarro-Díaz, N. Callejas, M. Saibene, I. Vieitez, I. Jachmanián, C. Silva, H. Hense, J.V. Oliveira, Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol, *Energ. Fuels* 27 (2013) 5253–5259.
- [30] L.J. Visioli, F. Castilhos, L. Cardozo-Filho, B.T.F. Mello, C. Silva, Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 326-331.
- [31] B.T.F. Mello, J.E. Gonçalves, G.M. Rodrigues, L. Cardozo-Filho, C. Silva, Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) underpressurized conditions. *Ind. Crop. Prod.* 97 (2017) 110-119.
- [32] I. Vieitez, C. Silva, I. Alckmin, G.R. Borges, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanián, Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol, *Energ. Fuel.* 23 (2009) 558-563.
- [33] M. Kim, C. Dimaggio, S. Yan, H. Wang, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, Performance of heterogeneous ZrO₂ supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal, *Bioresource Technol.* 102 (2011) 2380-2386.
- [34] E. Sari, C. DiMaggio, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.M. Ng, Catalytic Conversion of Brown Grease to Green Diesel via Decarboxylation over Activated Carbon Supported Palladium Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 11527–11536.
- [35] S.M. Ghoreishi, P. Moein, Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluid.* 76 (2013) 24-31.
- [36] Q. Xu, Q. Li, J. Yin, D. Guo, B. Qiao, Continuous production of biodiesel from soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions, *Fuel Process. Technol.* 144 (2016) 37-41.
- [37] C. Silva, F. Castilhos, J.V. Oliveira, L. Cardozo-Filho, Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1274-1281.
- [38] C. Silva, A.P. Lima, F. Castilhos, L. Cardozo-Filho, J.V. Oliveira, Non-catalytic production of fatty acid ethyl esters from soybean oil with supercritical ethanol in a two-step process using a microtube reactor, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 526 - 532.
- [39] P. Olivares-Carrillo, J. Quesada-Medina, Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel, *J. Supercrit. Fluid.* 72 (2012) 52– 58.
- [40] J. Liu, Y. Shen, Y. Nan, L.L. Tavlarides, Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property, *Fuel* 178 (2016) 23-36.

- [41] C. Silva, T.A. Weschenfelder, S. Rovani, F.C. Corazza, M.L. Corazza, C. Dariva, J.V. Oliveira, Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5304-5309.
- [42] H. He, W. Tao, S. Zhu, Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel* 86 (2007) 442-447.
- [43] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energ. Convers. Manage.* 50 (2009) 14-34.
- [44] B. Qiao, D. Zhou, G. Li, J. Yin, S. Xue, J. Liu, Process enhancement of supercritical methanol biodiesel production by packing beds, *Bioresource Technol.* 228 (2017) 298-304.
- [45] O. Farobie, Z.Y.M. Leow, T. Samanmulya, Y. Matsumura, In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical 1-butanol, *Energ. Convers. Manage.* 132 (2017) 410-417.
- [46] H.M. Shirazi, J. Karimi-Sabet, C. Ghotbi, Biodiesel production from *Spirulina* microalgae feedstock using direct transesterification near supercritical methanol condition, *Bioresource Technol.* 239 (2017) 378-386.
- [47] D. Zeng, R. Li, T. Jin, T. Fang, Calculating the Thermodynamic Characteristics and Chemical Equilibrium of the Stepwise Transesterification of Triolein Using Supercritical Lower Alcohols, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 7209-7216.
- [48] G. Srivastava, A.K. Paul, V.V. Goud, Optimization of non-catalytic transesterification of microalgae oil to biodiesel under supercritical methanol condition, *Energ. Convers. Manage.* 156 (2018) 269-278.
- [49] C. Silva, T.A.S. Colonelli, E.A. Silva, V.F. Cabral, J.V. Oliveira, L. Cardozo-Filho, Continuous Catalyst-Free Production of Esters from *Jatropha Curcas* L. Oil under Supercritical Ethanol, *Braz. J. Chem. Eng.* 31 (2014) 727-735.
- [50] S. Ngamprasertsith, C. Laetoheem, R. Sawangkeaw, Continuous Production of Biodiesel in Supercritical Ethanol: a Comparative Study between Refined and Used Palm Olein Oils as Feedstocks, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 1746-1753.
- [51] O. Farobie, Y. Matsumura, State of the art of biodiesel production under supercritical conditions, *Prog. Energy Combust. Sci* 63(2017)173-203
- [52] A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, E. A. Brignole, Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7666-7670.
- [53] C.M. Trentin, A.P. Lima, I.P. Alkimim, C. Silva, F. Castilhos, M.A. Mazutti, J.V. Oliveira, Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 952-958.
- [54] O. Farobie, Y. Matsumura, A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions,

- Bioresource Technol. 191 (2015) 306-311.
- [55] C. Silva, S.B. Andrade, V.A.S. Garcia, V.F. Cabral, J.V. Oliveira, L. Cardozo-Filho, Intensification of Ethyl Esters Synthesis Using a Packed-Bed Tubular Reactor at Supercritical Conditions, *Int. J. Sci. Eng. Innov. Res.* 9 (2015) 925-930.
- [56] J. Liu, Y. Nan, L.L. Tavlarides, Continuous production of ethanol-based biodiesel under subcritical conditions employing trace amount of homogeneous catalysts. *Fuel* 193 (2017) 187-196.
- [57] N. García-Martínez, P. Andreo-Martínez, J. Quesada-Medina, A.P. Ríos, A. Chica, R. Beneito-Ruiz, J. Carratalá-Abril, Optimization of non-catalytic transesterification of tobacco (*Nicotiana tabacum*) seed oil using supercritical methanol to biodiesel production, *Energ. Convers. Manage.* 131 (2017) 99-108.
- [58] D.C. Montgomery, G.C. Runger, *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 4 edição, LTC, 2009.
- [59] Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka, Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Technol.* 91 (2004) 283-287.
- [60] V. Rathore, G. Madras, Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide, *Fuel* 86 (2007) 2650-2659.
- [61] O. Farobie, Y. Matsumura, Biodiesel production in supercritical methanol using a novel spiral Reactor, *Procedia Environ. Sci.* 28 (2015) 204-213.
- [62] A. Velez, G. Soto, P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol, *Fuel* 97 (2012) 703-709.
- [63] W. Sakdasri, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith, Continuous production of biofuel from refined and used palm olein oil with supercritical methanol at a low molar ratio, *Energ. Convers. Manage.* 103 (2015) 934-942.
- [64] I. Vieitez, C. Silva, I. Alckmin, F. Castilhos, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanián, Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol, *J. Supercrit. Fluid.* 56 (2011) 265-270.
- [65] W.C. Silva, M.P.P. Castro, V.H. Perez, F.A. Machado, L. Mota, M.S. Stel, Thermal degradation of ethanolic biodiesel: Physicochemical and thermal properties evaluation, *Energ.* 114 (2016) 1093-1099.
- [66] O. Farobie, K. Sasanami, Y. Matsumura, A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol, *Appl. Energ.* 147 (2015) 20-29.
- [67] S.V. Mazanova, A.R. Gabitova, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, S. Labidi, M.B. Amarb, J. Passarello, A. Kanaev, F. Volle, B.L. Neindre, Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol, *J. Supercrit. Fluid.* 118 (2016) 107-118
- [68] D. Zhou, L. Qi, B. Qiao, Q. Xu, J. Yin, Continuous production of biodiesel from

soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions: original research article, *J. Supercrit. Fluid.* 120 (2017) 395-402.

ARTIGO 2: PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE LIPÍDIOS RESIDUAIS DE CAIXA DE GORDURA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS: EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL²

RESUMO

A transesterificação da fração lipídica do resíduo da caixa de gordura (RCG) em meio livre de catalisador em condições supercríticas foi estudada, com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes concentrações de água (em etanol) sobre a produção de ésteres etílicos. Para tanto, as reações foram conduzidas em um reator contínuo a diferentes temperaturas (275, 300 e 325 °C) e tempos de residência (10, 20 e 30 minutos), utilizando etanol com concentrações de água variando de 2,5 a 10% em peso. Os resultados obtidos indicam que a adição de até 2,5% de água (em etanol) favoreceu a formação de ésteres em baixos tempos de residência (10 min); no entanto, em maiores tempos de residência e também com a utilização de 5% de água, o rendimento não é afetado. A utilização de maiores teores de água (7,5 e 10%) reduziram o rendimento em ésteres. Foi constatado que a elevação da temperatura para 325 °C e o aumento do tempo de residência resultaram no aumento da degradação térmica, sendo esta degradação mais proeminente para o linoleato de etila. O maior rendimento em éster (92,6%) foi obtido a 300 °C e 30 min para a reação utilizando etanol com 2,5% de água; nesta condição foi verificada a presença de ~5,5% de compostos não reagidos (monoglicérido, diglicérido e triglicérido).

Palavras-chave: resíduos de caixa de gordura, processo contínuo, água, ésteres etílicos de ácidos graxos.

² Adaptado de: Trentini, C. P., Postauê, N., Cardozo-Filho, L., Reis, R. R., Sampaio, S. C., Silva, C. Production of esters from grease trap waste lipids under supercritical conditions: Effect of water addition on ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 147, p. 9-16, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.008>

1. Introdução

Os resíduos de caixa de gordura (RCG) demonstram ser uma matéria-prima em potencial para a produção de biodiesel, já que possuem um alto conteúdo de lipídio que gera em torno de ~10-51% [1–3]. Os RCG podem ser coletados principalmente de interceptores instalados no sistema de esgoto de restaurantes e de fábricas de processamento de alimentos [4–6]. Estes dispositivos geralmente recuperam o material lipídico pela passagem de fluxo não mecânico de resíduos aquosos, que são retidos, permitindo a separação dos lipídios da água, sendo que a maioria dos sólidos decanta no fundo e a água é descartada para o sistema de esgoto sanitário [7,8].

Estudos reportam que a fração lipídica de RCG coletada em restaurantes é composta principalmente pelos ácidos graxos oléico, linoleico e palmítico, os quais representam em torno de 80% da composição [3,9–12] e podem apresentar de 11,54 a 65,15% de ácidos graxos livres (AGL) [4,5,9,12]. A grande variação no teor de AGL pode estar relacionada aos diferentes tipos de processos realizados na cozinha, ao tempo de coleta do material, bem como a presença de produtos como detergentes, que aumentam a hidrólise dos triglicerídeos com a produção de AGL [7].

Devido ao alto teor de AGL nos lipídios do RCG, a utilização do processo não catalítico conduzido em temperaturas e pressões acima do ponto crítico do álcool pode ser realizada. Nestas condições, as propriedades do fluido são intermediárias entre um líquido e um gás; logo, a taxa da transferência de massa melhora devido à viscosidade relativamente baixa, alta difusividade e baixa tensão superficial [13,14], com a obtenção de elevadas taxas de reação [15,16]. O método supercrítico não necessita do uso de catalisador, uma vez que a utilização de alta pressão e temperatura tende a diminuir a constante dielétrica do álcool e a aumentar a sua densidade, promovendo uma maior miscibilidade entre o álcool e o óleo [16–18], sendo necessário um tempo de reação relativamente baixo para obter um rendimento em ésteres elevado [19].

A metodologia já foi aplicada a uma ampla variedade de matérias-primas, podendo ser constatada sua eficiência na utilização de óleos com acidez entre 10,1 a 70,26% [12,20–24], uma vez que permite simultaneamente a transesterificação e a hidrólise dos triglicerídeos e a esterificação dos AGL, podendo, assim, ser utilizadas matérias-primas de baixo custo, como os lipídios de RCG, já que um fator determinante do custo de produção de biodiesel é a matéria-prima, que pode chegar a valores acima de 70% do custo total de produção [25,26].

Outro aspecto que pode ser verificado no método supercrítico é sua tolerância à presença de água nos substratos, o que é de suma importância a fim de viabilizar a utilização de etanol hidratado na reação, sem comprometer o rendimento. A presença de

água na mistura reacional demonstra um efeito favorável na produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG), devido ao seu possível papel catalítico no processo de transesterificação [27]. Segundo Nan et al. [28], a adição de água reduz a razão molar de álcool para o óleo necessário para alcançar um alto rendimento, já que parte dos triglicerídeos reage com água, assim como a utilização de etanol hidratado pode apresentar desempenho satisfatório, sendo que este material apresenta menor custo que o etanol anidro [27,29–31]. Uma vez que na presença de água, além da transesterificação direta, ocorre um mecanismo de reação secundário mais rápido, a hidrólise dos triglicerídeos, produzindo AGL e glicerol, seguida por uma rápida esterificação dos AGL para ésteres e água. Deste modo, o rendimento não é afetado. Com a presença de água, a produção de ésteres aumenta de forma constante à medida que as reações simultâneas de transesterificação, hidrólise e esterificação ocorrem nas condições em que o álcool encontra-se em estado sub- ou supercrítico [24,32][javascript:void\(0\);](#).

Em relação aos efeitos observados para a presença da água no meio reacional para produção de ésteres em condições pressurizadas, pode-se destacar trabalhos que indicam que as adições de 5% [33–36] e 10% [20,27,29] de água em álcool favoreceram a obtenção de maiores rendimentos em ésteres. Além disso, alguns trabalhos também relatam que a presença de até 20% de água [24,32] não afeta a reação.

A transesterificação do RCG utilizando etanol em condições pressurizadas e sem o uso do catalisador foi investigada brevemente por Trentini et al. [12]; no entanto, o efeito da adição de água no rendimento da reação não foi investigado pelos autores. Neste contexto, o presente trabalho tem como objeto avaliar a obtenção de ésteres etílicos a partir da fração lipídica obtida do resíduo de caixa de gordura (RCG), avaliando a influência de diferentes concentrações de água (no etanol) no rendimento em ésteres. Para este fim, as reações foram conduzidas sem o uso de catalisador em um reator operado em modo contínuo, em condições operacionais em que o álcool encontrava-se em condições supercríticas.

2. Material e Métodos

2.1 Materiais

Para a condução das reações foi utilizado: etanol (Panreac 99,6%) e lipídios obtidos de resíduos de caixa de gordura, cuja composição química foi relatada brevemente por Trentini et al. [12] e mostrada na Tabela 1. Para as análises foram utilizadas: heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich, 99%), monoleína (Sigma-Aldrich, ≥ 98%), 1,3-dioleína (Sigma-Aldrich, ≥ 95%), trioleato de glicerol (Sigma-Aldrich, ≥ 98,5%), derivatizante N-metil-N-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA, Sigma-Aldrich, ≥98,5) e heptano (Anidrol).

Tabela 1 Caracterização química dos lipídios de resíduo de caixa de gordura (RCG)

Propriedades	Teor
AGL (%)	11,54 ± 0,02
Água (%)	0,1 ± 0,04
Convertibilidade (%)	75,13 ± 1,97
Composição ácido graxo (mg por 100g de lipídios de RCG)	
Mirístico (C14:0)	0,61 ± 0,01
Palmítico (C16:0)	16,20 ± 0,15
Palmitoléico (C16:1n-7)	1,27 ± 0,01
Esteárico (C18:0)	6,99 ± 0,01
Oleico (C18:1)	36,35 ± 0,37
Linoleico (C18:2)	35,44 ± 0,52
Linolênico (C18:3)	0,32 ± 0,01
Araquídico (C20:0)	2,52 ± 0,01
Behênico (C22:0)	0,29 ± 0,01
Não identificado	1,29 ± 0,08

2.2. Procedimentos experimentais

As reações foram conduzidas utilizando aparato experimental já utilizado nos estudos reportados por Abdala et al. [35], Silva et al. [20], Visioli et al. [22], Colonelli et al. [21], Mello et al., [37] e Trentini et al. [12]. No aparato experimental, o bombeamento dos reagentes é realizado por bomba líquida de alta pressão, sendo que a taxa de fluxo dos reagentes (mL min^{-1}) foi ajustada na bomba para os tempos de residência de 10, 20 e 30 minutos, que foram calculados dividindo o volume vazio do reator (mL) pelo fluxo fixado na bomba. A temperatura do forno para aquecimento do reator foi monitorada a 275, 300 e 325 °C por termopares, acoplados na entrada, meio e saída da zona reacional. A pressão de 20 MPa do sistema foi controlada por uma válvula back-pressure e monitorada por um indicador de pressão. Antes de realizar a amostragem, as amostras passaram por um sistema de resfriamento. Para assegurar que as amostras coletadas alcançaram a condição de estado estacionário no reator, o tempo de residência foi contabilizado após a mistura reacional percorrer o sistema por pelo menos duas vezes o valor do tempo de residência em cada condição experimental.

O etanol que não reagiu das amostras coletadas foi removido e posteriormente adicionou-se água para remoção do glicerol gerado e *n*-hexano para auxiliar na separação das fases. Esta amostra foi levada à centrífuga (3500 rpm) por 15 minutos e o sobrenadante foi transferido para frasco de amostragem, com posterior remoção do *n*-hexano.

Para avaliar o efeito da presença de água (na mistura reacional) na obtenção de ésteres dos lipídios de RCG, foram adotados valores fixos de pressão e razão mássica lipídios do RCG para etanol em 20 MPa e 1:2, respectivamente, com base nos resultados obtidos por Trentini et al. [12]. A água foi adicionada na mistura RCG lipídios/etanol nas

proporções de 2,5, 5, 7,5 e 10% (em relação à massa de etanol) em três temperaturas (275, 300 e 325 °C). Os dados reacionais foram submetidos à ANOVA utilizando o Excel 2010 e foi realizado o teste de Tukey (com intervalo de confiança de 95%) para avaliar diferenças entre os resultados.

2.3. Métodos Analíticos

Para análise dos ésteres etílicos de ácidos graxos, 150 mg de amostra foram diluídas em heptano na concentração de 30 mg mL⁻¹ e, em seguida, a solução foi diluída para a concentração de 2,1 mg mL⁻¹ para injeção em cromatografo a gás (Shimadzu, GC-2010 Plus), nas condições de análise cromatográfica especificadas em Trentini et al. [12]. Para quantificação do teor de ésteres nas amostras, obteve-se uma curva de calibração do padrão heptadecanoato de metila diluído em heptano, com concentrações variando de 0,16 a 2,14 mg mL⁻¹, a qual apresentou coeficiente de determinação (R²) de 0,999.

Os ésteres individuais foram quantificados em relação à área do éster de ácido graxo de interesse identificado no cromatograma, e para quantificação dos ésteres totais foi utilizada a somatória da área dos ésteres de ácido graxos, considerando para ambos a equação obtida na curva de calibração. Desta forma, o teor de ésteres foi determinado pela Equação (1):

$$\text{Teor de ésteres (\%)} = \left(\frac{C_a}{C_b} \right) \times 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

Sendo que Ca é a concentração de éster ou ésteres totais conforme a curva de calibração (mg mL⁻¹), e Cd é a concentração da amostra diluída (mg L⁻¹).

O rendimento dos ésteres etílicos de ácido graxo foi determinado de acordo com a Equação (2), baseado na convertibilidade dos lipídios de RCG (Tabela 1):

$$\text{Rendimento em ésteres (\%)} = \left(\frac{\text{Teor de ésteres}}{\text{Convertibilidade}} \right) \times 100 \quad \text{Eq.(2)}$$

Para a quantificação de mono, -di e triglicerídeos, 100 mg de amostra foi derivatizada com MSTFA (15 minutos a temperatura ambiente) e diluída em 5 mL de heptano, uma alíquota de 150 µL foi transferida pra um vial com 850 µL de heptano. As amostras preparadas foram injetadas (2µL) em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-2010 Plus) equipado com capillary column Zebron ZB-5HT (10 m × 0.32 mm × 0.10 m), detector de ionização de chama e injetor de coluna. Utilizou-se o seguinte gradiente de temperatura do forno: inicialmente a coluna foi mantida a 50 °C durante 1 minuto, depois aqueceu até 180 °C a uma taxa de 15 °C min⁻¹, em seguida a 230 °C a uma taxa de 7 °C m⁻¹ e a 380 °C a 10 °C min⁻¹, permanecendo a esta temperatura durante 5 min. A temperatura

do detector foi de 380 °C e a programação do aquecimento do injetor foi: temperatura inicial de 60 °C por 1 min e após aquecimento até 380 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ restante 10 min a esta temperatura. A identificação dos compostos foi realizada pela injeção de padrões cromatográficos de trioléina, dioleína e monoleína, que também foram utilizados para construir a curva de calibração utilizada na quantificação dos compostos nas amostras.

Para quantificação dos compostos, uma curva de calibração com os padrões foi construída, com concentrações entre 0,06 a 3,05 mg mL⁻¹ para triglicerídeos, 0,025 a 2,5 mg mL⁻¹ para diglicerídeos e 0,025 a 2 mg mL⁻¹ para monoglicerídeos, ambas curvas apresentaram coeficiente de determinação (R²) >0,99.

3. Resultados e Discussão

3.1 Efeito da concentração de água (em etanol) e temperatura no rendimento de EEAG

A Figura 1 mostra os resultados do rendimento de EEAG obtidos nas temperaturas de 275, 300 e 325 °C com variação da adição de água (em etanol) de 2,5 a 10% em diferentes tempos de residência. Para comparação, os dados sem adição de água, obtidos por Trentini et al. [12] também são mostrados nesta figura.

A partir dos dados apresentados na Figura 1 pode-se verificar, nas três temperaturas avaliadas, que o rendimento em ésteres aumentou com a concentração de 2,5% de água e nos menores tempos de residência (10 e 20 min). Com isso, foi possível aumentar o rendimento de 45,19% para 54,66% a 275 °C e de 77,18% para 84,84% a 325 °C em 10 min de reação.

A presença de água na mistura reacional reduz a razão molar de álcool para lipídeos, já que parte dos triglicerídeos reage com água [36]. Portanto, além da transesterificação, na presença da água ocorre a reação de hidrólise, seguida pela esterificação produzindo EEAG. Deste modo, o rendimento aumenta de forma constante à medida que as reações simultâneas ocorrem no estado supercrítico [24,32]. Isso também permite que o processo opere em temperaturas menores, minimizando a degradação dos produtos, além da água em condições subcríticas agir como um catalisador ácido-base devido à melhor dissociação da molécula de água em íon hidroxônio (H₃O⁺) e íon hidróxido (OH⁻) [38,39].

A adição de 5% nos tempos avaliados apresentou pouca ou nenhuma influência na formação dos ésteres etílicos do RCG. Outros autores obtiveram resultado similar para a transesterificação supercrítica com etanol [20,21].

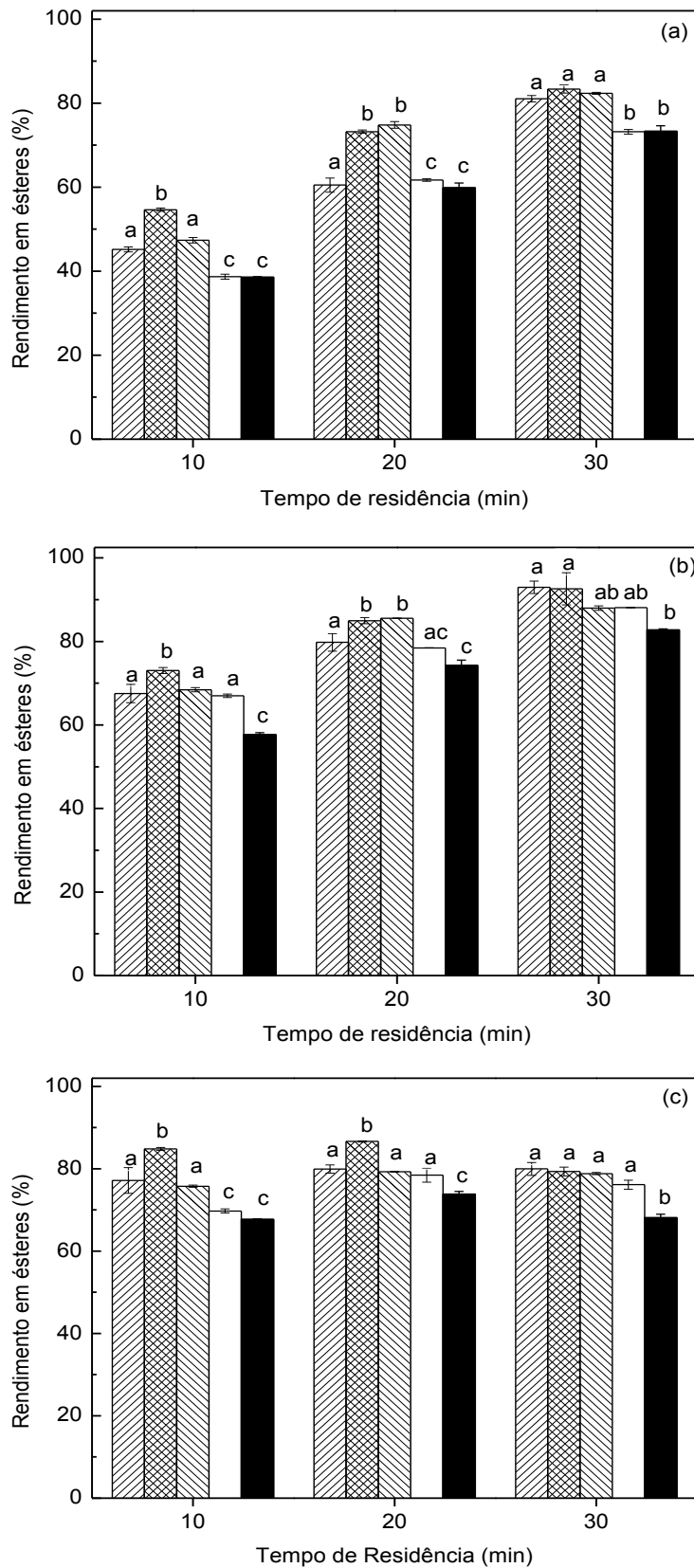


Figura 1 Efeito da concentração de água (▨0%, ▩2,5%, ▧5%, □7,5% e ■10%) em etanol no rendimento em ésteres etílicos de ácidos graxos para as temperaturas de (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C. Médias seguidas com a mesma letra, em cada tempo de residência não indicam diferença significativa ($p > 0,05$).

Na maior parte dos experimentos, quando 7,5 e 10% de água foi adicionada no etanol, o rendimento em ésteres decaiu. Segundo Zullaikah et al. [40], uma maior concentração de água favorece a reação de hidrólise reversa dos ésteres metílicos de ácidos graxos em álcool e AGL e, portanto, a conversão completa não é possível. Ju et al. [41] realizaram a metanólise do óleo de soja em condições subcríticas na presença de diferentes proporções de água e reportam que até 5% de água é importante no processo de transesterificação, pois as reações de hidrólise e metanólise ocorrem simultaneamente; no entanto, muita água é indesejável, já que a água pode reagir formando AGL levando baixa conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Portanto, a presença de elevada quantidade de água pode ter levado à formação de AGL a partir da hidrólise dos triglicerídeos, já que a reação de hidrólise é mais rápida que a transesterificação [32]. Além disso, Yujaroen et al. [42] observaram que o grau da hidrólise é maior com o aumento do teor de água, e também reportam que, com o aumento do tempo de reação na presença de água, pode ocorrer a hidrólise dos EEAG, convertendo-os de volta em ácidos graxos. Colonelli et al. [21] reportaram dados semelhantes aos obtidos neste trabalho. Os autores avaliaram a adição de 5 e 10% de água (no etanol) e verificaram que a presença de água nestas proporções no meio reacional foi desfavorável para a obtenção de ésteres do óleo da polpa da macaúba utilizando etanol pressurizado; segundo os autores, isso ocorreu porque a presença de água leva à produção de AGL pela hidrólise dos triglicerídeos, assim como pode acontecer a hidrólise dos ésteres formados durante a reação.

A Tabela 2 exemplifica as diferentes proporções avaliadas neste trabalho para as matérias-primas alimentadas no processo e o produto obtido, para a reação a 300 °C e tempo residência de 30 minutos. A partir dos dados apresentados, pode-se verificar que a utilização de água no meio reacional é interessante, uma vez que esta reduz a quantidade de etanol utilizado na reação. Neste sentido, a concentração de 2,5% de água pode se tornar viável para a produção de biodiesel em grandes proporções, já que foi possível alcançar rendimento de ésteres muito próximo do obtido na condição sem adição de água (92,95%) e com redução do custo relacionado ao álcool anidro. Abdala et al. [35] citam que o uso de etanol hidratado no processo deve ser considerado, visto que pode diminuir os custos de produção de biodiesel, especialmente em processamento industrial de larga escala.

Em relação ao efeito da temperatura, é possível verificar na Figura 1 que o aumento da temperatura de 275 para 300 °C resultou em maiores rendimentos, no entanto, com o aumento da temperatura para 325 °C o rendimento dos ésteres é maior nos tempos de residência iniciais e decaiu em 30 minutos de reação, esse comportamento pode estar

relacionado com o fenômeno de decomposição na temperatura de 325 °C com o aumento do tempo de residência.

Tabela 2 Materiais inseridos no processo e produto obtido nos experimentos utilizando diferentes concentrações de água em etanol (base de cálculo 1 kg de lipídios do resíduo de caixa de gordura - RCG)

Teor de água (%)	Entrada (kg)			Saída (kg)
	Etanol	Lipídio RCG	Água	Ésteres ¹
0	2	1	0	0,698
2,5	1,95	1	0,05	0,696
5,0	1,90	1	0,10	0,661
7,5	1,85	1	0,15	0,662
10	1,80	1	0,20	0,622

¹ Base de valores livre de glicerol, obtidos para reação a 300 °C e tempo de permanência de 30 min.

O aumento da temperatura a uma dada pressão leva a uma melhor miscibilidade entre os substratos, uma vez que as constantes dielétricas do álcool e da água diminuem e se tornam mais semelhantes às do óleo [40], elevando a reatividade e, com isso, a taxa de reação direta [43,44], devido ao aumento da energia cinética das moléculas reagentes e à diminuição da força das ligações químicas entre as moléculas [40].

Em temperaturas superiores a 300 °C observa-se uma redução dos ésteres, pois a temperatura demonstra dois efeitos opostos: ela pode aumentar a taxa de transesterificação, mas ao mesmo tempo pode favorecer a ocorrência de decomposição dos ácidos graxos insaturados, sendo que a temperatura ideal depende da composição de ácidos graxos da matéria-prima [45,46]. Já que o teor de ésteres de ácidos graxos saturados aumenta com a temperatura, ao mesmo tempo os ésteres de ácidos graxos insaturados podem ser consumidos por reações de degradação térmica mais facilmente do que os saturados [47,48].

3.2. Degradação térmica de EEAG

Para avaliar a degradação térmica dos ésteres etílicos e seus teores com o aumento da temperatura e o tempo de residência, nas diferentes concentrações de água (adicionada ao etanol), foram selecionados os EEAG majoritários do perfil de ácidos graxos do RCG, sendo estes os ácidos oleico, linoleico, palmítico e esteárico. Os teores dos ésteres palmitato de etila e estearato de etila se mantiveram constantes nas condições avaliadas para ambas as temperaturas. Devido a isso, na Tabela 3 são apresentados os teores do oleato e linoleato de etila nas diferentes condições experimentais avaliadas. Para o tempo 0 (zero) foram considerados os valores obtidos na análise do perfil dos ácidos graxos dos lipídeos de RCG reportados por Trentini et al. [12], os quais são apresentados na Tabela 1.

De forma geral, a adição de água no meio reacional não apresentou influência na degradação dos ésteres considerados (oleato e linoleato de etila); no entanto, a decomposição destes é extremamente dependente da temperatura de operação e do tempo de exposição.

Tabela 3 Teores de ésteres de oleato e linoleato de etila nas reações conduzidas nas temperaturas de 275, 300 e 325 °C, com e sem adição de água

		Concentração de água (%)				
T (°C)	Tr (min)	0	2,5	5	7,5	10
Oleato de etila (C18:1)						
275	10	40,32 ± 1,01	38,52 ± 0,19	38,05 ± 0,18	38,99 ± 0,16	37,64 ± 0,03
	20	41,16 ± 1,01	38,97 ± 0,13	38,17 ± 0,23	39,56 ± 0,07	37,86 ± 0,31
	30	40,85 ± 0,95	39,33 ± 0,31	38,02 ± 0,04	40,07 ± 0,20	38,56 ± 0,36
300	10	41,51 ± 0,85	39,68 ± 0,17	42,30 ± 2,96	38,98 ± 0,14	38,49 ± 0,47
	20	40,14 ± 0,19	41,05 ± 0,72	39,23 ± 0,08	39,40 ± 0,05	39,08 ± 0,39
	30	37,96 ± 0,99	40,45 ± 1,10	39,95 ± 0,16	39,31 ± 0,01	39,38 ± 0,07
325	10	39,36 ± 0,93	39,71 ± 0,60	40,03 ± 0,06	39,90 ± 0,13	41,08 ± 0,01
	20	39,89 ± 0,90	41,57 ± 0,05	42,07 ± 0,04	41,79 ± 0,55	41,75 ± 0,18
	30	40,85 ± 0,51	43,82 ± 0,32	43,00 ± 0,02	43,47 ± 0,84	44,73 ± 0,20
Linoleato de etila (C18:2)						
275	10	35,53 ± 0,92	33,41 ± 0,20	34,45 ± 0,19	32,40 ± 0,15	34,89 ± 0,02
	20	34,69 ± 0,84	32,59 ± 0,08	33,56 ± 0,20	30,80 ± 0,02	34,52 ± 0,30
	30	31,38 ± 0,68	30,22 ± 0,06	33,69 ± 0,03	29,37 ± 0,24	32,54 ± 0,32
300	10	32,27 ± 2,31	30,01 ± 0,08	31,26 ± 0,07	29,11 ± 0,34	31,90 ± 0,40
	20	30,94 ± 2,39	29,09 ± 0,44	29,27 ± 0,15	27,87 ± 0,31	29,71 ± 0,30
	30	25,40 ± 0,64	25,15 ± 0,89	25,72 ± 0,14	25,83 ± 0,02	27,38 ± 0,05
325	10	25,90 ± 0,95	26,13 ± 0,47	26,47 ± 0,25	26,89 ± 0,14	24,74 ± 0,04
	20	21,25 ± 0,16	19,22 ± 0,04	17,98 ± 0,07	20,23 ± 0,23	19,46 ± 0,10
	30	16,70 ± 0,70	15,69 ± 0,16	15,55 ± 0,09	17,57 ± 0,32	14,51 ± 0,16

O aumento do tempo de residência levou ao sutil acréscimo no rendimento do oleato de etila na temperatura de 275 °C em todas as condições. Isso se deve porque os demais ácidos graxos da composição do RCG não foram totalmente transformados em seus respectivos ésteres, levando um pequeno aumento do éster correspondente ao ácido oleico. O oleato de etila das reações a 300 e 325 °C apresentou um leve aumento em relação ao tempo zero do éster, o que pode ter ocorrido devido à decomposição do linoleato de etila.

Os teores de linoleato de etila obtidos na temperatura de 275 °C nas diferentes condições sem e com adição de água apresentaram leve decréscimo com o aumento do tempo de residência, já a 300 °C a diminuição do rendimento de ésteres pode ser considerada moderada ao longo do tempo de reação. Nas reações conduzidas na temperatura de 325 °C, o linoleato de etila demonstrou uma alta decomposição, ocorrendo redução do éster com o aumento do tempo de residência, tanto nas condições sem e com

adição de água.

A Figura 2 apresenta os cromatogramas das amostras obtidas com 2,5% de água (em etanol), 30 min para as temperaturas de 275, 300 e 325 °C. A partir dos cromatogramas é possível observar claramente a redução do linoleato de etila, devido à decomposição térmica que ocorreu durante a reação.

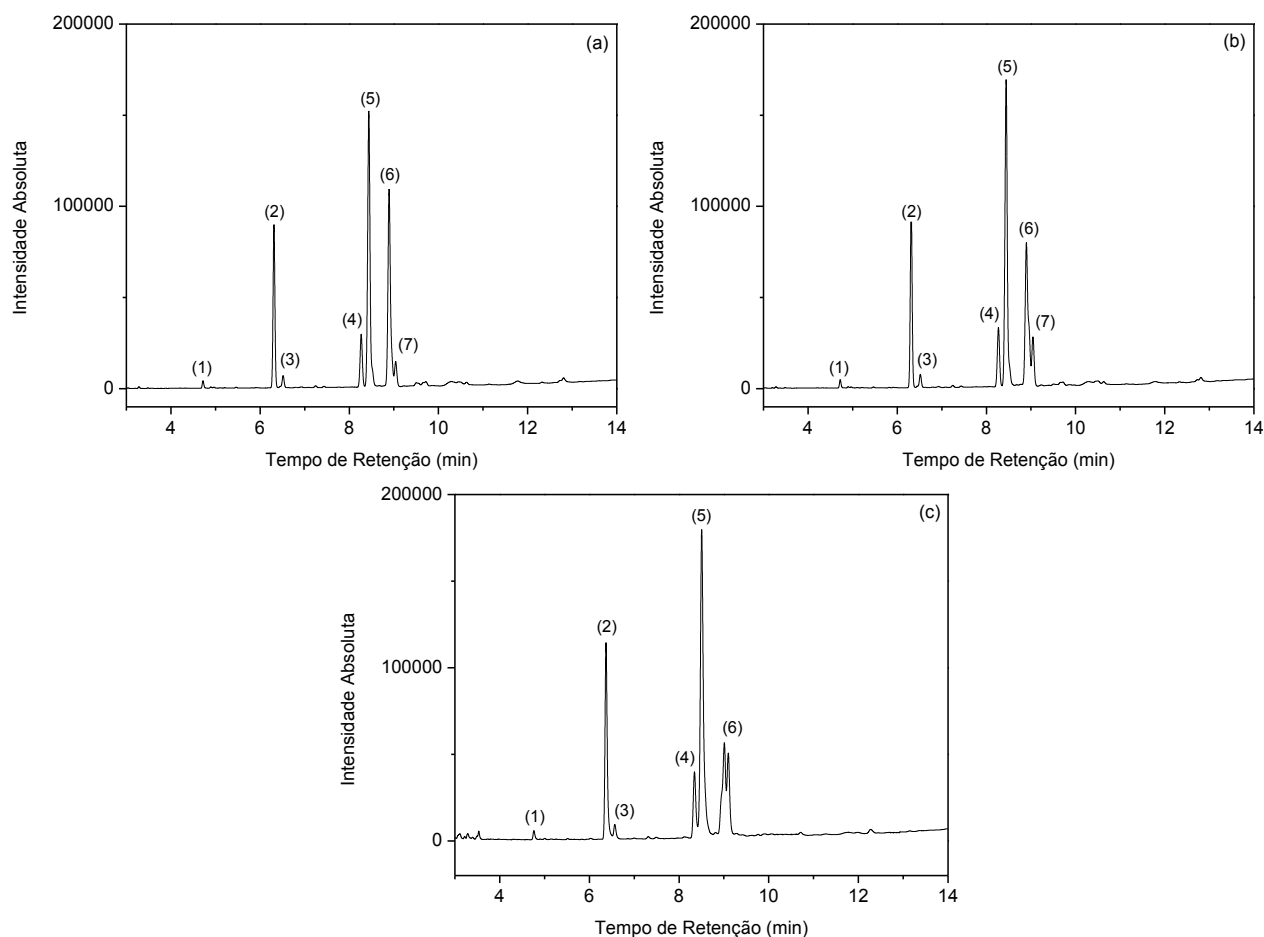


Figura 2 Cromatograma dos ésteres obtidos nas reações em (a) 275 °C, (b) 300 °C e (c) 325 °C: (1) miristato de etila (2) palmitato de etila, (3) palmitoleato de etila, (4) estearato de etila, (5) oleato de etila, (6) linoleato de etila e (7) linolenato de etila.

Liu et al. [30] observaram a decomposição dos ésteres etílicos de ácidos graxos em diferentes temperaturas e constataram que os ésteres foram estáveis a 275 °C, sendo que a degradação aumenta gradualmente em 300 °C e tornou-se mais significativa com o aumento da temperatura para 325 °C. He et al. [47], Vieitez et al. [49] e Shin et al. [48] constataram que os ácidos graxos insaturados são mais propensos à degradação térmica em altas temperaturas e, conforme Yakoob et al. [50], o éster do ácido linoleico é mais propenso à oxidação que o do ácido oleico.

Garcia-Martinez et al. [51] avaliaram a estabilidade térmica dos ésteres insaturados (oleico, linoleico e linolênico) na transesterificação supercrítica do óleo de semente de tabaco e verificaram que o rendimento aumentou gradualmente com o tempo de reação a

300 °C. No entanto, em temperaturas >300 °C o rendimento em ésteres começou a decair, indicando que ocorreu a decomposição térmica dos ésteres insaturados. Bolonio et al. [52] observaram a degradação de ésteres etílicos poli-insaturados na transesterificação supercrítica de gordura animal e verificaram que o aumento do tempo de residência provoca uma maior probabilidade de acontecer reações secundárias que aceleram a degradação.

3.3. Teores de Triglicerídeo, diglicerídeo e monoglicerídeo

A fração lipídica do RCG apresentou $61,96 \pm 0,03\%$ de triglicerídeos (TG) e $3,43 \pm 0,01\%$ de diglicerídeos (DG), não sendo identificados teores de monoglicerídeos (MG). As amostras obtidas das reações realizadas a 300 °C com diferentes concentrações de água (adicionada ao etanol) foram selecionadas para quantificação destes compostos, conforme apresentado na Figura 3.

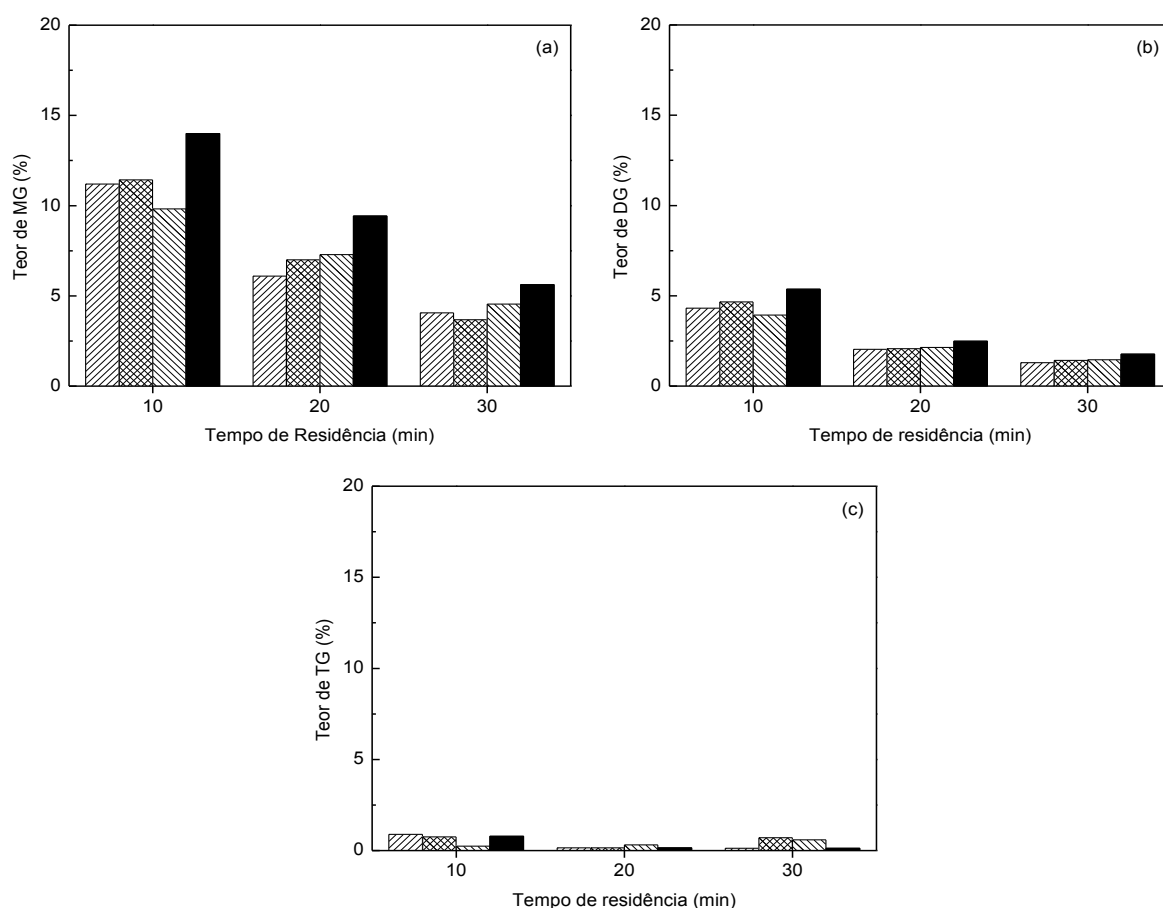


Figure 3 Efeito da concentração de água (2,5%, 5%, 7,5% e 10%) em etanol para os teores de (a) monoglicerídeos, (b) diglicerídeos e (c) triglicerídeos obtidos a 300 °C.

A condição que apresentou maior rendimento em EEAG com adição de água (300 °C, 2,5% de água e 30 min) apresentou ~5,49% de compostos não reagidos, que correspondem aos MG e DG. A Figura 4 apresenta o cromatograma da amostra obtida

nesta condição, comparada com o cromatograma do lipídio RCG, a qual evidencia que os triglicerídeos foram consumidos na reação.

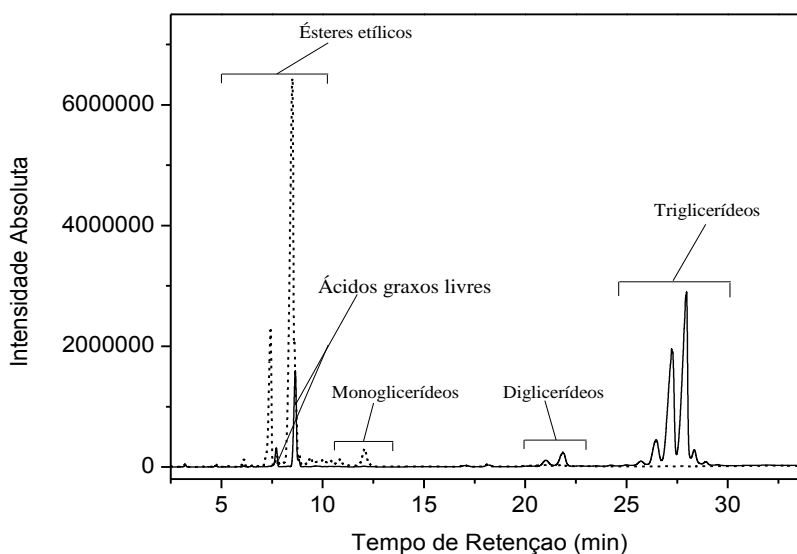


Figura 4 Cromatograma da amostra de reação a 300 °C, 2,5% de água e 30 min (- - -) e lipídios RCG (—), em relação a monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicérides, ácidos graxos livres e ésteres etílicos.

Como pode ser observado na Figura 3c, a maioria dos triglicerídeos foram consumidos nos minutos iniciais da reação, visto que na presença da água além da transesterificação, ocorreu a etapa de hidrólise, que é mais rápida que a transesterificação [32,53], levando à formação de produtos da reação. O teor dos compostos intermediários (MG e DG) demonstrou comportamento semelhante, sendo que o teor de DG foi menor do que o de MG, comportamento característico em reações que se desenvolvem em etapas sucessivas, como a transesterificação [54]. De modo geral, os teores de MG e DG diminuíram com o aumento do tempo de reação, conforme apresentado na Figura 3a e 3b. Sendo assim, o aumento do tempo de residência de 10 para 30 minutos auxiliou a formação de maiores rendimentos em ésteres na reação.

Comportamento similar pode ser verificado em outros trabalhos [49,51,54,55], onde o aumento do tempo de residência em uma dada temperatura levou ao aumento do consumo dos TG, DG e MG, e assim em maiores rendimentos em ésteres.

4. Conclusões

A adição de água na transesterificação dos lipídios de RCG em etanol supercrítico em modo contínuo foi proposta. O acréscimo de 2,5% de água em etanol proporcionou

rendimento de ésteres similar ao obtido sem adição de água, e com isso pode-se reduzir os custos de produção relacionados ao etanol. O melhor rendimento obtido foi de 92,6%, com 2,5% de água, 300 °C, 30 minutos de reação, sendo observado ~5,5% de compostos que não reagiram. O éster linoleato de etila demonstrou ser mais suscetível à decomposição térmica que o oleato de etila, principalmente com o aumento da temperatura e do tempo reacional.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pela infraestrutura.

Referências

- [1] M.E. Hums, R.A. Cairncross, S. Spatari, Life-Cycle Assessment of Biodiesel Produced from Grease Trap Waste, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 2718-2726. doi:10.1021/acs.est.5b02667.
- [2] Q. Tu, B.E. McDonnell, Monte Carlo analysis of life cycle energy consumption and greenhouse gas (GHG) emission for biodiesel production from trap grease, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 2674-2683. doi:10.1016/j.jclepro.2015.10.028.
- [3] N.N. Tran, E.J. McMurchie, Y. Ngothai, Biodiesel Production from Recycled Grease Trap Waste: A Case Study in South Australia. Part 2: Optimization of The Transesterification Process, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 3626-3631. doi:10.1002/slct.201800064.
- [4] H. da Silva Almeida, O.A. Corrêa, J.G. Eid, H.J. Ribeiro, D.A.R. de Castro, M.S. Pereira, L.M. Pereira, A. de Andrade Mâncio, M.C. Santos, J.A. da Silva Souza, L.E.P. Borges, N.M. Mendonça, N.T. Machado, Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2016). doi:10.1016/j.jaap.2015.12.019.
- [5] I.A. Reşitoğlu, A. Keskin, M. Gürü, The optimization of the esterification reaction in biodiesel production from trap grease, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 34 (2012) 1238-1248. doi:10.1080/15567031003792395.
- [6] J.G. Thompson, S. Bertman, J.B. Miller, Sensory odor evaluation of trap grease and trap grease biodiesel, *Chemosens. Percept.* 6 (2013) 86-91. doi:10.1007/s12078-013-9145-0.
- [7] A.M.E. Ragauskas, Y. Pu, A.J. Ragauskas, Biodiesel from grease interceptor to gas

- tank, *Energy Sci. Eng.* (2013). doi:10.1002/ese3.4.
- [8] T. Wallace, D. Gibbons, M. O'Dwyer, T.P. Curran, International evolution of fat, oil and grease (FOG) waste management – A review, *J. Environ. Manage.* 187 (2017) 424-435. doi:10.1016/j.jenvman.2016.11.003.
- [9] S. Karnasuta, V. Punsuvon, Optimization of biodiesel production from trap grease via two-step catalyzed process, *Asian J. Energy.* 8 (2007) 145-168. <http://www.jseejournal.com/AJEE 2007/Optimization of p.145-168.pdf>.
- [10] G.M. Nisola, E.S. Cho, H.K. Shon, D. Tian, D.J. Chun, E.M. Gwon, W.J. Chung, Cell Immobilized FOG-Trap System for Fat, Oil, and Grease Removal from Restaurant Wastewater, *J. Environ. Eng.* 135 (2009). doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2009)135:9(876).
- [11] M. Kim, C. DiMaggio, S. Yan, H. Wang, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, Performance of heterogeneous ZrO₂supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 2380-2386. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.105.
- [12] C.P. Trentini, J.M. Fonseca, L. Cardozo-Filho, R.R. Reis, S.C. Sampaio, C. da Silva, Assessment of continuous catalyst-free production of ethyl esters from grease trap waste, *J. Supercrit. Fluids.* 136 (2018). doi:10.1016/j.supflu.2018.02.018.
- [13] R.E. Gumba, S. Saallah, M. Misson, C.M. Ongkudon, A. Anton, Green biodiesel production: a review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology, *Biofuel Res. J.* 3 (2016) 431-447. doi:10.18331/BRJ2016.3.3.3.
- [14] L. Osmieri, R. A. M. Esfahani, F. Recasens, Continuous biodiesel production in supercritical two-step process: phase equilibrium and process design, *J. Supercrit. Fluids.* 124 (2017) 57-71. doi:10.1016/j.supflu.2017.01.010.
- [15] S.M. Ghoreishi, P. Moein, Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluids.* 76 (2013) 24-31. doi:10.1016/j.supflu.2013.01.011.
- [16] O. Farobie, Y. Matsumura, State of the art of biodiesel production under supercritical conditions, *Prog. Energy Combust. Sci.* 63 (2017) 173-203. doi:10.1016/j.pecs.2017.08.001.
- [17] S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, 80 (2001) 225-231.
- [18] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M.R. Omidkhah, G. Najafi, Current biodiesel production technologies: a comparative review, *Energy Convers. Manag.* 63 (2012) 138-148. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.027.
- [19] K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology, *Biomass and Bioenergy.* 33 (2009) 1096-1099. doi:10.1016/j.biombioe.2009.04.003.

- [20] C. Silva, T.A.S. Colonelli, E.A. Silva, V.F. Cabral, J. V. Oliveira, L. Cardozo-Filho, Continuous catalyst-free production of esters from *Jatropha curcas* L. oil under supercritical ethanol, *Brazilian J. Chem. Eng.* 31 (2014) 727-735. doi:10.1590/0104-6632.20140313s00002709.
- [21] T.A.D.S. Colonelli, C.P. Trentini, K.A. dos Santos, J.V. de Oliveira, L. Cardozo-Filho, E.A. da Silva, C. da Silva, Assessment of process variables on the use of macauba pulp oil as feedstock for the continuous production of ethyl esters under pressurized conditions, *Brazilian J. Chem. Eng.* 34 (2017). doi:10.1590/0104-6632.20170343s20150768.
- [22] L.J. Visioli, F. de Castilhos, L. Cardozo-Filho, B.T.F. de Mello, C. da Silva, Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 326-331. doi:10.1016/j.fuproc.2016.04.038.
- [23] H.J. Navarro-Díaz, S.L. Gonzalez, B. Irigaray, I. Vieitez, I. Jachmanián, H. Hense, J.V. Oliveira, Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method, *J. Supercrit. Fluids.* 93 (2014) 130-137. doi:10.1016/j.supflu.2013.11.008.
- [24] K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *J. Supercrit. Fluids.* 53 (2010) 88-91. doi:10.1016/j.supflu.2010.01.012.
- [25] M. Basili, M.A. Rossi, Brassica carinata -derived biodiesel production: economics, sustainability and policies. The Italian case, *J. Clean. Prod.* 191 (2018) 40-47. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.306.
- [26] F.L. Martinovic, F.E. Kiss, R.D. Micic, M. Simikić, M.D. Tomić, Comparative techno-economic analysis of single-step and two-step biodiesel production with supercritical methanol based on process simulation, *Chem. Eng. Res. Des.* (2018). doi:10.1016/j.cherd.2018.02.024.
- [27] I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G.R. Borges, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanián, Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol, *Energy and Fuels.* 23 (2009) 558-563. doi:10.1021/ef800640t.
- [28] Y. Nan, J. Liu, R. Lin, L.L. Tavlarides, The Journal of Supercritical Fluids Production of biodiesel from microalgae oil (*Chlorella protothecoides*) by non-catalytic transesterification in supercritical methanol and ethanol: Process optimization, *J. Supercrit. Fluids.* 97(2015) 174-182. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.025.
- [29] S.L. Gonzalez, M.M. Sychoski, H.J. Navarro-Díaz, N. Callejas, M. Saibene, I. Vieitez, I. Jachmanián, C. da Silva, H. Hense, J.V. Oliveira, Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol, *Energy & Fuels.* 27 (2013) 5253-5259.

- doi:10.1021/ef400869y.
- [30] J. Liu, Y. Shen, Y. Nan, L.L. Tavlarides, Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property, *Fuel*. 178 (2016) 23-36. doi:10.1016/j.fuel.2016.03.033.
- [31] P.W. de P. A. do Valle, I.C.P. Fortes, V.M.D. Pasa, A systematic multivariate analysis of the supercritical synthesis of soy biodiesel using 92.8% w/w hydrated ethanol, *Biomass and Bioenergy*. 91 (2016) 17-25. doi:10.1016/j.biombioe.2016.03.036.
- [32] D. Kusdiana, S. Saka, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 289-295. doi:10.1016/S0960-8524(03)00201-3.
- [33] I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, F. de Castilhos, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanián, Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol, *J. Supercrit. Fluids*. 56 (2011) 265-270. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.033.
- [34] I. Vieitez, M.J. Pardo, C. da Silva, C. Bertoldi, F. de Castilhos, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanián, Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol, *J. Supercrit. Fluids*. 56 (2011) 271-276. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.034.
- [35] A.C.D.A. Abdala, T.A.D.S. Colonelli, C.P. Trentini, J.V. Oliveira, L. Cardozo-Filho, E.A.D. Silva, C.D. Silva, Effect of additives in the reaction medium on noncatalytic ester production from used frying oil with supercritical ethanol, *Energy and Fuels*. 28 (2014). doi:10.1021/ef402253e.
- [36] J. Liu, R. Lin, Y. Nan, L.L. Tavlarides, Production of biodiesel from microalgae oil (*Chlorella protothecoides*) by non-catalytic transesterification: evaluation of reaction kinetic models and phase behavior, *J. Supercrit. Fluids*. 99 (2015) 38-50. doi:10.1016/j.supflu.2015.01.010.
- [37] B.T. Ferreira de Mello, J.E. Gonçalves, G. de Menezes Rodrigues, L. Cardozo-Filho, C. da Silva, Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions, *Ind. Crops Prod.* 97 (2017) 110-119. doi:10.1016/j.indcrop.2016.12.014.
- [38] A.W. Go, P.L. Tran Nguyen, L.H. Huynh, Y.T. Liu, S. Sutanto, Y.H. Ju, Catalyst free esterification of fatty acids with methanol under subcritical condition, *Energy*. 70 (2014) 393-400. doi:10.1016/j.energy.2014.04.013.
- [39] J. Son, B. Kim, J. Park, J. Yang, J.W. Lee, Bioresource Technology Wet in situ transesterification of spent coffee grounds with supercritical methanol for the production of biodiesel, 259 (2018) 465-468. doi:10.1016/j.biortech.2018.03.067.
- [40] S. Zullaikah, Y.T. Rahkadima, Y.-H. Ju, A non-catalytic in situ process to produce biodiesel from a rice milling by-product using a subcritical water-methanol mixture,

- Renew. Energy. 111 (2017) 764-770. doi:10.1016/j.renene.2017.04.040.
- [41] Y.-H. Ju, L.H. Huynh, Y.A. Tsigie, Q.-P. Ho, Synthesis of biodiesel in subcritical water and methanol, *Fuel*. 105 (2013) 266-271. doi:10.1016/j.fuel.2012.05.061.
- [42] D. Yujaroen, M. Goto, M. Sasaki, A. Shotipruk, Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: effect of hydrolysis on reaction reactivity, *Fuel*. 88 (2009) 2011-2016. doi:10.1016/j.fuel.2009.02.040.
- [43] O. Farobie, Z.Y.M. Leow, T. Samanmulya, Y. Matsumura, In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical 1-butanol, *Energy Convers. Manag.* 132 (2017) 410-417. doi:10.1016/j.enconman.2016.09.042.
- [44] A.A. de Jesus, D.F. de Santana Souza, J.A. de Oliveira, M.S. de Deus, M.G. da Silva, E. Franceschi, S.M. da Silva Egues, C. Dariva, Mathematical modeling and experimental esterification at supercritical conditions for biodiesel production in a tubular reactor, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 1697-1703. doi:10.1016/j.enconman.2018.06.108.
- [45] I. Vieitez, B. Irigaray, P. Casullo, M. Pardo, M. Grompone, I. Jachmanian, Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins, *Energy and Fuels*. (2012) 1946-1951.
- [46] C. da Silva, J.V. Oliveira, Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives, *Brazilian J. Chem. Eng.* 31 (2014) 271-285. doi:10.1590/0104-6632.20140312s00002616.
- [47] H. He, T. Wang, S. Zhu, Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*. 86 (2007) 442-447. doi:10.1016/j.fuel.2006.07.035.
- [48] H. Shin, S. Lim, S. Bae, S. Cheon, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 92 (2011) 332-338. doi:10.1016/j.jaap.2011.07.003.
- [49] I. Vieitez, C. Silva, G.R. Borges, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, Ethanol - Water Mixtures, (2008) 2805-2809.
- [50] Z. Yaakob, B.N. Narayanan, S. Padikkaparambil, S. Unni K., M. Akbar P., A review on the oxidation stability of biodiesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 35 (2014) 136-153. doi:10.1016/j.rser.2014.03.055.
- [51] N. García-Martínez, P. Andreo-Martínez, J. Quesada-Medina, A.P. de los Ríos, A. Chica, R. Beneito-Ruiz, J. Carratalá-Abril, Optimization of non-catalytic transesterification of tobacco (*Nicotiana tabacum*) seed oil using supercritical methanol to biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 131 (2017) 99-108. doi:10.1016/j.enconman.2016.10.078.
- [52] D. Bolonio, P. Marco Neu, S. Schober, M.-J. Garcia-Martinez, M. Mittelbach, L. Canoira, Fatty Acid Ethyl Esters from Animal Fat Using Supercritical Ethanol Process,

- Energy & Fuels. 32 (2018) 490-496. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b02991.
- [53] I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G.R. Borges, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanián, Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures, *Renew. Energy*. 35 (2010) 1976-1981. doi:10.1016/j.renene.2010.01.027.
- [54] P. Olivares-Carrillo, J. Quesada-Medina, Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor, *J. Supercrit. Fluids*. 58 (2011) 378-384. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.011.
- [55] C. Román-Figueroa, P. Olivares-Carrillo, M. Paneque, F.J. Palacios-Nereo, J. Quesada-Medina, High-yield production of biodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*), *Energy*. 107 (2016) 165-171. doi:10.1016/j.energy.2016.03.136.