

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA - NÍVEL MESTRADO

SÍNTESE CONTÍNUA E NÃO CATALÍTICA DE ÉSTERES
ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DO ÓLEO DA
POLPA DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)

TALITA AMÁBILE S. COLONELLI

Toledo

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA - NÍVEL MESTRADO

**Síntese Contínua e não Catalítica de Ésteres Etilicos de Ácidos
Graxos a partir do Óleo da polpa de Macaúba (*Acrocomia
aculeata*)**

TALITA AMÁBILE DA SILVA COLONELLI

**Toledo – PR
Junho de 2014**

TALITA AMÁBILE DA SILVA COLONELLI

**Síntese Contínua e não Catalítica de Ésteres Etilícos de Ácidos
Graxos a partir do Óleo da polpa de Macaúba (*Acrocomia
aculeata*)**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Orientador

Prof. Dra. Camila da Silva

Co-orientadora

Toledo – PR

Junho de 2014

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

C719s	<p>Colonelli, Talita Amábile da Silva</p> <p>Síntese contínua e não catalítica de ésteres etílicos de ácidos graxos a partir do óleo da polpa de macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>) / Talita Amábile da Silva Colonelli. -- Toledo, PR : [s. n.], 2014. vii, 98 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva Coorientadora: Profa. Dra. Camila da Silva Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação “Stricto sensu” em Bioenergia Inclui Bibliografia: fls. 83-98</p> <p>1. Bioenergia – Dissertações 2. Biocombustíveis 3. Biodiesel 4. Óleos vegetais como combustíveis 5. Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>) 6. Transesterificação 7. Processo contínuo 8. Processo não catalítico 9. Fontes alternativas de energia I. Silva, Edson Antonio da, Orient. II. Silva, Camila da, Orient. III. T</p> <p>CDD 20. ed. 665.3</p>
-------	--

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANA
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por TALITA AMÁBILE DA SILVA COLONELLI a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 11 de junho de 2014

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Orientador

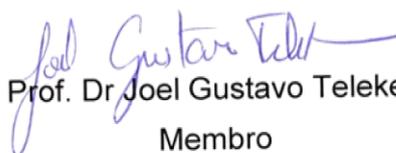


Profª Drª Camila da Silva
Co-orientadora



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

Membro



Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

Membro

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo;

A minha família e amigos, pelo incentivo e compreensão;

Ao meu orientador, Professor Doutor Edson Antônio da Silva, pela oportunidade e por todo apoio concedido na realização deste trabalho;

A minha co-orientadora, Professora Doutora Camila da Silva, um exemplo de profissional, a quem devo tudo o que sei. Obrigada pela confiança, pela atenção e comprometimento;

Aos meus colegas do laboratório pelo companheirismo;

Ao programa de pós-graduação em Bioenergia e a CAPES pela bolsa concedida;

E a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 Justificativa	03
1.2. Objetivos	05
1.3. Estrutura do Trabalho	05
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
2.1. Biodiesel	06
2.1.1. Matérias-primas para produção de Biodiesel	10
2.2. Macaúba	15
2.3. Métodos de Produção	18
2.3.1. Catálise básica homogênea	18
2.3.2. Catálise ácida homogênea	19
2.3.3. Catalisadores Heterogêneos químicos	19
2.3.4. Catalisadores Heterogêneos Enzimáticos	20
2.4. Método Supercrítico	21
2.4.1. Processo batelada	26
2.4.2. Processo Contínuo	29
2.4.3. Efeito da adição de água e ácidos graxos livres	32
2.4.4. Degradação Térmica	36
2.4.5. Perspectivas para o Método Supercrítico	40
2.4.5.1. Efeito da adição de cossolvente	40
2.4.5.2. Reações em Duas Etapas Reacionais	45
2.4.5.3.. Efeito da Transferência de Massa	47
2.5. Considerações em relação ao estado da arte	48
3. METODOLOGIAS	50
3.1. Especificação dos materiais	50
3.2. Caracterização do Óleo de Macaúba	50
3.2.1. Determinações Analíticas	50

3.3. Reações de Transesterificação em Modo Contínuo	51
3.3.1. Testes de transferência de massa	53
3.3.2. Planejamento experimental Plackett Burman 12	53
3.4. Técnicas Analíticas	54
3.4.1. Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos	54
3.4.2. Ácidos Graxos Livres	54
3.4.3. Decomposição Total da Reação	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Caracterização físico-química do óleo da polpa da Macaúba	56
4.2. Testes preliminares de transferência de massa	60
4.3. Avaliação do efeito das variáveis de processo nas reações de Esterificação/Transesterificação Simultâneas do Óleo de Macaúba	62
4.4. Resultados de Esterificação	63
4.5. Resultados de Transesterificação	65
4.6. Resultados de Decomposição	68
4.7. Estudos cinéticos	70
4.7.1. Efeito da Razão Mássica	70
4.7.2. Efeito da adição de cossolvente	76
4.8. Efeito da adição de cossolvente x razão mássica	78
5. CONCLUSÕES	81
6.PERSPECTIVAS FUTURAS	82
REFERÊNCIAS	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Preço das principais culturas oleaginosas (R\$/ton) (Adaptado de: The American Oil Chemists' Society, 2010)_____	14
Tabela 2.2. Resultados obtidos na literatura referentes à reação de transesterificação de óleos em condições pressurizadas num reator em batelada_____	24
Tabela 2.3. Resultados obtidos na literatura referentes à reação de transesterificação de óleos em condições pressurizadas num reator contínuo_____	25
Tabela 3.1. Valores reais e codificados (+ nível superior, 0 intermediário, - nível inferior) para as variáveis independentes avaliadas nas reações de esterificação/transesterificação simultâneas do óleo da polpa de Macaúba_____	54
Tabela 4.1. Características físico-químicas do óleo extraído da polpa da Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)_____	56
Tabela 4.2. Composição do óleo da polpa da Macaúba (<i>Acrocomia Aculeata</i>)_____	59
Tabela 4.3. Resultados obtidos da transesterificação supercrítica do óleo de Macaúba com etanol utilizando diferentes materiais para o leito empacotado num tempo de 15 minutos e 20 MPa_____	61
Tabela 4.4. Resultados obtidos da transesterificação supercrítica do óleo de Macaúba com etanol utilizando diferentes materiais para o leito empacotado num tempo de 25 minutos e 20 MPa_____	61
Tabela 4.5. Condições e resultados experimentais para reações de esterificação/transesterificação supercrítica_____	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos_____	08
Figura 2.2. Etapas da Transesterificação dos triglicerídeos_____	08
Figura 2.3. Biodiesel no Brasil: Expectativa de crescimento_____	10
Figura 2.4. Matérias-primas utilizadas para produção de Biodiesel_____	11
Figura 2.5. Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Janeiro de 2010 a Dezembro de 2011)_____	12
Figura 2.6. Custos gerais para produção do biodiesel_____	13
Figura 2.7. Pé de Macaúba (<i>Acrocomia Aculeata</i>)_____	16
Figura 2.8. Fruto da Macaúba (<i>Acrocomia Aculeata</i>)_____	16
Figura 3.1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação não catalítica_____	53
Figura 4.1. Gráfico de Pareto mostrando o efeito significativo das variáveis experimentais na conversão em AGLs do óleo da polpa de macaúba_____	63
Figura 4.2. Gráfico de Pareto mostrando o efeito significativo das variáveis experimentais quanto ao teor de ésteres do óleo de macaúba_____	66
Figura 4.3. Decomposição dos ácidos graxos na síntese de ésteres etílicos de óleo Macaúba em condições pressurizadas_____	69
Figura 4.4. Efeito da Razão Mássica sob o consumo dos AGLs do óleo da polpa de Macaúba em 20 MPa, sendo (a) 1:1 e (b) 2:1 de álcool:óleo_____	71
Figura 4.5. Efeito da Razão Mássica sob o teor de ésteres do óleo da polpa de Macaúba em 20 MPa, sendo (a) 1:1 e (b) 2:1 de álcool:óleo_____	73
Figura 4.6. Efeito da adição de 20 % de cossolvente sob o teor de AGL (a) e rendimento em ésteres etílicos (b) do óleo de Macaúba em 20 MPa e razão mássica de 1:1_____	77
Figura 4.7. Efeito da temperatura os diferentes tratamentos utilizando as razões mássicas 1:1 e 2:1 de álcool:óleo e adição de cossolvente, sob a eficiência da conversão em ésteres_____	79
Figura 4.8. Efeito do tempo reacional nos diferentes tratamentos utilizando as razões mássicas 1:1 e 2:1 de álcool:óleo e adição de cossolvente, sob a eficiência da conversão em ésteres_____	80

LISTA DE SÍMBOLOS

ANP - Agência Nacional e Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

AGL – Ácidos Graxos Livres

PB12 - Plackett Burman 12

B100 – Biodiesel 100%

ton – Toneladas

R\$ - Real

m³ – Metros cúbicos

m – Metros

cm – Centímetros

mm – Milímetros

kcal – Quilocaloria

g – gramas

mg – miligramas

°C – Graus Celsius

MPa – Megapascal

% - Porcentagem

min - Minutos

v - volume

L - litros

mL - Mililitros

μL - Microlitros

“/in - Polegadas

rpm – Rotações por minuto

mol - moles

Ø – Porosidade

RESUMO

O presente trabalho propõe a produção de biodiesel pelo processo não catalítico utilizando etanol em condições pressurizadas em modo contínuo do óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*), avaliando o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão, razão mássica óleo:álcool e adição de cossolvente) sobre a conversão da reação em termos de ésteres de ácidos graxos visando determinar as melhores condições experimentais. Vislumbrou-se também um estudo de modificações na condução da reação em condições pressurizadas, buscando diminuir as condições reacionais de temperatura e pressão. Os resultados obtidos demonstram que, no estudo referente a obtenção de melhores taxas de transferência de massa, a utilização de recheios de esferas de vidro apresentaram melhor desempenho. Através do planejamento Plackett Burman 12, verificou-se que as variáveis que apresentaram maior significância no processo foram a razão mássica (álcool:óleo) e a adição de cossolvente, além de que, observou-se que os resultados referentes a taxa de decomposição apresentaram-se satisfatórios (<5,0%). Com isso realizou-se um estudo cinético baseado nestas duas variáveis, onde verificou-se que a utilização de uma maior quantidade de álcool no processo não apresentou-se benéfico, já a adição de cossolvente desempenhou um papel positivo ao possibilitar a diminuição do tempo e temperatura de reação, uma vez que na condição de 275°C houve um rendimento de 89,62%.

Palavras Chave: Macaúba, ésteres etílicos, condições pressurizadas.

ABSTRACT

This paper proposes biodiesel production by non-catalytic process using ethanol in pressurized conditions in continuous mode of Macaúba oil (*Acrocomia aculeata*), evaluating the effect of process variables (temperature, pressure, mass ratio oil: alcohol and addition of cosolvent) on the conversion of the reaction in terms of fatty acid esters to determine the best experimental conditions. As well as envisioned, a study of changes in driving the reaction in pressurized conditions, seeking to decrease the reaction conditions of temperature and pressure. The results show this study that regarding obtaining better rates of mass transfer, the use of fillings of glass spheres presented performed better. Through planning Plackett Burman 12, it was found that the variables that showed greater significance in the process were the weight ratio (alcohol: oil) and the addition of cosolvent, besides that, it was observed that the results for the decomposition were satisfactory (<5.0%). With this we was performed a kinetic study, based on these two variables, where it was found that the use of a larger amount of alcohol in the process did not prove to be beneficial, already the addition of cosolvent played a positive role enabling reduction in the time and reaction temperature, since the condition of 275 ° C was achieved a yield of 89.62%.

Key Words: Macauba, ethyl esters, pressurized conditions.

1. INTRODUÇÃO

A busca por recursos alternativos para substituição de derivados do petróleo, e a preocupação com o meio ambiente quando objetiva-se a emissão de gases causadores do efeito estufa na atmosfera reforçam a importância da produção comercial dos biocombustíveis (Leite & Leal, 2007).

A demanda mundial de energia continua a aumentar, portanto é importante buscar combustíveis alternativos. Algumas das fontes alternativas de energia mais importantes capazes de substituir os combustíveis fósseis incluem, entre outros: água, energia solar, energia eólica e os biocombustíveis, sendo que os combustíveis alternativos para motores a diesel estão tendo cada vez mais destaque (Thiam & Subhash, 2008), uma vez que, trata-se do processamento de uma fonte de energia renovável, com produção disponível em vários países e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente (Ramos et al., 2003).

A fim de viabilizar a produção de biodiesel em escala comercial, o estabelecimento do Programa Brasileiro em Biodiesel, vem incentivando estudos relacionados à produção deste biocombustível usando diferentes técnicas e matérias-primas. Comumente o Metanol vem sendo usado como álcool nas reações de transesterificação (Kusdiana & Saka, 2004; Marchetti et al., 2007). Todavia, no Brasil, a utilização do Etanol é favorável, já que o país é um dos maiores produtores mundiais da cana de açúcar, além do Etanol também ser um recurso renovável.

As principais reações utilizadas para a transformação do óleo vegetal em biodiesel são a esterificação, o craqueamento e a transesterificação, sendo esta última a mais utilizada nas indústrias (Meher et al., 2006). Todavia, apesar desta reação estar bem estabelecida, outras metodologias estão sendo estudadas para a modificação dos óleos e gorduras, destacando-se as reações de transesterificação em condições pressurizadas, cujo objetivo é proporcionar maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas (Fang et al., 2007; Glisic et al., 2007; Hegel et al., 2007). Este método ainda é tolerante à presença de água e ácidos graxos livres, o que possibilita a utilização de uma maior variedade de óleos vegetais, diferentemente da técnica convencional utilizando catálise alcalina (He et al., 2007; Kasteren & Nisworo, 2007; Marchetti et al., 2007).

Visto que o Brasil está entre os maiores produtores de óleo de soja (CONAB, 2010) o mesmo até o momento apresenta-se como matéria-prima mais utilizada para obtenção de biodiesel (Portal do Biodiesel - Brasil), no entanto, devido à diversidade climática e à grande extensão territorial, intensificam-se os incentivos para utilização de outros tipos de matérias-

primas que não façam parte de uma matriz oleaginosa com fins alimentícios. Além de que, é muito importante que haja diversidade de espécies, isto reduz a capacidade ociosa das indústrias de esmagamento e de extração, que assim passam a receber matérias-primas em vários meses do ano e não apenas após a colheita de uma espécie (Silva & Freitas, 2008).

Dentro deste contexto algumas culturas são estudadas e indicadas para a extração de óleo para produção de biodiesel no país, uma dessas alternativas é o óleo do fruto da Macaúba (*Acrocomia aculeata*), por apresentar um grande potencial para produção de óleo (1500 a 5000 Kg de óleo por hectare) comparativamente muito superior à produtividade exibida pela soja (cerca de 700 Kg de óleo por hectare), e produzir um óleo de alta qualidade - por ser estável, com boa resistência a degradação - é considerada uma matriz oleaginosa com grande potencial para a produção sustentável de biocombustíveis (Abreu et al., 2011), destacando-se positivamente sob os aspectos ambientais, econômicos e sociais (Bhering, 2009), uma vez que esta cultura exige elevada mão de obra para o trabalho manual e permite ótimo aproveitamento de outros produtos obtidos como o farelo/farinha e o carvão produzido a partir do resíduo do endocarpo. As tortas obtidas da polpa e amêndoa não possuem substâncias tóxicas e tem alto valor energético podendo ser usadas como ração para animais domésticos, além de ser uma cultura perene, que apresenta como uma das principais vantagens, seu potencial de colheita contínua durante o ano. Isso diminui os dispêndios energéticos e financeiros para a produção dessas espécies e evita a sazonalidade do fornecimento de matéria-prima (Silva & Freitas, 2008).

Além de que, a Macaúba pode ser utilizada para diversos fins, como por exemplo, as folhas podem ser usadas na alimentação animal, os frutos são usados para consumo humano, o óleo, o endocarpo e o epicarpo podem ser utilizados para geração de energia, como biocombustíveis, carvão ou briquetes. No Pantanal, a farinha da polpa da fruta é usado para preparar sorvetes, bolos e outros produtos comestíveis. Em outras áreas do Brasil utiliza-se o óleo para fins industriais, como fabricação de sabão e revestimento de superfície para a produção de cerâmica (Poetsch et al., 2012).

Ainda, estudos vem sendo realizados a fim de otimizar a produção e comercialização desta cultura. Ciconini et al. (2013) avaliaram dados biométricos e teores de óleo da macaúba de diferentes localidades, a fim de obter dados que pudessem ajudar no planejamento para a exploração de populações naturais e em programas de seleção e melhoramento.

1.1 Justificativa

Várias rotas tecnológicas para a produção de biodiesel vem sendo estudadas afim de tornar este produto competitivo. Dentre os processos de produção, o mais utilizado é por meio da transesterificação alcalina, cujo objetivo é reduzir a viscosidade de óleos vegetais à um valor semelhante ao diesel convencional, visto que a utilização de óleos vegetais puros diretamente no motor diesel não pode ser feita devido à sua alta viscosidade e baixa volatilidade, além disso, também poderá causar acúmulos de compostos indesejáveis no injetor motor diesel (Tan & Lee, 2011). Entretanto, para produção de biodiesel convencional não é adequado o uso de matérias primas que contenham mais que 0,06% de água, ou mais do que 0,5% de ácidos graxos livres em massa, devido a vários problemas, dentre eles a formação de sabão, o que leva a emulsões e dificulta a purificação do biodiesel, além de afetar significativamente o rendimento (Demirbas, 2008; Sharma & Singh, 2009). Contudo, devido as limitações tecnológicas existentes, poucas indústrias utilizam rotas diferentes da transesterificação alcalina, isto dificulta a inserção de matérias-primas com menor valor agregado no processo de obtenção de biocombustíveis (Issariyakul et al., 2007).

O processo geral de transesterificação catalítica inclui a reação de transesterificação, a recuperação dos reagentes que não reagiram, a purificação dos ésteres, a separação do glicerol e a separação do catalisador. Assim, estes processos apresentam um alto custo de produção, e um elevado gasto energético é requerido pela necessidade de uma agitação vigorosa para a mistura das duas fases de óleo e de álcool, outro problema está relacionado à separação do catalisador após a reação (Madras et al., 2004). Já a transesterificação heterogênea enzimática apresenta facilidade de separação do glicerol e da purificação dos ésteres produzidos, as condições de processo são moderadas além de possibilitar a reciclagem do catalisador, porém apresenta como principal inconveniente o elevado custo das enzimas comerciais e os longos tempos de reação (Hama et al., 2004; Oda et al., 2004). A taxa de reação de transesterificação em geral é mais lenta no processo heterogêneo quando comparado com o homogêneo, isto ocorre devido ao sistema trifásico, duas fases líquidas (rico em álcool e rico em óleo) e o catalisador sólido. Além disso, em geral os catalisadores sólidos também são sensíveis à presença de água na mistura reacional, esta provoca o fenômeno de lixiviação de compostos ativos em catalisadores. Consequentemente prejudica a eficiência do catalisador o que resulta em menores rendimentos de biodiesel (Marchetti et al., 2007).

Uma rota alternativa para matérias-primas inferiores é o processo de esterificação, bastante empregado na purificação de óleos vegetais com elevado teor de acidez. Neste

processo, a ideia é reagir os ácidos graxos livres pelo processo de esterificação, consequentemente reduzindo a acidez do óleo e, posteriormente, empregar a rota tradicional de transesterificação para a conversão dos triglicerídeos em ésteres. De acordo com Aranda et al. (2009), este processo tem recebido grande atenção devido o fato de não ocorrer a formação de sabões e de não haver produção de glicerina como subproduto. Todavia, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com o emprego de aquecimento e/ou catalisadores. Outra opção é a hidroesterificação (hidrólise de óleos ou gorduras seguida de esterificação dos ácidos graxos produzidos). Neste processo todos os triglicerídeos presentes no óleo são transformados em ácidos graxos sobre a ação da água, na presença de um catalisador ácido (Sousa et al., 2010).

Nota-se que as reações catalíticas homogêneas e heterogêneas mostraram ter várias limitações. No entanto, sem a presença dos catalisadores a velocidade da reação é muito lenta, por isso há a necessidade do desenvolvimento de tecnologias alternativas que possam resolver estes problemas (Tan & Lee, 2011).

Recentemente há uma nova tendência na reação de transesterificação com o avanço da tecnologia de fluidos supercríticos (SCF) para produção de biodiesel. Este processo não requer a presença de catalisador, apenas os reagentes são adicionados na reação, onde a mistura é aquecida nas condições supercríticas para álcool, o que faz com que o processo seja relativamente simples (Kusdiana & Saka, 2004; Silva et al., 2007). O processo mantém a qualidade do combustível, tem menor impacto ambiental pelo fato da não utilização de catalisadores (Warabi et al., 2004). Devido às condições de alta pressão e temperatura, este proporciona uma maior solubilidade entre os componentes, diminui as limitações de transferência de massa, apresenta maiores taxas de reação, e tornam mais fácil a separação e a purificação do produto. Além disso, tem sido mostrado que este método é mais tolerante à presença de água e de ácidos graxos livres (Kusdiana & Saka, 2004).

O óleo de macaúba apresenta elevado percentual de ácidos graxos livres tornando o processo convencional por catálise homogênea alcalina inviável (Bhering, 2009; Nogueira et al., 2010), destacando o potencial da utilização do mesmo como substrato para a alcoólise não catalítica em condições pressurizadas.

Em termos tecnológicos a aplicação de um processo em modo contínuo é desejada, sendo o método supercrítico eficiente no que diz respeito às elevadas conversões obtidas em baixos tempos de reação tornando a aplicação contínua atrativa, uma vez que possibilita melhor controle das variáveis de processo, garantindo um efetivo controle de qualidade dos produtos gerados, além da possibilidade de reciclo do álcool utilizado em excesso no processo

com reaproveitamento energético e do projeto de reator em série e/ou reciclo visando maiores rendimentos de processo (Loterio et al., 2006; Silva et al., 2011).

Embora o método supercrítico pareça ser uma tecnologia promissora que poderia resolver os problemas existentes de reações catalíticas, tem havido muita discussão sobre a eficiência da reação supercrítica em termos de utilização de energia e segurança do processo, devido às condições de elevadas pressões e temperaturas empregue nesta tecnologia (Tan & Lee, 2011). Portanto, a possibilidade de modificações na condução destas reações a fim de minimizar as condições operacionais para tornar este um processo competitivo destaca-se na produção não-catalítica e supercrítica de biodiesel em modo contínuo.

1.2. Objetivos

Vislumbra-se como objetivo geral desta proposta a reação não catalítica de óleo da polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando etanol em condições pressurizadas em modo contínuo. O alcance do objetivo geral do trabalho se fará através da consecução e alcance dos seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterização do óleo da polpa de Macaúba;
- ii) Avaliação do efeito da transferência de massa a partir da adição de diferentes materiais de recheios ao reator de leito fixo;
- iii) Avaliar o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão, razão mássica óleo:álcool, adição de água e de cossolvente) no teor de ésteres, conversão dos ácidos graxos livres e decomposição térmica;
- iv) Estudo cinético.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho inicia-se com uma contextualização referente ao tema abordado, a partir da introdução, da justificativa e dos objetivos propostos. Por seguinte traz-se uma revisão bibliográfica que visa aprofundar os conhecimentos relacionados ao cenário atual de produção de biodiesel, bem como as rotas utilizadas, dando ênfase à tecnologia que utiliza fluidos em condições pressurizadas. Depois, traz-se as metodologias experimentais e técnicas analíticas utilizadas para este estudo. Posteriormente são apresentados e discutidos os resultados obtidos na presente investigação e, para finalizar, as considerações finais são apresentadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir, inicia-se com um breve relato sobre o papel do biodiesel na matriz energética brasileira, seguido das metodologias empregues para produção deste, e da importância da busca por matérias-primas alternativas na sua produção. Na continuidade, enfatiza-se a possibilidade de utilização do óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) como matéria-prima alternativa para a produção do biodiesel, utilizando etanol em condições pressurizadas, além do estudo do efeito das variáveis do processo (temperatura, pressão, razão mássica de óleo:álcool e adição de co-solvente) sobre a conversão da reação em termos de ésteres de ácidos graxos na busca de determinar as melhores condições experimentais. Ainda, fundamenta-se a necessidade de modificação na condução das reações em condições pressurizadas, vislumbrando diminuir as condições operacionais, bem como minimizar a degradação dos componentes do meio reacional, a fim de tornar este, um processo viável.

2.1. Biodiesel

A primeira menção a respeito do emprego de óleos vegetais em motores diesel foi feita pelo próprio Rudolf Diesel, antes de 1900. Contudo a utilização direta de óleos vegetais ou da mistura de óleo diesel+óleo vegetal nos motores diesel possuía o inconveniente da queima incompleta e formação de depósitos no motor, bem como o mau cheiro causado pela formação de acroleína, que é nociva à saúde. Estes fatores levam a necessidade da modificação do óleo, para torná-lo propício para inserção nos motores. E é neste contexto que entra o biodiesel, um produto da reação de um triglicerídeo ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal) e um reagente, na presença ou não de um catalisador, sendo denominado de ésteres de ácido graxos, podendo ser usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (Tapanes et al., 2008).

Segundo Benedetti et al. (2005), a primeira experiência comercial realizada com o biodiesel na Europa ocorreu poucos anos antes da Segunda Guerra Mundial, gerando a primeira patente de combustíveis obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais (óleo de palma), pelo cientista belga G. Chavanne em 1937.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (que dispõe sobre a introdução do biodiesel

na matriz energética brasileira) definiu um biocombustível como sendo: “Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (Portal do Biodiesel - Brasil).

Os óleos vegetais tornaram-se recentemente mais atrativos, devido seus benefícios ambientais e do fato de que estes são recursos renováveis, ser uma fonte de energia potencialmente inesgotável, e seu produto possuir características semelhantes ao diesel (Demirbas, 2007). Além deste possibilitar uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (Meher et al., 2006).

De acordo com a Resolução nº4 da ANP (2010), somente as misturas de ésteres de ácidos graxos superiores a 96% podem ser denominadas de biodiesel. O biodiesel é uma das fontes renováveis de energia escolhida por diversos países, tanto para minimizar os problemas ambientais como para aumentar a segurança no suprimento de energia. Seu uso reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa, acarreta benefícios econômicos (como a economia de divisas) e sociais, pois sua produção e o cultivo de matérias-primas contribuem para a criação de empregos principalmente na agricultura familiar. Os gases de combustão do biodiesel puro apresentam uma redução média de 35% dos hidrocarbonetos não queimados, 55% dos sistemas particulados (causadores de problemas respiratórios), de 78 a 100% dos gases do efeito estufa e 100% dos compostos sulfurados e aromáticos (Lapuerta et al., 2008).

Através do processo de transesterificação mencionado anteriormente, pode-se obter o biodiesel a partir de óleos vegetais. Neste processo (Figura 2.1.) ocorre a conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos que apresentam viscosidade, ponto de fulgor, ponto de congelamento e resíduo de carbono, mais baixos que os do óleo original, ou seja, o processo de transesterificação tem por finalidade diminuir a viscosidade do óleo e tornar suas características próximas à do diesel convencional (Marchetti et al., 2007). A Figura 2.2. mostra as três etapas consecutivas e reversíveis desta reação.

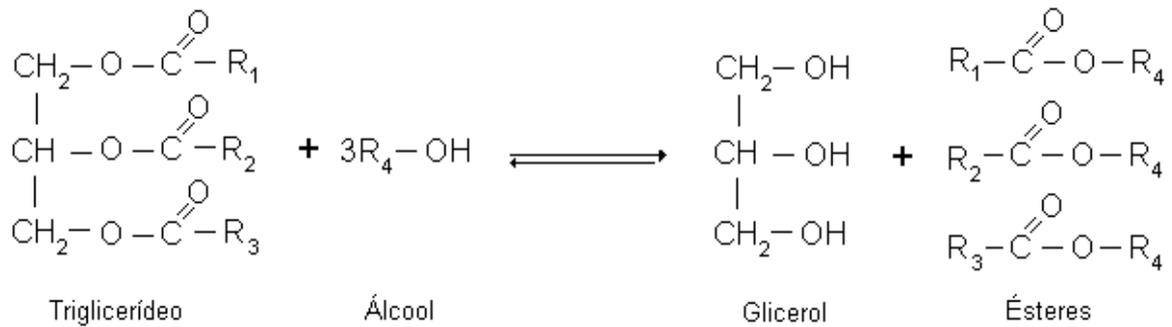


Figura 2.1. Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos (Abbaszaadeh, et al., 2012).

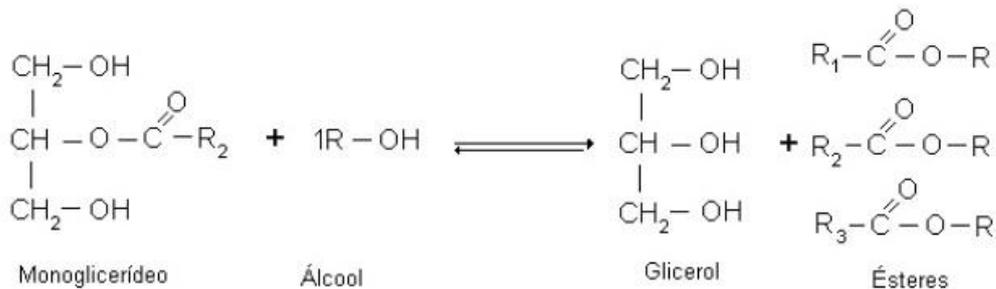
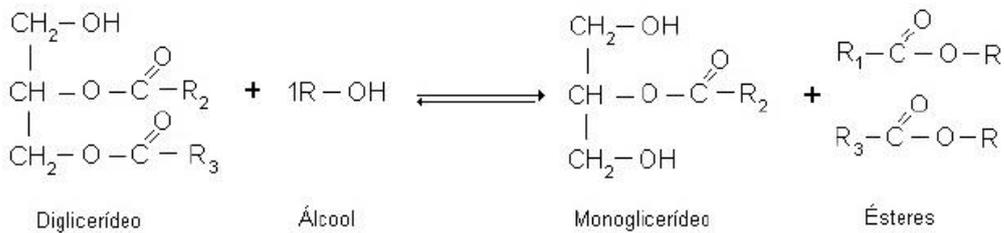
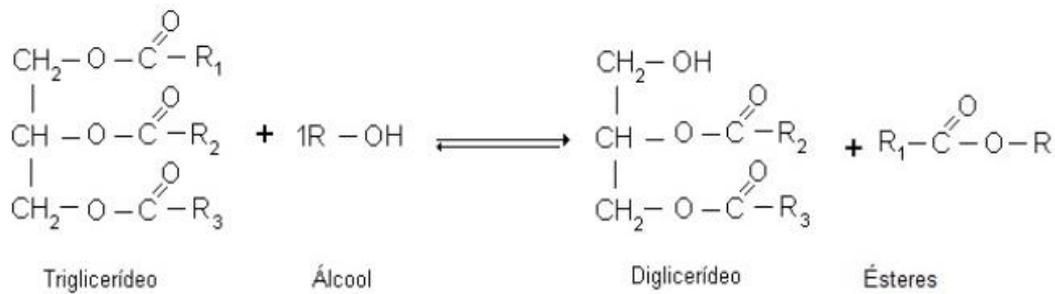


Figura 2.2. Etapas da Transesterificação dos triglicerídeos (Innocentini et al., 2007).

Quando comparado com o diesel mineral o biodiesel apresenta algumas desvantagens, como menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, como também, pela ocorrência de reações hidrolítica em meio ácido. Tais fatores fazem com que a armazenagem e a utilização deste

biocombustível seja comprometida, porém isto pode ser superado com a utilização de aditivos que melhorem a conservação do biodiesel, outra desvantagem é o poder calorífico do biodiesel, entretanto essa desvantagem frente ao diesel é bastante pequena na ordem de 5% e como o biodiesel possui uma combustão mais completa, o consumo específico será equivalente ao do diesel mineral (tecbio.com.br).

Em contrapartida as vantagens do biodiesel frente ao diesel são muitas, dentre as quais o fato dele ser isento de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e sem formação de SO₂ e de compostos cancerígenos (Li et al., 2009). A composição química homogênea e a presença de oxigênio contribuem para uma combustão mais completa e eficiente, o que implica numa diminuição nos principais resíduos – material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%), e monóxido de carbono, CO (47%) (Shumaker & Crofcheck, 2007).

Várias tentativas foram propostas no intuito de substituir o diesel no início do Proálcool (Programa Nacional do Álcool) como forma de reduzir ainda mais o consumo de petróleo e de manter o perfil de produção de derivados de acordo com a capacidade das refinarias do país. O processo fracassou por várias razões, entre elas os baixos preços do diesel na época, e as atividades cessaram. O governo voltou a se interessar pelo biodiesel quando sua produção e consumo passaram a crescer na Europa, principalmente na Alemanha; também vislumbrou uma forma de fortalecer a agricultura familiar e assim melhorar a inclusão social, um problema muito sério no Brasil. Em 6 de dezembro de 2004 foi lançado oficialmente o Programa Nacional de Produção de Biodiesel, regulamentado pela Lei no-11.097, de 2005. O programa estabeleceu a obrigatoriedade do uso de 2% de biodiesel misturado ao petrodiesel a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. Para favorecer o pequeno produtor, o programa definiu impostos diferenciados dependendo da origem da matéria-prima, sendo o maior desconto para a produzida por pequenos produtores no Norte-Nordeste. O grande produtor não teria benefícios fiscais, sendo a taxaço igual ao do diesel mineral. O produtor de biodiesel, para receber os benefícios fiscais no preço de venda nos leilões, precisa possuir o Selo Social que assegura o atendimento dos requisitos impostos pela lei (Leite & Leal, 2007). Com estas medidas o governo prevê um grande crescimento na produção de biodiesel no Brasil, como demonstra a Figura 2.3.

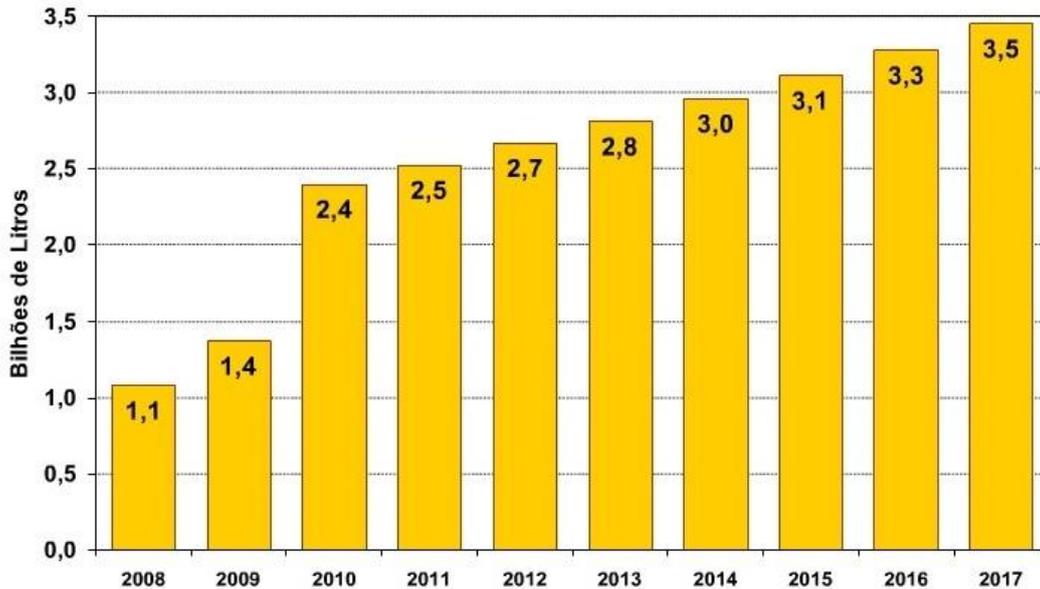


Figura 2.3. Biodiesel no Brasil: Expectativa de crescimento (MME – 2008-2017).

Para confirmar este bom desempenho, dados recentes mostram que a produção e consumo de biodiesel vem crescendo consideravelmente. Em 2010 o montante de Biodiesel 100% (B100) produzido no país atingiu 2.397.272 m³ contra 1.608.053 m³ do ano anterior. Com isto, verificou-se aumento de 49,1% no biodiesel disponibilizado no mercado interno. Ao longo de 2010 o percentual de B100 adicionado ao diesel mineral foi constante em 5%, adiantando em 3 anos o prazo estabelecido pelo governo. A principal matéria prima foi o óleo de soja (82,2%) seguido do sebo bovino (13,0%) (EPE, 2011).

2.1.1. Matérias-primas para produção de biodiesel

A soja, com uma tecnologia agrícola bem desenvolvida e perto de 25 milhões de hectares plantados no país, é hoje a principal matéria-prima na produção de biodiesel. Segundo Ferrari et al., (2005) a utilização de óleo de soja para geração de biocombustível tem se apresentado como uma excelente opção, fornecendo um biodiesel com propriedades similares às do óleo diesel. Todavia há uma variedade de culturas oleaginosas utilizadas como matéria-prima para produção de biodiesel. Na Figura 2.4. pode-se visualizar as principais culturas utilizadas atualmente no Brasil.

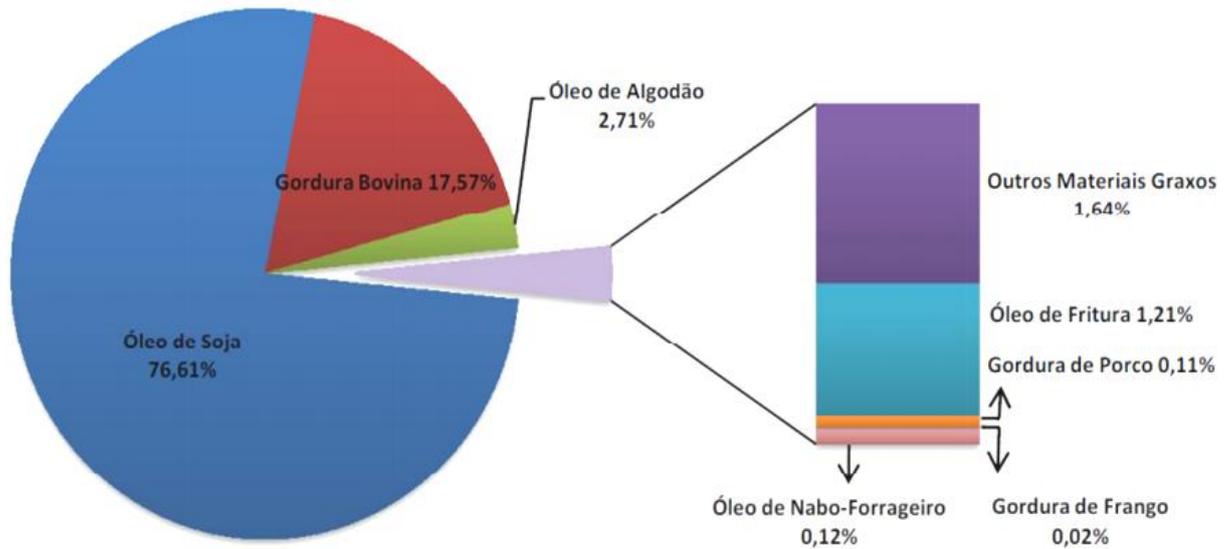


Figura 2.4. Matérias-primas utilizadas para produção de Biodiesel (ANP, 2013).

A utilização do óleo de soja é bem expressiva devido o cenário de produção brasileiro de grãos e óleos vegetais, visto que este é o principal óleo produzido e consumido no país. A produção desta oleaginosa representa 90% da produção de óleos vegetais, apresentando o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Em termos mundiais o Brasil se encontra como o segundo maior produtor desta oleaginosa, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (MAPA, 2008).

Como visto, a maior parte do biodiesel produzido deriva do óleo de soja, porém, praticamente todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Em 2010 dos 2,35 bilhões de litros de biodiesel produzidos no Brasil, 1,93 bilhões foram produzidos a partir de óleo de soja, comprovando que este óleo vem sendo a principal matriz para a produção do biodiesel (CONAB, 2010).

Além dos óleos vegetais, tem-se as gorduras animais, que vem apresentando um constante crescimento na sua utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel, principalmente quando trata-se da gordura bovina, devido o Brasil ter um dos maiores rebanhos bovinos do mundo. Esta, apresenta-se como a segunda matéria-prima na produção brasileira de biodiesel correspondendo por cerca de aproximadamente 19% do total produzido. O gado abatido em abatedouros e frigoríficos tem grande parte do animal aproveitada para diversos fins, sendo o mais comum a alimentação, com isso gera-se um grande rejeito de gordura dos animais que é descartada. Trata-se de um produto inserido numa estrutura de produção, processamento e dinâmica de mercado que tem como principal produto

a carne, mas que, também, estabelece a segmentação de outras indústrias, como a de higiene e limpeza (Martins et al., 2011).

Tratando-se dos óleos vegetais, é relevante ressaltar que a exploração de óleos comestíveis, como o óleo de soja pode comprometer a demanda por óleo e gordura como fontes de alimento, além de aumentar o custo da produção de biodiesel. Pela importância da soja tanto com relação às exportações quanto ao mercado interno de alimentos, é necessário que a dependência da produção de biodiesel em relação a essa matéria prima seja minimizada. Neste sentido, inúmeras pesquisas acadêmicas e industriais estão sendo conduzidas para seleção e adaptação de novas oleaginosas para serem empregues na matriz produtora de biodiesel, com isso pouco a pouco a soja vem perdendo espaço, conforme demonstra a Figura 2.5 (ANP, 2012).

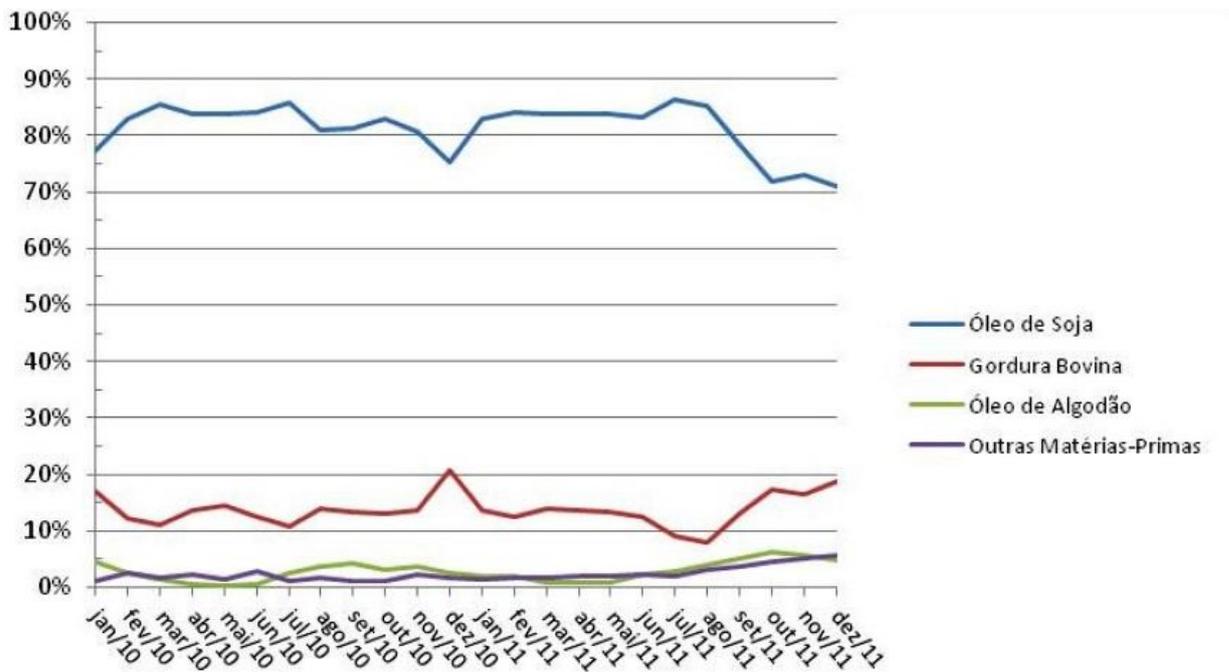


Figura 2.5. Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Janeiro de 2010 a Dezembro de 2011) (ANP, 2012).

Verifica-se que em pouco menos de 2 anos a utilização do óleo de soja para produção de biodiesel diminuiu cerca de 10%, e a tendência é que esta utilização seja cada vez menor. A excessiva concentração sobre uma única oleaginosa não é atraente para o programa de biocombustíveis, uma vez que a cadeia e os custos de produção podem vir a ficar muito dependentes de pressões do mercado (Rodrigues, 2006; Peres, 2006).

Vários fatores contribuem para o alto custo do biodiesel, tais como os reagentes, a natureza da purificação, seu armazenamento, etc. No entanto, o principal fator determinante

do custo de produção de biodiesel é a matéria-prima (Demirbas, 2007). De acordo com algumas pesquisas a matéria-prima corresponde atualmente por mais de 75% das despesas de produção de biodiesel (Figura 2.6.), o que é uma séria ameaça para a viabilidade econômica da indústria de biodiesel, pois o custo final deste depende, principalmente, do preço da matéria-prima (Meng et al., 2009).

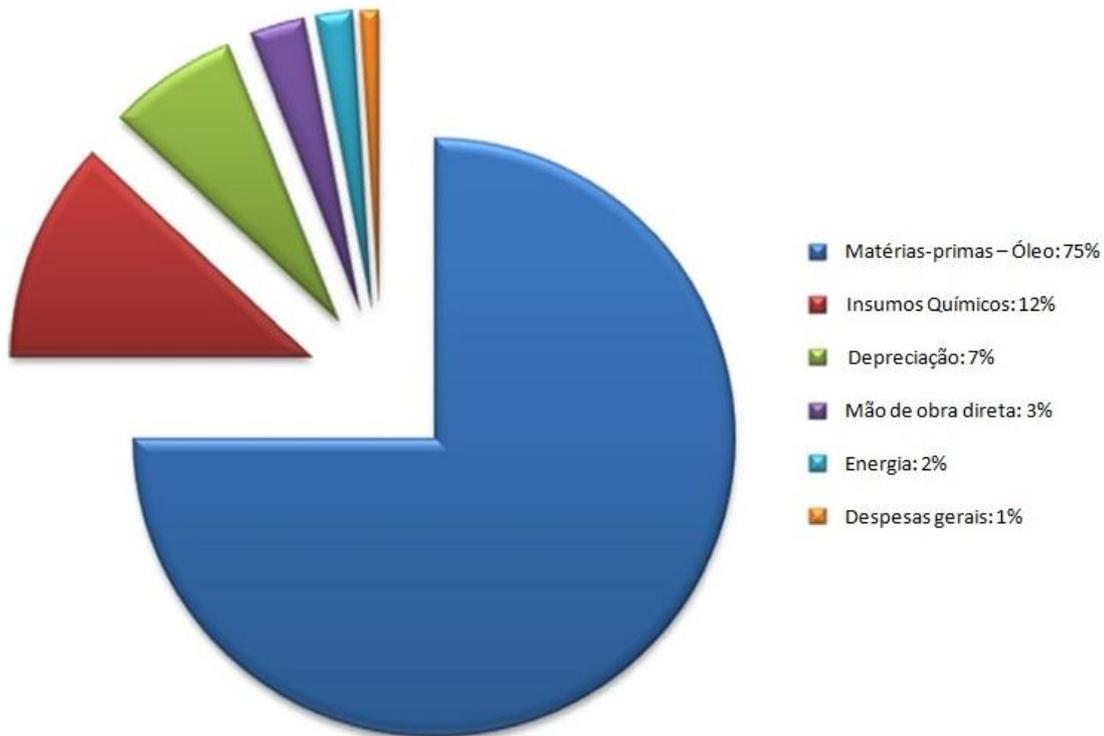


Figura 2.6. Custos gerais para produção do biodiesel (Adaptado de Meng et al., 2009).

No mundo, as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel comercial são o óleo de colza (84%), de girassol 13%, palma e soja 1% e outros 2% (Sohpal, et al., 2011, Ramachandran, et. al., 2013). Ainda, pode-se verificar o crescente aumento no preço dos óleos vegetais nos últimos anos, como mostra a Tabela 2.1. Este é um fator extremamente desvantajoso, pois o Biodiesel perde sua competitividade devido a estes preços elevados (Lin et al., 2011).

Tabela 2.1. Preço das principais culturas oleaginosas (R\$/ton) (Adaptado de: The American Oil Chemists' Society, 2010).

Data	Soja	Girassol	Amendoim	Palma	Colza	Coco
1998	985	1142	1634	991	983	1525
1999	726	842	1517	630	732	1099
2000	685	873	1397	479	758	658
2001	840	1197	1344	671	920	791
2002	1089	1207	2323	858	1199	915
2003	1291	1352	2403	981	1366	1285
2004	1111	1434	2248	799	1346	1297
2005	1168	1295	1899	848	1570	1189
2006	1572	1725	2486	1336	1738	1656
2007	2707	3343	4116	2178	2876	2664
2008	1685	1707	2731	1291	1770	1499
2009	1874	1911	2560	1527	1860	1599

Estes fatores, juntamente com a disponibilidade e custo da matéria-prima, as técnicas de produção, catalisador e operação, contribuem para o custo global de produção de biodiesel (Ng, et al. 2010, Sohpal, et al., 2011). Sendo este o obstáculo mais importante na industrialização e comercialização de biodiesel (Yan & Lin, 2009). Com isso, o uso de matérias-primas de menor custo, tais como óleos usados, óleos vegetais crus e álcool retificado para a produção de biodiesel através do método supercrítico é muito importante para a competitividade econômica de biocombustível (Vieitez et al., 2010).

A Associação para o Avanço da *Cost Engineering International* (ACEI) indica que planos de negócios para novos processos industriais pode ser baseado em informações de avaliações do custo de produção (COM). O COM pode ser definido como a soma ponderada de cinco fatores, o custo fixo de investimento (FCI), o custo de mão de obra operacional (COL), o custo da matéria-prima (CRM), custo de tratamento de resíduos (CWT) e custo dos serviços públicos (CUT) (Turton, et al., 2003). A Agência Internacional de Energia indica que para os biocombustíveis convencionais hoje, o fator custo principal é CRM, que responde por 45-70% do COM (International Energy Agency, 2011). Alguns estudos utilizando simulação computacional dos processos industriais para a produção de biodiesel descobriram que CRM compreende mais de 80% da COM na transesterificação catalisada convencional de

óleos refinados, enquanto CRM representa 67-77% do OCM transesterificação supercrítica de resíduos de óleos vegetais (Haas, et al., 2006; Kasteren & Nisworo, 2007; Lee et al., 2011).

Com isso, para evitar estes problemas, pesquisadores estão buscando conhecer novas maneiras para geração de biodiesel. Uma potencial solução para este problema é o emprego de matérias-primas alternativas de diferentes tipos, qualidades e custo. Baseia-se principalmente em matérias-primas de baixa qualidade, óleos obtidos a partir de árvores e microrganismos tais como algas. Além disso, a modificação genética também está sendo usada para introduzir características favoráveis ao biodiesel (Ghadge & Raheman, 2005; Oner & Altun, 2009).

Em geral, os óleos vegetais são formados por moléculas de triglicerídeos. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos de amendoim, dendê, coco, algodão, babaçu, girassol, mamona, colza, maracujá, abacate, mamona etc. (Ambiente Brasil).

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais. Segundo Benedetti et al. (2005), as diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Os óleos e gorduras residuais podem constituir também matéria-prima para a produção de biodiesel. Esses podem ser oriundos de lanchonetes e cozinhas, seja ela comercial, doméstica ou industrial, decorrente de frituras, de indústrias de alimentos fritos, de esgotos municipais ricos em óleos e graxas, além de indústrias de pescado e couro, dentre outras. Perante todas essas opções, a mais viável para a produção de biodiesel está no uso de matérias primas de baixa qualidade.

O Brasil apresenta uma extensa área geográfica, clima tropical e subtropical, que favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Mais recentemente, diversos estudos reportam, na mídia e literatura especializada, o potencial de fontes oleaginosas não usuais, oleaginosas perenes, como a macaúba e o pinhão-manso, consorciado com a produção de gado e grãos, ou, ainda, o desenvolvimento de biorreatores para a produção de óleos a partir de algas (Suarez et al., 2009).

2.2. Macaúba

A macaúba, de nomenclatura científica *Acrocomia aculeata*, pertence à família *Arecaceae* anteriormente denominada *Palmae*. A planta possui de 10 a 15 metros de altura, caulecínério com bases foliares persistentes, sendo a região dos nós coberta de espinhos escuros pontiagudos, com cerca de 10 cm de comprimento. As folhas verdes em diferentes

planos, dando um aspecto plumoso à copa, são pinadas, com comprimento variando de 4 a 5 m, com bainha fortemente espinescente, pecíolo indistinto, raque espinescente, ilustrado na Figura 2.7. As flores são de coloração amarelo-clara. Na Figura 2.8. apresenta-se o fruto da Macaúba, globuloso e levemente depresso-globuloso, seu diâmetro varia de 2,5 a 5,0 cm; perianto persistente castanho-escuro; epicarpo fino, liso, raro tomentoso hirsuto, castanho-amarelado a castanho-escuro, coloração não uniforme, quando imaturo; mesocarpo carnosofibroso, 5-6 mm espessura, fibras curtas, não agrupadas; endocarpo fortemente aderido ao mesocarpo, com parede óssea enegrecida; amêndoas oleaginosas comestíveis recobertas por uma fina camada de tegumento com 2,4 a 8,0 cm de comprimento e 2,3 a 3,0 cm de diâmetro (Marcato & Pirani, 2003; Lorenzi & Negrelle, 2006).

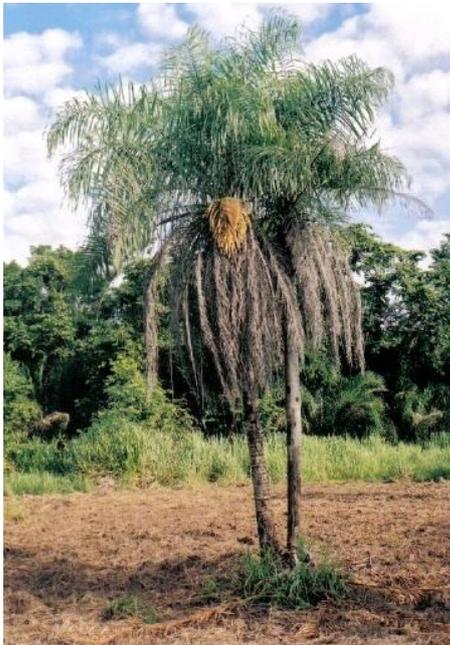


Figura 2.7. Pé de Macaúba (*Acrocomia Aculeata*)
(Fonte: Lorenzi & Negrelli, 2006).



Figura 2.8. Fruto da Macaúba (*Acrocomia Aculeata*)
(Fonte: Embrapa, 2009).

A espécie possui um forte potencial de usos, desde seu estipe, suas folhas e seus frutos. O óleo da amêndoa também tem utilização como óleo de cozinha e produção de sabão, contudo, por apresentar boa porcentagem de ácidos palmítico e oléico em sua composição química, tem usos nas indústrias de alimentos, cosméticos e indústrias oleoquímicas (Lorenzi & Negrelli, 2006; Agropalma, 2010).

A macaúba tem vasta distribuição geográfica nas Américas e no Brasil, sua área de ocorrência estende-se pelos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhada pela área de Cerrado. É considerada a palmeira de maior dispersão, no Brasil (Bora & Rocha, 2004; Lorenzi & Negrelli, 2006).

A palmeira da macaúba é uma importantíssima fonte de recursos, os quais são utilizados como alimentos, combustíveis, medicamentos caseiros, na cobertura das casas ou confecção de utensílios e adornos domésticos e, em alguns casos, como matéria-prima para as indústrias locais (Lorenzi & Negrelli, 2006).

Esta palmeira encontra melhores condições de rendimento em terras de cerrado, onde praticamente não sofre ataque de doenças e produz muito óleo, que representa cerca de 30% de cada fruta. Seu potencial oleaginoso se compara ou supera o potencial das plantas mais produtivas. Segundo o serviço brasileiro de respostas técnicas - SBRT (2008), estima-se que a macaúba tenha uma elevada produtividade de óleo do tipo oléico-palmítico e de óleo do tipo láurico e se compara favoravelmente com a produtividade do óleo de dendê.

O óleo extraído da polpa é de cor vermelho amarelado, rico em ácido oléico e palmítico e tem boas características para o processamento industrial, porém apresenta sérios problemas de perda de qualidade com o armazenamento (Bora & Rocha, 2004; Hiane et al., 2005). Conforme Hiane et al. (2005), quantitativamente, os principais ácidos graxos presentes na polpa de macaúba são o ácido oléico, 65,87% e o ácido palmítico, 15,96%. Todavia, a constituição e a composição bioquímica desta fruta são muito diversas, sendo que o mesocarpo pode conter até 70% de óleo em peso (Coimbra & Jorge, 2012).

Segundo a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006) a polpa fresca da macaúba apresenta 41,4% de umidade; 2,1% de proteínas; 40,7% de lipídeos; 1,8% de cinzas; 13,4% de fibra alimentar e 13,9% de carboidratos totais, oferecendo 404 kcal/100 g.

Ramos et. al (2008), reportam que a polpa de macaúba apresenta alto teor de fibras (13,76%) e dentre os minerais encontrados, o potássio é o que se apresenta em maior quantidade (~766,37 mg/100g), seguido pelo cálcio (61,96 mg/100g) e fósforo (36,70 mg/100 g). Ainda, na polpa de macaúba são encontradas concentrações elevadas de carotenóides, os quais são responsáveis pela sua coloração laranja (Rodriguez-Amaya et. al., 2008). Estes carotenóides são antioxidantes naturais que garantem estabilidade oxidativa aos óleos vegetais (Coimbra & Jorge, 2012).

Ao contrário da matéria-prima fóssil, as formações nativas e plantações de macaúba captam CO₂ atmosférico e geram biomassa para enriquecimento do solo com matéria orgânica. Além disso, a macaúba apresenta facilidade de extração e o baixo custo da produção de óleo, boa produtividade, e o biodiesel proveniente da palmeira enquadra-se nas especificações da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) (Agropalma, 2010).

Esses aspectos a tornam como uma das plantas oleaginosas promissoras para a inclusão na cadeia produtiva do biodiesel.

Segundo Suarez et al. (2009), um dos grandes desafios do processos de produção de biocombustíveis é dispor de matérias-primas capazes de atender às expectativas dos programas energéticos sem impactar de forma significativa na 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. No Brasil este tipo de atividade tem a capacidade de influenciar mudanças significativas em pequenas comunidades (Pinheiro, 2004).

2.3. Métodos de produção

A transesterificação é o processo tecnicamente mais eficiente e mais viável para a produção de biodiesel em larga escala, com minimização de subprodutos, desde que as matérias primas mantenham um nível mínimo de qualidade (NAE, 2005). Este processo pode ser conduzido na presença de catalisadores homogêneos (ácidos ou básicos) heterogêneos (químicos ou enzimáticos) ou em processo não catalítico utilizando um álcool em condições pressurizadas.

2.3.1. Catálise básica homogênea

A transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos de baixo custo é uma reação relativamente simples, que ocorre à pressão atmosférica, com temperaturas amenas e com menor razão molar álcool:óleo em relação a catalise ácida homogênea. As taxas de reação são cerca de 4000 vezes mais rápidas do que a catalise ácida quando utilizado a mesma quantidade de catalisador (Loterio et al., 2005; Suarez et al., 2007). Todos estes fatores tornaram a transesterificação de óleo vegetais via catálise básica, a mais aplicada mundialmente para produção de biodiesel nos processos industriais.

No entanto, a presença de água e ácido graxo em níveis elevados pode levar a reações indesejadas, tais como a saponificação e a hidrólise do éster, principalmente em reações conduzidas a altas temperaturas (Talukder et al., 2010).

A reação de saponificação, além de diminuir o rendimento da transesterificação, gera emulsões e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Sendo

assim, o uso de catalisadores homogêneos básicos em reações de transesterificação exige uma matéria-prima com especificações mais severas, envolvendo um número maior de etapas na produção do biodiesel (elevando os custos), gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos (principalmente na etapa de lavagem do biodiesel para neutralização do catalisador) e não possibilitando a recuperação do catalisador, pelo fato da remoção deste ser tecnicamente difícil. Portanto, devido a geração de grandes quantidades de resíduos e a dificuldade para reciclá-lo são as desvantagens deste processo (Xie & Huang, 2006; Encinar et al., 2007).

2.3.2. *Catálise ácida homogênea*

A transesterificação empregando catalisadores ácidos homogêneos minimizam certos inconvenientes causados na catálise básica alcalina, tal como a reação de saponificação (Kusdiana & Saka, 2004).

Para matérias-primas de elevada acidez, esta rota é recomendada uma vez que o catalisador ácido homogêneo pode promover a simultânea transesterificação do triglicerídeo e esterificação dos ácidos graxos livres para ésteres de ácidos graxos (Pinnarat & Savage, 2008; Knothe et al., 2005).

Na catálise ácida, os ácidos utilizados para a transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico, hidrocloreto e ácidos sulfônicos orgânicos (Balat & Balat, 2010). Esta rota é mais utilizada na reação de esterificação, sendo o ácido sulfúrico o catalisador homogêneo mais utilizado neste processo. No entanto o emprego de catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, apresenta uma cinética de reação muito lenta quando comparada com os catalisadores alcalinos. Outro inconveniente na utilização dos catalisadores ácidos tem a ver com a sua remoção do biodiesel, visando prevenir possíveis danos às partes integrantes dos motores, exige altas temperaturas, e requer uma alta razão molar álcool:óleo (Pinnarat & Savage, 2008).

2.3.3. *Catalisadores heterogêneos químicos*

Para fazer contornar as dificuldades encontradas com a utilização dos catalisadores homogêneos alcalinos ou ácidos, nomeadamente, nos processos de separação biodiesel/catalisador, começa a ser empregado uma linha alternativa de catalisadores sólidos, designados por catálise heterogênea (Puna et al., 2008).

A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos para a transesterificação dos triglicerídeos em biodiesel implicará a eliminação de diversos processos de lavagem/recuperação do catalisador e do próprio biodiesel, permitindo assegurar maior eficiência e rentabilidade do processo, baixando os seus custos de produção, havendo ainda a possibilidade de poder ser implementado em regime contínuo (Cordeiro et al., 2011, Kiss et al., 2007).

A utilização de catalisadores heterogêneos permite aumentar o tempo de duração do catalisador, pois não é necessário recirculação deste, nem regeneração do estado inicial do mesmo, visto que o tempo de utilização será claramente superior aos processos convencionais de catálise homogênea, acarretando menos substituições no reator, o qual será, necessariamente, de leito fixo catalítico (Kim et al., 2004). Tal fato implicará maior qualidade do produto final e do produto secundário, a glicerina.

Todavia, a principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos usados para a transesterificação é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo (Pinto et al., 2005).

2.3.4. *Catalisadores heterogêneos enzimáticos*

A transesterificação de triglicerídeos com um álcool, na presença de uma lipase extracelular ou intracelular tem sido utilizada para a produção de biodiesel, sendo mais comum, o uso dessas enzimas na sua forma imobilizada, permitindo o reuso desse biocatalisador, reduzindo custos e ainda melhorando a qualidade do produto obtido. A produção enzimática do biodiesel pode ser realizada usando solventes orgânicos (geralmente hexano ou heptano) ou simplesmente usando a mistura dos substratos (lipídeos e álcool). Neste último caso, é recomendado que o álcool seja adicionado em pequenas porções, de forma a manter baixas concentrações do mesmo, evitando assim a inativação da enzima (Rodrigues et al., 2008).

A transesterificação enzimática propicia temperaturas amenas de operação, facilidade de separação do glicerol gerado como subproduto e a purificação dos ésteres produzidos é facilmente realizada. Adicionalmente, as enzimas utilizadas como catalisadores heterogêneos podem ser recuperadas e reutilizadas por diversos ciclos (Moreau, 2008).

O uso de biocatalisadores é atrativo, pois o biodiesel obtido enzimaticamente poderia ser usado diretamente sem a necessidade de nenhuma purificação. Contudo, há fatores que limitam a aplicação em larga escala dos processos enzimáticos como o fato dos tempos reacionais serem muito longos e as transformações (e rendimentos) serem ainda baixas, o que resulta em monoglicerídeos, diglicerídeos e, às vezes, triglicerídeos no produto final (Antczak et al., 2009).

Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos na direção do desenvolvimento que visam reduzir os custos dos sistemas enzimáticos, no momento, o elevado custo de produção e purificação das enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção em grande escala de biodiesel com tais biocatalisadores (Madras et al., 2004; Silva et al., 2007).

Moreau (2008) ainda explica que a produção de biodiesel utilizando enzimas ocorre em velocidade consideravelmente menor que a catálise química rota alcalina. Isso leva a necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que aumenta os custos de produção. Logo, o uso de catalisador enzimático no processo produtivo do biodiesel necessita de estudos que consistem na otimização das condições de reação, para estabelecer características que as tornam disponíveis para aplicações industriais.

2.4. Método Supercrítico

Um fluido crítico é qualquer substância a uma pressão e temperatura determinadas, conhecidas como o ponto crítico. O ponto crítico é a temperatura mais alta a que o líquido e o gás (de uma substância pura) podem coexistir e corresponde a uma temperatura diferente para cada substância. Este ponto é caracterizado pela temperatura crítica, T_c , pressão crítica, P_c , e volume molar crítico, V_c , da substância. Em temperaturas e pressões acima dos valores críticos, o sistema encontra-se em uma fase denominada supercrítica na qual as propriedades são intermediárias entre as fases gasosa e líquida. Tipicamente a densidade dos fluidos nesta fase é similar àquela da fase líquida, o que reforça o poder solvente da substância neste estado. Por sua vez, a viscosidade, tensão superficial e a difusividade são próximas dos valores de gases, o que melhora as propriedades de transporte do solvente e faz com que limitações de transferência de massa em reações químicas sejam minimizadas quando comparadas com reações em fase líquida (Pinnarat & Savage, 2008).

Recentemente, a transesterificação não catalítica de óleos vegetais usando um álcool em condições pressurizadas é reportada, buscando agregar benefícios à qualidade do

combustível e ao meio ambiente (Madras et al., 2004; Silva et al., 2007; Pinnarat & Savage, 2008). A ideia básica do tratamento supercrítico é a relação entre pressão e temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, tais como constante dielétrica, viscosidade, densidade e polaridade. A diminuição da constante dielétrica do álcool no estado supercrítico acarretaria num acréscimo da solubilidade do óleo no álcool. Consequentemente, o álcool no estado supercrítico propiciaria um meio para formar uma única fase homogênea da mistura reacional, o que seria benéfico para o contato entre os reagentes e para a cinética da reação ser extremamente rápida (Demirbas, 2005).

A produção de biodiesel a partir da metodologia supercrítica é uma alternativa ao método catalítico uma vez que não tem as desvantagens inerentes tais como produtos saponificados ou a desativação do catalisador, além da sua baixa utilização de produtos químicos auxiliares, e produtos químicos associados ao tratamento de águas residuais e pré-tratamento de matérias-primas (Kulkarni & Dalai, 2006).

Apesar do processo convencional de transesterificação catalítica alcalina ser largamente utilizado em escala industrial este possui um alto custo de produção e elevada demanda de energia, pois envolve as etapas de reação, recuperação dos reagentes não convertidos, separação do catalisador dos reagentes, purificação dos ésteres, separação da glicerina e o tratamento do efluente líquido alcalino. As maiores dificuldades estão relacionadas com a mistura reacional contendo duas fases líquidas (óleo e álcool) e com a separação do catalisador que não pode ser reciclado. No caso da metodologia supercrítica, efluentes contendo ácido ou alcalino é evitado, não havendo necessidade de um pós-tratamento residual. Isto se deve a não utilização de catalisadores, e também ao fato do processo ocorrer de forma homogênea (Anitescu et al., 2008; Pessoa et al., 2010).

A produção do biodiesel como qualquer outro processo produtivo gera impactos no meio ambiente, porém existem processos que são menos impactantes que outros. Para mensurar estes fatores, existem algumas ferramentas que analisam os impactos ambientais dos diferentes processos produtivos de biodiesel, aqui enfatiza-se a Análise de Ciclo de Vida (ACV) (ABNT, 2009). A partir desta, pode-se observar que utilizando como matéria-prima óleos vegetais virgens, o processo de reação supercrítico sem uso de catalisadores não gera nenhum tipo de resíduos líquidos perigosos ou sais, diferentemente dos processos convencionais, que geram resíduos, fazendo com que seja necessária uma etapa de tratamento de efluentes.

Outra vantagem do processo supercrítico, segundo Kiwjaroun et al. (2009), é que o mesmo não é sensível a presença de água e de ácidos graxos livres, sendo assim, não é

necessária uma etapa de pré-tratamento. Os autores ainda ponderaram que o método supercrítico é vantajoso em comparação ao método convencional, devido à menor quantidade de água residual gerada, no entanto, a grande quantidade de álcool utilizada no processo ocasiona um elevado impacto ambiental, com isso, pesquisas que objetivam reduzir as condições operacionais (pressão, temperatura) e a quantidade de álcool utilizada no processo, faz-se necessária.

Marulanda (2012) também avaliou os possíveis impactos ambientais do processo de produção de biodiesel pelos métodos supercrítico e convencional. Os resultados da avaliação indicam que o processo supercrítico, mesmo quando se trabalha a uma razão molar 42:1, tem um impacto ambiental menor do que o processo catalisado por base de convencional.

Sendo assim, considerando as categorias de impactos ambientais as quais incluem o uso de recursos naturais, a saúde humana e as consequências ecológicas, o processo supercrítico é mais indicado, pois embora gaste mais energia que os outros para que ocorra a reação, as etapas de recuperação do álcool e purificação dos produtos são muito mais simples, permitindo uma redução na energia total consumida em comparação com os outros processos (Kiwjaroun et al., 2009). Visto os diversos benefícios que esta metodologia pode proporcionar, atualmente é grande o interesse nesta rota tecnológica, a Tabela 2.2 e 2.3 traz diversos estudos que vem sendo realizados utilizando a tecnologia com fluídos supercríticos em batelada e contínuo, respectivamente.

Tabela 2.2. Resultados obtidos na literatura referentes à reação de transesterificação de óleos em condições pressurizadas num reator em batelada.

Referência	T (°C)	P (MPa)	Razão molar	Tempo de reação	Óleo/álcool	Cossolvente ou Água	Ésteres (~)
Kusdiana & Saka, (2004)	350	43	42	4	Canola/Metanol	36% H ₂ O ⁸	100%
Madras et al. (2004)	350	20	40	40	Girassol/Metanol	--	96%
Cao et al. (2005)	280	6,4	24	10	Soja/Metanol	0,05% C ₃ H ₈ **	98%
Han et al. (2005)	280	14,3	24	10	Soja/Metanol	0,2% CO ₂	98%
D'Ippolito et al. (2007)	290	10	12	--	Soja/Metanol	--	100%
Hegel et al. (2007)	270	10,9	65	10	Soja/Metanol	13% C ₃ H ₈ **	96,7%
Rathore & Madras (2007)	350	20	40	40	Palma e Pinhão Manso/Metanol	--	90%
Schulte (2007)	325	8	40	20	Gordura de Frango, "Tall oil"/Metanol	--	91%
Varma & Madras (2007)	350	20	40	40	Mamona e Linhaça/Metanol	--	98%
Demirbas, (2008)	230-250	--	41	8	Semente de Algodão/Metanol	--	60-98%
Song et al. (2008)	350	40	45	5	Palma/Metanol	--	95%
Aimaretti et al. (2009)	280	6,2-7,4	15-20	20-120	Soja/Metanol	--	94-96%
Gui et al. (2009)	349	--	33	30	Palma/Etanol	--	79,2%
Hawash et al. (2009)	320	8,4	43	4	Pinhão Manso/Metanol	--	100%
Tan et al. (2011)	280	15	30	20	Palma/Metanol	0,6% Heptano*	66%
Jomtib et al. (2011)	300	--	45	50	Palma/Metanol	--	89,4%
Lee et al. (2012)	270	10	40	45	Canola/Metanol	--	102%
Ong et al. (2013)	322	16,7	30	7,93	Sumaiúma/Metanol	--	95,5%
Ghoreishi & Moein (2013)	271,1	23,1	33,8	20,4	Residual de Fritura/Metanol	--	95,27%

* Em relação à massa de álcool

** Em relação à massa de substrato

Tabela 2.3. Resultados obtidos na literatura referentes à reação de transesterificação de óleos em condições pressurizadas num reator contínuo.

Referência	T (°C)	P (MPa)	Razão molar óleo:álcool	Tempo de reação (min)	Óleo/álcool	Cossolvente ou Água	Ésteres (~)
Iijima et al. (2004)	450	40	--	4	Canola/Metanol	--	100%
Bunyakiat et al. (2006)	350	10	42	6	Coco e Palma/Metanol	--	95/96%
He et al. (2007)	310	35	40	25	Soja/Metanol	--	77%
Silva et al. (2007)	350	20	40	15	Soja/Etanol	--	85%
Vieitez et al. (2008)	350	20	40	--	Soja/Etanol	--	77,5%
Vieitez et al. (2008)	350	20	40	--	Soja/Etanol	10% H ₂ O**	68,1%
Cong et al. (2010)	400	15	9	10	Trioleína/Metanol	--	98%
Marulanda et al. (2010)	400	15	9	6	Gordura de Frango/Metanol	--	100%
Silva et al. (2010)	325	20	20	45	Soja/Etanol	--	70%
Trentin et al. (2011)	325	20	20	50	Soja/Etanol	0,2% CO ₂ **	80%
Vieitez et al. (2011)	3porosi 200	20	20	15-50	Mamona/Etanol	--	75%
Silva et al. (2012)	325	20	20	30	Soja/Etanol	--	75%
Gonzalez et al. (2013)	300	20	40	--	Residual de Fritura /Etanol	10% H ₂ O**	81,7%
Tsai et al. (2013)	300	10	25	13	Residual de Fritura/Metanol	--	90%
Navarro-Diaz et al. (2013)	325	15	30	35	Macaúba/Etanol	5% H ₂ O**	69,6 %

* Em relação à massa de álcool

** Em relação à massa de substrato

2.4.1. Processo batelada

Há vários relatos na literatura da utilização do processo supercrítico em batelada para produção de biodiesel (Meei et al., 2009; Saka & Isayama et al., 2009; Tan et al., 2009; Campanelli., et al., 2010; Hee et al., 2011). Kusdiana & Saka (2004) estudaram o efeito da água sobre o rendimento dos ésteres metílicos na transesterificação de triglicerídeos via metanol supercrítico, em reatores em batelada sob a condições de 350°C de temperatura, razão molar de 42:1 de metanol para óleo, e pressão de 43 MPa. Os autores compararam os métodos alcalino, ácido e supercrítico, e notaram que na transesterificação alcalina a conversão foi ligeiramente reduzida quando maiores teores de água foram adicionados.

Madras et al. (2004) investigaram a transesterificação do óleo de girassol em metanol e etanol supercrítico em várias temperaturas (200-400°C) a 20 MPa, e relataram 96% de conversão nas condições otimizadas de 350°C de temperatura, razão molar de álcool para óleo de 40:1 em 40 min de reação.

Cao et al. (2005) utilizaram propano como cossolvente na transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico avaliando a temperatura entre 200 e 330°C, proporções de 0 a 0,5:1 de propano em álcool, razão molar óleo:metanol de 6 a 42:1 num tempo de residência de 5 a 30 min. Os autores observaram que ao utilizarem o propano como cossolvente no sistema da reação, verificou-se uma diminuição significativa da severidade das condições necessárias para a reação em condições supercríticas, podendo fazer com que a produção de biodiesel utilizando este método seja viável como um processo industrial.

Han et al. (2005) realizaram a transesterificação de óleo de soja via metanol supercrítico na ausência de catalisador. Os autores adicionaram CO₂ como cossolvente à mistura de reação a fim de diminuir as condições operacionais, verificando também uma diminuição significativa dos parâmetros operacionais requeridos para esta reação. Notaram que, com uma temperatura de reação de 280°C, quando adicionado CO₂ alcançou-se uma conversão de 98% de ésteres metílicos em 10 min de reação a uma pressão de reação de 14,3 MPa.

D'Ippolito et al. (2007) analisaram a utilização de um processo em duas etapas para a produção de biodiesel a fim de minimizar o consumo de calor e de energia de bombeamento que são muito elevados no método tradicional. Dois reatores com remoção do glicerol intermediário foram utilizados num sistema de recuperação de calor. O modo de funcionamento e as condições do processo foram determinados com base na minimização do

consumo de energia e o cumprimento das restrições de qualidade do produto. Os resultados indicaram que a realização da reação de transesterificação em dois passos permite a utilização de uma proporção de metanol:óleo bem mais baixa (10-15).

Hegel et al. (2007) defendem que as elevadas taxas de reação justificam a aplicação comercial do processo de transesterificação não catalítica utilizando fluidos supercríticos. Em seu trabalho, os autores avaliaram as transições de fase do reator. E a partir de observações diretas e da modelagem do comportamento de fase, puderam obter uma melhor compreensão do processo de transesterificação supercrítica utilizando metanol. Os autores obtiveram aproximadamente 97% de conversão em ésteres em condições operacionais brandas, de temperatura de 270°C e baixos tempos reacionais (10 min), isto se deve a adição do cossolvente no meio reacional.

Rathore & Madras (2007) investigaram a síntese de biodiesel a partir de óleos de palma, amendoim, pongamia, pinnata e pinhão manso em metanol e etanol sem utilizar qualquer catalisador nas condições de temperatura de 200-400°C a pressão de 20 MPa. Os autores avaliaram as variáveis que afetam a conversão durante a transesterificação, tal como a razão molar de álcool para óleo, temperatura e o tempo. Notaram que conversões altas (>80%) foram obtidas num tempo de 10 min, e conversões quase completas foram obtidas dentro de 40 min para a síntese de biodiesel em álcoois supercríticos.

Schulte (2007) investigou a utilização de óleo de frango e “*tall oil*” para produção de biodiesel. A metodologia escolhida foi com metanol supercrítico, devido a baixa qualidade do óleo, pelo fato do método não requerer nenhum catalisador. Ambos os óleos foram tratados com metanol supercrítico para produção de biodiesel e os resultados indicaram que tanto o óleo de frango quanto o “*tall oil*” podem ser convertidos com êxito em um único passo, com rendimentos superiores a 89% (de um máximo de 91%) e 94%, respectivamente. O autor pode então confirmar que o “*tall oil*” bruto pode também ser utilizado neste sistema como matéria-prima para produção de biodiesel.

Varma & Madras (2007) sintetizaram biodiesel a partir do óleo de mamona e de linhaça, utilizando metanol e etanol em condições subcríticas e supercríticas a partir de 200°C a 350°C e 10 MPa, investigando os efeitos da razão molar de álcool para óleo, da temperatura e do tempo de reação. Desta forma a 350°C, 20 MPa, razão molar de álcool para óleo de 40:1 e tempo reacional de 40 min, puderam obter uma conversão de até 98% em ésteres.

No trabalho desenvolvido por Song et al. (2008) um reator em batelada foi utilizado para síntese de biodiesel a partir de óleo de palma com metanol supercrítico sem uso de

catalisador. Os experimentos foram realizados em diferentes condições operacionais, na faixa de temperatura de 200-400°C, razão molar de metanol para óleo (3-80) e tempo de reação (0,5-20 min). O estudo demonstrou que o teor de ésteres aumentou consideravelmente com a temperatura acima do ponto crítico na razão molar de metanol para óleo de 30:1. No entanto verificaram que acima de 300°C o teor de ésteres é afetado pela decomposição térmica.

Aimaretti et al. (2009) avaliaram alguns pontos como o rendimento do processo, consumo de metanol e a qualidade do combustível gerado, a fim de analisar a viabilidade econômica do processo de biodiesel supercrítico. Este foi obtido a partir da reação entre o óleo de soja refinado com metanol supercrítico a temperatura de 280°C e razão molar de metanol para óleo 15:1 e 20:1. Após a reação, o metanol que não reagiu, água e outros componentes voláteis foram removidos do produto por purificação com azoto a 110°C. A produção de biodiesel por meio da reação de óleos em metanol supercrítico sob as condições utilizadas neste trabalho não produziu praticamente nenhum subproduto glicerina pelo fato do glicerol ser transformado em produtos de menor tamanho molecular e água. Isto simplifica o refino do biodiesel produzido e o rendimento do processo foi de 94-96%.

Gui et al. (2009) prepararam biodiesel a partir de óleo de palma refinado usando a reação de transesterificação não catalítica via etanol supercrítico. O efeito das variáveis temperatura de reação (300-400 ° C), tempo de reação (2-30 min) e razão molar de etanol (5-50) no rendimento foi avaliado. Os autores relatam que as condições ótimas do processo foram na temperatura de 349°C, tempo de reação de 30 min e razão molar de etanol para óleo 33:1 com rendimento de 79,2%.

Hawash et al. (2009) realizaram a transesterificação do óleo de pinhão manso usando metanol supercrítico estudando diferentes condições de temperatura, pressão e razão molar. Os produtos da reação foram analisados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia de camada fina (TLC) e titulação com KOH. Os resultados revelaram que 100% de rendimento em ésteres podem ser obtidos usando metanol supercrítico dentro de 4 min, a uma temperatura de 320°C e sob uma pressão de 8,4 MPa, sendo a razão molar de metanol para óleo de 43:1.

Lee et al. (2012) realizaram a síntese de biodiesel a partir de resíduos de óleo de canola utilizando metanol supercrítico. O maior rendimento de biodiesel foi alcançado em condições de temperatura e pressão relativamente moderadas, de a 270°C, de 10 MPa, respectivamente.

Ong et al. (2013) reportam um rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos de 95,5% na transesterificação do óleo de *Sumauna*. Os autores estudaram o efeito de diferentes variáveis do processo e constataram que a maior influencia foram da razão molar de metanol para óleo, tempo de reação, pressão e temperatura, respectivamente.

Ghoreishi & Moein (2013) utilizaram a metodologia de superfície de resposta (RSM) para analisar o efeito de quatro variáveis independentes (razão molar de metanol para óleo, temperatura de reação, pressão e tempo reacional) sobre o rendimento da produção de biodiesel por meio do método que utiliza metanol em condições supercríticas. Os autores adotaram como matéria-prima resíduos de óleo, e nas melhores condições encontradas obtiveram um rendimento máximo previsto de 95,27%.

Observa-se que neste processo, altos rendimentos são obtidos, no entanto, o processo em batelada apresenta algumas desvantagens, como: longo tempo de reação quando comparado ao processo contínuo e baixa qualidade dos produtos formados. Porém esse método apresenta uma maior facilidade de se analisar os compostos monoglicerídeo e diglicerídeo formados nas reações (He et al., 2007).

2.4.2. Processo contínuo

A maior parte da produção de biodiesel através da metodologia de transesterificação supercrítica baseia-se no processo em batelada. No entanto visto que o método requer elevadas condições de temperatura e pressão, grande quantidade de álcool e relativamente maiores tempos, que em geral, envolve maiores custos, seria muito vantajoso operar sob condições de produção contínua. Alguns sistemas vem sendo desenvolvidos para transesterificação contínua nessas condições de processo, este resulta em uma maior eficiência de produção e maior qualidade do produto (Harvey, 2003).

O processo contínuo tem como vantagem principal o reator, no qual elevadas pressões podem ser mais facilmente controladas e operadas. De forma genérica, os resultados indicam uma cinética mais lenta do que no processo em batelada e, alguns autores sugerem problemas relacionados à homogeneização do meio reacional e separação de fases no interior do reator durante o curso da reação (Hegel et al., 2007).

Iijima et al. (2004) desenvolveram este processo no intuito de diminuir a formação de glicerol. Neste a transesterificação não catalítica e a decomposição térmica dos constituintes acontece simultaneamente. Quando levado a temperaturas de 450°C e pressão de 40 MPa num

tempo de reação de 4 minutos o produto formado possui quase as mesmas propriedades do biodiesel tradicional.

Bunyakiat et al. (2006) estudaram a produção contínua de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo de coco e óleo de semente de palma, com metanol supercrítico sem o uso de qualquer catalisador. Os experimentos foram realizados num reator tubular, e as reações foram estudadas utilizando temperaturas de 270, 300 e 350°C, a uma pressão de 10 MPa e com 19 diferentes razões molares de metanol:óleo (6-42). Verificou-se que as melhores condições para a produção de ésteres metílicos a partir de óleo de coco e óleo de semente de palma residia na temperatura de 350°C, razão molar de metanol:óleo de 42:1, num tempo de 6,6 min. As conversões foram de 95 e 96% em peso de óleo de coco e óleo de semente de palma, respectivamente.

He et al. (2007) avaliaram o sistema de transesterificação contínua de óleo vegetal utilizando metanol supercrítico em um reator tubular. Observaram que aumentando a proporção de metanol, a pressão e a temperatura de reação pode-se aumentar o rendimento da produção de forma eficaz. No entanto, reações paralelas com os ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados ocorrem quando a temperatura da reação é acima de 300°C, o que resultou na diminuição da conversão. Os autores concluíram que a condição de reação ótima foi: razão molar de álcool:óleo de 40:1, tempo de residência de 25 min, pressão de 35 MPa e temperatura de 310°C. No entanto, o rendimento máximo de produção foi de apenas 77% devido as reações de decomposição causadas pelas elevadas condições de temperatura.

Silva et al. (2007) investigaram a produção de ésteres etílicos do óleo de soja através de etanol supercrítico. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 200-375°C e 7-20 MPa de pressão, com razão molar óleo:etanol de 1:10 a 1:100. Os melhores resultados em ésteres foram verificados em torno de 350 °C de temperatura e 20 MPa de pressão, usando uma relação molar óleo:metanol de 1:40 e com um tempo de reação de aproximadamente 15 minutos, obtendo uma conversão em ésteres etílicos de cerca de 80%.

Vieitez et al. (2008) avaliaram a eficiência da reação de transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico num processo contínuo sem o uso catalisador sob diferentes concentrações de água. As experiências foram realizadas a 350°C e 20 MPa, com uma razão de óleo:etanol de 1:40. Sem a presença de água, teores ésteres de 77,5% foram obtidos, enquanto que a máxima concentração de ésteres etílicos obtidos para um teor de água de 10% em peso foi de 68,1%. Os autores atribuem estes valores às reações de decomposição e isomerização dos ácidos graxos insaturados, sendo estes significativamente afetados pela taxa

de fluxo, visto que houve uma redução acentuada na proporção de C18:2/C16:0 no produto final em comparação com o óleo de partida.

Cong et al. (2010) avaliaram a síntese do biodiesel sob condições supercríticas. No estudo, realizaram a transesterificação supercrítica de trioleína com metanol, utilizando temperaturas de 355-400°C e 15 MPa. A razão molar de metanol para trioleína foi fixada em 9:1, e o tempo de residência variou de 0,5 a 10 min. Um modelo de três etapas cinética foi proposto para prever as concentrações de trioleína, dioleína e monooleína durante a reação. Reações de dioleína para monooleína e de monooleína ao glicerol são consideradas reações reversíveis. Comparado com o modelo de uma etapa, o modelo de três etapas representou melhor as evoluções das reações intermediárias.

Marulanda et al. (2010) realizaram a transesterificação supercrítica da gordura de frango com metanol, e investigaram diferentes temperaturas (350, 375 e 400°C), pressões (5, 10 e 14 MPa), razões molares de metanol para gordura de frango (3:1-12:1), e tempos de residência (3-10 min). Os melhores resultados experimentais foram obtidos nas seguintes condições: 400°C, 15 MPa, razão molar de 9:1, e tempo de residência de 6 min. Os autores evidenciam que devido à baixa quantidade de metanol utilizada no presente estudo, em comparação com os processos de transesterificação semelhantes (acima de 40:1), os custos associados com o bombeamento, pré-aquecimento, e recuperação do metanol em excesso é grandemente reduzido.

Silva et al. (2010) investigaram o processo contínuo de produção de biodiesel etílico de soja nas condições operacionais de: pressões de 5 a 10 MPa, temperatura de 250°C a 325°C e razão molar óleo de soja : etanol de 1:10 a 1: 40. Avaliou-se a influência da adição de cossolvente CO₂ na reação. Obtiveram rendimento da reação de 70%, e a adição do cossolvente não afetou positivamente a conversão em ésteres na reação.

Jomtib et al. (2011) examinaram a transesterificação não catalítica de óleo de palma refinado, utilizando metanol como solvente supercrítico, com e sem a presença do cossolvente (tolueno, benzeno, e hexano). Sem a presença do cossolvente, os ésteres foram produzidos através da transesterificação não catalítica de óleo de palma a 300°C, usando uma razão molar de metanol para óleo de 45:1, obtendo-se 89,4% de conversão após 50 min. Maiores conversões foram obtidas com a adição de tolueno ou benzeno (10% v/v), como cossolvente para 92,1 e 95,1%, respectivamente, e ao mesmo tempo reduziu a quantidade necessária de metanol de 45:1 a 25:1. Porém sob a maioria das condições, a conversão diminuiu com a adição de hexano, devido às suas propriedades anti-solvente.

Trentin et al. (2011) descreveram a transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico num processo contínuo, livre de catalisador num reator microtubo usando o dióxido de carbono como cossolvente. As experiências foram realizadas numa gama de temperaturas de 250-325°C, a pressão de 10 MPa e 20 MPa, razão molar óleo:metanol de 1:20 e 1:40, e 0,05:1 a 0,2:1 de cossolvente, em relação à massa de substrato. Os autores puderam concluir que a pressão, a temperatura e a proporção de cossolvente tiveram um efeito positivo sobre a conversão, com rendimentos consideráveis conseguidos a 325°C, 20 MPa, razão molar de óleo:metanol de 1:20, usando CO₂ a uma proporção de massa de substrato de 0,2:1.

Na alcoólise supercrítica de óleos vegetais ocorrem simultaneamente diversos fenômenos de decomposição. A fim de estudar o efeito separadamente de tais fenômenos, Vieitez et al. (2011) misturaram ésteres provenientes de óleo de soja com etanol numa proporção molar 40:3 (etanol:óleo) em diferentes condições experimentais em um sistema supercrítico contínuo, a 20 MPa e temperatura variando em 250-375°C. Observaram que o teor de ésteres das amostras processadas foram menores do que o correspondente à mistura original, indicando a ocorrência de processos de decomposição, notando ainda que este efeito era mais acentuados à medida que a temperatura aumentava e a taxa de fluxo diminuía.

Silva et al. (2012) relataram dados experimentais sobre a produção ésteres etílicos de ácidos graxos em um reator tubular contínuo para a produção não-catalítica de biodiesel avaliar. Os autores obtiveram teores de ésteres de aproximadamente 75% para a configuração de reciclagem nas condições experimentais de 20 MPa, 325°C, razão molar de óleo em etanol de 6:1 e 30 minutos de tempo de residência. Tsai et al. (2013) avaliaram o comportamento cinético da transesterificação não catalítica de resíduos óleo de cozinha com metanol supercrítico, e constataram que ao utilizar este processo, a presença dos ácidos graxos livres no óleo de cozinha contribuiu positivamente para a produção dos ésteres.

2.4.3. Efeito da adição de água e ácidos graxos livres

Quase todas as matérias-primas de baixo custo são caracterizadas por terem uma elevada quantidade de ácidos graxos livres. Sendo assim, sem a realização de uma etapa de pré-tratamento, o método convencional por catálise alcalina é afetado negativamente. Em contrapartida no método supercrítico não é influenciado, uma vez que estes são convertidos simultaneamente (Warabi et al., 2004). Esta metodologia possibilita a utilização de óleos e gorduras brutas, que contêm sempre altos percentuais de ácidos graxos livres, mas que são

bem mais acessíveis (He, et al., 2007; Kasteren, et al., 2007; Marchetti, et al., 2007), podendo utilizar este tipo de matéria-prima de baixa qualidade sem acarretar prejuízos à qualidade do produto gerado (Kusdiana & Saka, 2004; Vieitez et al., 2008)

A maioria dos resíduos de óleos vegetais e óleos brutos geralmente contêm água e ácidos graxos livres, isto pode reduzir a eficiência da produção de biodiesel a partir destes substratos pelas rotas convencionais. Na produção de biodiesel a partir do catalisador alcalino 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 um aumento da viscosidade, e formação de géis, tornando difícil a separação glicerol. Ainda, pelos sistemas alcalinos serem extremamente sensíveis a estes componentes, o álcool utilizado nas reações deve ser anidro (Zhang et al., 2003; Demirbas, 2005). Como consequência, nesta rota, o teor de água superior a 0,06% reduz significativamente a produção de ésteres. Da mesma forma a transesterificação ácida é quase totalmente inibida pelo teor de água de 0,5 % (Loterio et al., 2005; Vyas et al., 2010).

Na catálise ácida, os ácidos utilizados para a transesterificação incluem os ácidos sulfúrico, fosfórico, hidrocloreto e sulfônicos orgânicos. Embora a transesterificação por catálise ácida seja mais lenta que a alcalina (Balat & Balat, 2010), ela é mais adequada quando o óleo usado tem alta concentração de ácidos graxos livres e água, uma vez que o catalisador ácido homogêneo pode promover a simultânea transesterificação do triglicérido e esterificação dos ácidos graxos livres para ésteres de ácidos graxos (Pinnarat & Savage, 2008). O rendimento obtido é elevado (99%), porém são necessárias maiores temperaturas (acima de 100°C) e mais de 24 horas de reação para alcançar este nível de conversão (Knothe et al., 2005). Além de que, o uso de um catalisador ácido tem suas desvantagens, uma vez que apresenta-se menos eficiente quando comparado com o alcalino, e a água produzida pela esterificação dos ácidos graxos livres com álcool inibe a transesterificação de glicéridos (Sharma et al., 2008).

Na metodologia supercrítica independente da quantidade de água presente na solução, o rendimento mantém-se constante, enquanto que tanto na catálise básica quanto na ácida o rendimento diminui. Observa-se também um comportamento semelhante na presença de ácidos graxos livres, neste caso a catálise básica apresenta-se menos eficiente do que as outras devido à saponificação. Kusdiana & Saka, (2004) mostraram que o sistema supercrítico não é sensível a presença de água e/ou do conteúdo de ácidos graxos livres presente na matéria-

prima. Tais aspectos são altamente interessantes uma vez que permitem eliminar etapas de pré-tratamento da matéria-prima.

A transesterificação via metanol supercrítico utilizando óleo de colza para conversão em biodiesel foi investigada por Kusdiana & Saka (2004). Ainda avaliaram o efeito teor de água na produção de ésteres metílicos e compararam com os métodos que utilizam catalisadores alcalinos e ácidos. Para reações catalíticas utilizando ácido, apenas 0,1% de adição de água pode levar a uma redução significativa do rendimento de ésteres metílicos, a conversão foi reduzida 6% quando 5% de água foi adicionada. O mesmo comportamento foi observado para o processo que utilizou catalisadores alcalinos. Já no método supercrítico a quantidade de água adicionada para o sistema de reação não tem qualquer efeito significativo sobre a conversão, a presença de água teve efeito positivo na formação de ésteres metílicos, e as melhores condições de reação foram 350°C, 43 MPa e tempo de residência de 4 min com um razão molar de 42 em metanol (Kusdiana & Saka, 2004).

Nota-se que nas rotas convencionais, a presença de ácidos graxos livres proporciona efeitos negativos, quando presentes, provocam a formação de água de sabão, consome catalisador e reduzindo sua eficácia, além de diminuir o rendimento e a qualidade do produto, resultando numa baixa conversão (Kusdiana & Saka, 2004).

Marchetti & Errazu (2008) avaliaram diferentes processos para produção de biodiesel utilizando óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres, dentre eles, o método supercrítico, e confirmaram o bom desempenho desta metodologia para a produção de biodiesel, utilizando estas matérias-primas. Ainda, a presença de água no método supercrítico caracteriza-se pela separação mais fácil do produto, uma vez que o glicerol, um co-produto da transesterificação, é mais solúvel em água do que em metanol (Wen et al., 2009).

Utilizando o método supercrítico, várias matérias-primas de baixa qualidade podem ser convertidas em biodiesel com alto rendimento e maior facilidade, em comparação com o método de catálise alcalina utilizando matérias-primas nas mesmas condições. Este método também elimina a necessidade de uma etapa de pré-tratamento para a remoção dos ácidos graxos livres como geralmente é realizada nos métodos convencionais com catalisadores (Lee & Saka, 2010). O processo apresenta uma alta tolerância a impurezas, e conforme Tan et al. (2008) nenhuma reação secundária de saponificação foi identificada.

Vieitez et al. (2008), realizaram experimentos em um processo contínuo utilizando etanol supercrítico e percentuais de água 0, 2,5, 5, 7,5 e 10%, constatando que nas condições de 350°C e 20 MPa, com um tempo de residência de 28 min, rendimentos em ésteres de 77,

70, 68, 60 e 64%, respectivamente, foram obtidos. Neste mesmo trabalho, os autores sugerem que o tempo de residência influencia na decomposição dos ácidos graxos à medida que se utiliza um percentual de água no meio reacional, a concentração máxima de ésteres de ácidos graxos foram obtidas em menos de 28 min. quando utilizados 0, 2,5, e 5% de água, enquanto que os valores mais elevados (7,5 e 10%) precisaram de 42 min. para chegar ao máximo rendimento. Notaram que o maior rendimento em ésteres foram obtidos nos níveis mais elevados a 300°C e 52,5 min. o aumento do teor de água de 0 para 5% conduziu a um aumento na concentração de ésteres de 29,7 para 70,0%, respectivamente.

Vieitez et al. (2009) relatam o efeito da temperatura (250 a 350°C) e o teor de água (5 a 10% em peso) sobre os fatores: rendimento e decomposição dos ésteres. Observaram que a temperatura afeta significativamente o grau de degradação, cerca de 12 e 28% em 325 e 350°C, respectivamente, quando adicionado 5% de água no meio reacional em elevados tempos de residência. Além disso, notaram que o fenômeno de degradação diminuiu a medida que a concentração de água aumentou de 0% para 10%.

Vieitez et al. (2011) avaliaram o efeito da adição de ácidos graxos livres em várias proporções em diferentes óleos vegetais (óleo de soja, óleo de farelo de arroz, e óleo de girassol altamente oleico) sobre a eficiência da conversão em ésteres etílicos por meio da transesterificação supercrítica em modo contínuo. Utilizando óleo de soja nas condições de 300°C e 20 MPa, razão molar álcool:óleo de 40:1, pode-se obter 53% de ésteres. Em condições idênticas, quando adicionados 10% de AGL no óleo de soja o teor de éster subiu para 91%. Um efeito semelhante foi observado nos outros óleos. Os resultados mostraram que a adição de AGL é uma forma de favorecer a transesterificação.

Vários efeitos favoráveis neste processo podem ser atribuídos à presença de níveis elevados de ácidos graxos livres na matéria-prima, este pode desenvolver um papel de catalisador na transesterificação, proporcionar uma elevada taxa de esterificação e um efeito de diluição no glicerol no meio da reação (evitando assim várias reações secundárias indesejadas). Todos estes fatores levam a altas eficiências, mesmo em condições mais suaves de reação, minimizando fenômenos de decomposição, que tem sido visto como um dos principais inconvenientes do método supercrítico (Vieitez et al., 2012).

No estudo realizado Gonzalez et al. (2013), os autores avaliaram a transesterificação etílica e metílica do óleo de residual de fritura em condições pressurizadas, e relataram que o melhor rendimento em ésteres alcançado dentre as condições testadas, foram de 81,7 e 82,2%, respectivamente. Os resultados demonstram que a transesterificação do óleo utilizando

metanol foi mais eficiente do que em etanol, os autores ainda reportam que a variável temperatura teve uma forte influência sob a reação, e que a adição de água melhorou consideravelmente o rendimento.

Navarro-Diaz et al. (2013) utilizaram diferentes amostras de óleo macaúba obtidos a partir de prensagem mecânica, na produção de ésteres de ácidos graxos por meio da transesterificação supercrítica. Assim como no trabalho descrito por Gonzalez et al. (2013), os autores reportaram, de forma mais pronunciada, um melhor desempenho do processo, ao utilizarem metanol como reagente. O maior teor de ésteres alcançado nas reações com metanol supercrítico foi de 78,5%, enquanto que com etanol supercrítico foi de 69,6%.

2.4.4. Degradação Térmica

No processo supercrítico de produção de biodiesel, há necessidade do emprego de altas condições de temperatura para chegar ao estado supercrítico dos fluidos. No entanto estas condições podem desencadear diversas reações, e para conhecê-las, vários trabalhos estudam a influência deste fator no processo. Dentre as reações decorrentes de longos intervalos de tempo, temperatura e pressão, reações de oxidação, hidrólise, polimerização e pirólise são alguns exemplos que podem ocorrer nos óleos e gorduras utilizados como substrato para produção de biodiesel (Knothe, 2005).

Alguns estudos relatam a degradação térmica de ácidos graxos insaturados em elevadas faixas de temperatura. Demirbas (2007) mostrou que a degradação térmica dos ácidos graxos a 350°C diminui significativamente o conteúdo de ésteres metílicos, e aumenta ligeiramente o ponto de turvação e a viscosidade do biodiesel. O autor ainda conclui que a temperatura adequada para produção de biodiesel com metanol supercrítico em um sistema isotérmico deve ser menor que 300°C, de preferência inferior a 270°C. Sawangkeaw et al. (2007) também relatam que uma temperatura elevada aumenta claramente a velocidade da reação, todavia uma temperatura excessivamente elevada pode conduzir a um efeito negativo sobre a conversão da reação, ou seja, altas temperaturas, tipicamente acima de valores 350°C, podem favorecer reações entre o glicerol e os ésteres etílicos ocasionando a degradação do produto, e reduzindo a formação dos ésteres de ácidos graxos (Minami & Saka, 2006).

Imahara et al. (2008) avaliaram a estabilidade térmica de diferentes amostras de ésteres de ácidos graxos em diferentes condições de temperatura e pressão. Os autores relataram que a degradação térmica é realmente mais pronunciada para os ésteres insaturados

acima 350°C durante 40 min, tais condições também afetam a estabilidade térmica dos ésteres saturados. O conteúdo de ésteres reduziu em 91, 90, 86, 73 e 15% para palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila, o linoleato e linolenato de metila respectivamente. Os autores ainda constataram uma decomposição visível dos ácidos graxos e ésteres metílicos mesmo a uma temperatura de 300°C. Todavia a temperatura tem uma forte influência sobre a taxa de conversão, visto que esta aumenta aproximadamente 7 vezes quando a temperatura é aumentada de 210 para 280°C a uma pressão de 28 MPa e razão molar metanol:óleo de 42:1.

He et al. (2007) avaliaram os resultados obtidos para a transesterificação de óleo de soja utilizando metanol em condições supercríticas, e concluíram que a razão para a diminuição no rendimento da reação é a diminuição do conteúdo de ésteres insaturados, devido reações de isomeração, decomposição térmica e hidrogenação que consomem tais ésteres, especialmente o C18:2 (linoleato) e o C18:3 (linolenato). Demirbas (2008) argumenta sobre a existência de um valor crítico de tempo de residência, que ao ultrapassar esse valor com altas temperaturas, o rendimento em ésteres pode diminuir, pois outras reações podem ocorrer dando origem a novos produtos.

Além da degradação do produto Knothe (2005) avalia a estabilidade do biodiesel em relação à oxidação quando exposto a elevadas temperaturas, e relata que a razão para ocorrência de tais reações se dá principalmente pela presença de duplas ligações na cadeia carbônica de alguns componentes graxos, sendo que a mesma ocorre com diferentes taxas dependendo do número e posição das duplas ligações. Portanto, ácidos graxos poliinsaturados são mais vulneráveis a ocorrência de tais reações. Os ésteres insaturados sofrem reações de isomeração, apresentando diminuição nas ligações do tipo *cis* e o aparecimento de ligações *trans*, sendo que o aumento do tempo e temperatura de reação aumenta a ocorrência de tais ligações (Imahara et al., 2007).

Os óleos possuem em sua composição antioxidantes naturais (tocoferóis), estes exercem uma função importante como agente inibidor da oxidação dos radicais livres, impossibilitando a transformação dos ácidos graxos insaturados em aldeídos, contudo quando em condições elevadas, estes podem ser desnaturados ou sofrer reações de decomposição. Xin et al. (2008) constataram que o antioxidante natural não estável a uma temperatura superior a 300°C, uma vez que em seu estudo verificaram o decréscimo deste composto com o aumento da temperatura. Logo, a fim de obter um rendimento mais elevado de biodiesel, a temperatura recomendada de reação deve ser inferior a 300°C.

Silva et al. (2007) verificaram um menor teor de ésteres na temperatura de 375°C. Notaram que a diminuição foi mais significativa quanto menor a proporção molar entre o álcool e o triglicerídeo. Neste sentido, Silva et al. (2010) estudaram a influência da razão molar na decomposição dos ácidos graxos na reação de transesterificação contínua do óleo de soja via etanol supercrítico. A faixa de temperatura estudada foi de 250°C a 325°C, pressão de 10MPa a 20 MPa e razão molar de óleo:álcool de 1:10 a 1:40. A razão molar óleo de soja:etanol teve influência na decomposição dos ácidos graxos, na temperatura de 325°C. Taxas mais elevadas de decomposição foram observadas para a razão de 1:10 em maiores tempos de residência (45 min.). Os autores relataram 5,0, 4,8 e 4,2% de decomposição para as razões molares 1:10, 1:20 e 1:40, respectivamente. Ao Fixarem a razão molar em 1:20 nas temperaturas de 300 e 325°C em 45 min. de reação pode-se constatar taxas de decomposição na ordem de 1,1 e 4,8% respectivamente.

Visto que as altas temperaturas afetam significativamente o grau de degradação, Vieitez et al. (2008) a partir dos resultados experimentais concluíram que a temperatura deve ser mantida abaixo de 300°C para evitar uma degradação maior que 5%. Os autores ainda investigaram a decomposição de ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja em metanol e etanol supercrítico. As reações ocorreram em reator tubular, na faixa de temperatura de 250°C a 350°C, à pressão de 10 MPa e razão molar 1:40. Os autores constataram que em temperaturas acima de 300°C ocorreu o fenômeno da decomposição dos ácidos graxos em ambas as reações. A maior decomposição ocorreu na reação que utilizou o metanol na temperatura de 350°C e tempo de residência de 45 minutos, na qual houve 36% de decomposição dos ácidos graxos. Quando se utilizou o etanol na reação, a decomposição nas mesmas condições foi de 26%. Os autores explicam que a maior decomposição obtido nas reações com metanol, deve-se ao fato que os ésteres metílicos de ácidos graxos apresentam menor estabilidade oxidativa do que os ésteres etílicos de ácidos graxos (Vieitez et al., 2010).

Vieitez et al. (2011) avaliaram a influência da degradação em uma reação de transesterificação supercrítica em modo contínuo com óleo de mamona e etanol, nas condições de pressão de 10 MPa, razão molar de óleo:álcool de 1:40 e temperatura de 250°C a 375°C. Observaram que na temperatura de 300°C houve uma decomposição de 23%, em 45 min de reação, sendo que ao aumentar a temperatura para 375°C o grau de decomposição foi de aproximadamente 90% em 45 min. Este maior grau de degradação ocorre devido ao óleo de mamona apresentar em sua composição um grupo hidroxila na cadeia do ácido ricinoléico, o que proporcionou aos ácidos graxos menor estabilidade.

Sabendo que nas condições de reação supercríticas, pode haver a ocorrência de reações secundárias com o glicerol formado como co-produto podendo ocasionar a degradação dos outros componentes presentes no meio reacional, Anistescu et al. (2008) realizaram a transesterificação com metanol supercrítico utilizando temperaturas de 350 a 400°C e relataram a ausência de glicerol nos produtos de reação, os autores pressupõem que a reação de glicerol com outros compostos podem ter ocorrido.

Aimaretti et al. (2009) relatam ainda, que em altas condições reacionais, ocorrem reações paralelas com o glicerol, estes são transformados em produtos de menor peso molecular e água no início da reação, a água por sua vez reage com o triglicerídeo para formar ácidos graxos livres, aumentando a acidez do produto. No decorrer da reação, os ácidos graxos são convertidos em ésteres metílicos. O glicerol ainda pode reagir de vários outros modos e causar degradação de outros componentes do meio reacional tanto por meio da decomposição, para produzir estes produtos de menor peso molecular, como: acroleína, acetaldeídos, ácido acético, entre outros, quanto na polimerização para formar poligliceróis em elevadas temperaturas; como também na esterificação com metanol para produzir ésteres e glicerol, e consumir deste modo, o álcool presente no meio reacional. Imahara et al. (2008) investigaram o comportamento da decomposição dos ésteres e observaram que os ésteres de ácidos graxos foram estáveis a 270°C, mas tiveram decomposição parcial na temperatura de 350°C.

Quesada-Medina & Olivares-Carrillo (2011) identificaram e quantificaram produtos da decomposição térmica por cromatografia, e nas condições experimentais testadas, as reações de decomposição térmicas dos ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados começou a aparecer a 300°C e 26 MPa, tornando-se mais intensa com o aumento da temperatura. Já para os ésteres metílicos de ácidos graxos saturados estas reações de decomposição começaram aparecer somente a partir dos 350°C e 43 MPa.

Olivares-Carrillo e Quesada-Medina (2012) avaliaram a decomposição térmica dos ácidos graxos na faixa de temperatura de 250 a 350°C e verificaram que nas temperaturas mais amenas (250 e 275°C) nenhuma decomposição foi observada, independentemente das demais condições reacionais, como tempo de reação e razão molar.

Lee et al. (2012), também avaliaram a ocorrência de reações paralelas na síntese de biodiesel a partir de resíduos do óleo de canola, por meio da reação do glicerol com o metanol supercrítico a 270°C e 10 MPa por 15, 30 e 45 min. Os resultados experimentais mostraram que estas reações podem afetar positivamente o rendimento global de biodiesel, fornecendo

compostos oxigenados tais como 3-metoxi-1,2-propanodiol, dimetoximetano, 2,2-dimetoxipropano bem como palmitato e oleato de metilo.

Estes resultados são suportados por vários outros estudos relatados em outras literaturas (Demirbas, 2003; Madras et al., 2004; Demirbas, 2005; Bunyakiat et al., 2006; Yazdani & Gonzalez, 2007; Kiss et al., 2007; Rathore & Madras, 2007; Varma & Madras, 2007; Demirbas, 2008; Song et al., 2008; Demirbas, 2009; Hawash et al., 2009; Vieitez et al., 2009).

2.4.5. Perspectivas para o Método Supercrítico

O uso de matérias-primas de baixo custo para a produção de biodiesel vem sendo estudado para fornecer um biodiesel economicamente viável, que possa competir favoravelmente com diesel convencional (Canakci, 2007). Neste sentido, ao utilizar estas matérias-primas inferiores, a metodologia supercrítica se sobressai.

O potencial e as vantagens do processo supercrítico para produzir biodiesel são enormes em comparação com os métodos convencionais, em termos de taxa de reação, elevado rendimento e simplicidade do processo. No entanto, como discutido anteriormente, esta tecnologia também tem limitações e desafios que precisam ser abordados e resolvidos antes que esteja adequada para ser utilizada comercialmente (Tan & Lee, 2011). Por apresentar alto custo devido às condições do processo, torna-se clara a necessidade de amenizar ou minimizar os requerimentos energéticos da reação, assim como de diminuir as razões álcool:óleo para que os procedimentos em condições super ou subcríticas possam ganhar aplicabilidade. Caso contrário, as pesquisas continuarão sendo desenvolvidas nos mesmos parâmetros, modificando somente a origem ou tipo dos óleos empregues, sem contribuir para as soluções necessárias (Dabdoub & Bronzel, 2009). Neste sentido, existe a necessidade de pesquisas que objetivam amenizar as condições operacionais, a fim de tornar este, um processo que possa ser viável para utilização em escala industrial.

2.4.5.1. Efeito da adição de cossolvente

A principal desvantagem desta metodologia reside nas elevadas pressões e temperaturas empregues nas reações: em torno de 30 MPa e 350 a 400°C, respectivamente. A adição de cossolventes objetiva proporcionar condições mais suaves de operação, uma vez

que reduz as limitações de transferência de massa entre as fases envolvidas (Ginosar et al., 2006), e aumenta a velocidade da reação (Han et al., 2005).

Estas elevadas condições operacionais consomem muita energia. Tais condições levam a um elevado custo de produção e exigem a utilização de materiais sofisticados em seu aparato. Vários métodos incluindo cossolventes tem sido investigados para reduzir a temperatura e a pressão da reação (Wen et al., 2009), visto que é clara a necessidade de amenizar ou minimizar os gastos energéticos da reação, assim como de diminuir as razões álcool:óleo para que os procedimentos em condições super ou subcríticas possam ganhar aplicabilidade e trazer para a realidade as justificativas acadêmicas de que são métodos superiores aos métodos químicos convencionais (Dabdoub & Bronzel, 2009).

A adição de cossolvente vem como uma alternativa para aumentar as taxas cinéticas, esta adição diminui a viscosidade do meio e aumenta o coeficiente de difusão dos solutos no solvente. Neste contexto, objetivando reduzir a pressão e a temperatura da reação em meio supercrítico, vários estudos propuseram o uso adicional de cossolventes para diminuir o ponto crítico da mistura e permitir que a reação seja conduzida em condições mais amenas. Esta investigação é de grande interesse, pois este não poderia só aumentar a solubilidade mútua de metanol-óleo vegetal, diminuir a temperaturas de reação, como também, possivelmente, diminuir o ponto crítico do álcool, e permitir que a reação supercrítica possa ser realizada sob condições mais suaves. Diferentes cossolventes foram avaliados na produção de biodiesel via alcoóis supercríticos, como o propano (Cao et al., 2005), CO₂ (Han et al., 2005; Yin et al., 2008 e Imahara et al., 2009; Silva et al., 2010; Trentin et al., 2011), hexano (Yin et al., 2008 e Imahara et al., 2009; Tan & Lee, 2011, Muppaneni et al 2012) e N₂ (Imahara et al., 2009).

Cao et al. (2005) utilizaram propano como cossolvente, na transesterificação de óleo de soja com metanol supercrítico, e verificaram que os pontos críticos para o sistema binário diminuíram conforme o aumento da razão molar de propano:metanol. Com a utilização deste cossolvente, a temperatura pode ser reduzida de forma significativa, isto é, de 330°C para 280°C obtendo uma conversão total. Pelo propano ter uma facilidade na adição e separação, e ser eficaz na redução da temperatura de reação, este pode ser viável para aplicações industriais. O dióxido de carbono supercrítico também foi testado como um potencial cossolvente. Os resultados mostraram que as condições reacionais ótimas abrangem uma temperatura de 280°C, razão molar de metanol para óleo de 24:1, e uma proporção de metanol para CO₂ de 0,1:1.

Han et al. (2005) apresentaram estudos para avaliar o efeito da adição de pequenas quantidades de propano e dióxido de carbono ao sistema reacional metílico em batelada. Como resultado, a conversão completa dos triglicerídeos foi alcançada em temperaturas na ordem de 280 °C e em pressões da ordem de 15 MPa. Observou-se que a utilização de 5% de propano ou de 10% de dióxido de carbono na reação com metanol resultou em conversões praticamente completas dos triglicerídeos a 280°C, diminuindo assim a temperatura de operação dos processos em batelada que tipicamente eram em torno de 350°C.

Os resultados obtidos nos trabalhos dos dois últimos autores citados anteriormente indicaram que a quantidade de propano adicionado como cossolvente na reação pode ser bem inferior do que àquela de dióxido de carbono. Isto pode ser explicado pelo fato de que o propano é um melhor solvente para os triglicerídeos do que o dióxido de carbono (Ndiaye et al., 2006).

Vários cossolventes podem ser utilizados na transesterificação supercrítica, como os gases não-polares comprimidos, por exemplo, dióxido de carbono, metano, etano, propano, n-butano e as suas misturas (Ginosar et al., 2006). Além de heptano/hexano conforme alguns estudos relataram (Imahara et al., 2009; Tan & Lee, 2011, Muppaneni et al., 2012).

A utilização de propano e n-butano como solvente comprimido ou no estado supercrítico parece ser um bom substituto para uma variedade de sistemas. Estes gases oferecem como a principal vantagem, transições fases em baixas condições de pressão, por estes apresentarem maior solubilidade em relação ao CO₂ (Ndiaye et al., 2006).

Apesar do propano ter apresentado melhores resultados quando comparado com o dióxido de carbono, vários estudos tem sido realizados com CO₂ por se tratar de um solvente não inflamável, não tóxico, de baixo custo e facilmente disponível em alta pureza. Além de ser um bom solvente para extração, o dióxido de carbono também mostrou-se útil como solvente no meio de reação. No entanto, um fator limitante para sua utilização é a baixa solubilidade mútua CO₂-triglicéridos, o que significa que são necessárias altas pressões para solubilizar os reagentes (Ndiaye et al., 2006).

Hegel et al. (2007) realizaram um estudo em reator batelada utilizando metanol supercrítico com pequenas quantidades de propano adicionados ao sistema reacional. Como resultado, a conversão completa dos triglicerídeos foi alcançada em temperaturas da ordem de 290°C e em pressões da ordem de 5 MPa.

Yin et al. (2007) utilizam hexano na mistura de óleo de soja/metanol a fim de proporcionar a formação de uma única fase. Constataram que o rendimento de ésteres metílicos

foi de 67,7%, sem a presença do hexano, em contrapartida um rendimento de 85,5 % foi observado quando adicionado 2,5% de hexano. A principal razão deste aumento no rendimento é que a solubilidade mútua entre metanol e óleo de soja foi melhorada com a adição do hexano assim que a velocidade de reação foi aumentada.

Yin et al. (2008) avaliaram o dióxido de carbono e o hexano como cossolvente na produção do biodiesel e apresentaram resultados comparativos da transesterificação do óleo de soja com metanol em condições supercríticas e em condições subcríticas. A reação foi realizada com uma razão molar de metanol:óleo de 42:1 a uma temperatura de 350°C e sob pressão de 20 MPa durante 10 min na ausência de catalisador, o rendimento da reação foi de 95%, subindo para 98% após 60 min de reação. Segundo os autores, o uso de CO₂ ou de hexano como cossolvente possibilitou a diminuição da temperatura reacional para 300°C.

Imahara et al. (2009) utilizaram CO₂ supercrítico na reação de transesterificação metílica do óleo de canola, e relataram que a adição de cossolvente aumentou o rendimento da reação, no entanto, elevadas porcentagens de CO₂ (acima de 0,1 CO₂/metanol) levou a uma diminuição na conversão da reação. Bertoldi et al. (2009) obtiveram resultados similares ao investigarem a adição do dióxido de carbono como cossolvente para a produção de biodiesel a partir de transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico num processo contínuo sem catalisador. Por outro lado, os resultados obtidos no por estes autores, indicaram que a adição de propano ao meio reacional não promoveu decréscimo considerável da conversão.

Anitescu et al., (2008) compararam os resultados de conversão obtidos com os dois cossolventes (propano e CO₂) e relataram que seja pouco provável que estes tenha efeito sobre o mecanismo de reação, porém são eficientes ao diminuírem o ponto crítico da mistura, proporcionando condições mais amenas. Estudaram ainda o uso do CO₂, N₂ e hexano como cossolventes, avaliando a influência da pressão na reação e puderam observar que a adição de um cossolvente à pressão constante, não contribui para melhorar o rendimento da reação, a melhora observada quando adicionado o terceiro componente, é na verdade devido ao efeito da pressão e à concentração dos reagentes na reação.

Patil et al. (2010) realizaram a transesterificação do óleo de camelina, utilizando metanol supercrítico e hexano como cossolvente. E também verificaram que o cossolvente influenciou nas condições operacionais e obtiveram maiores rendimentos na produção de biodiesel. Os resultados experimentais mostraram que ótimas conversões foram conseguidas a temperatura de reação de 290°C, razão molar de metanol para óleo de 45:1, num tempo de reação de 40 min.

Silva et al. (2010) utilizaram etanol supercrítico na reação de transesterificação e avaliaram o efeito da adição de dióxido de carbono como cossolvente no rendimento em ésteres mantendo a temperatura em 300°C e à pressão de 20 MPa, com diferentes proporções molares de óleo:etanol (1:10, 1:20, e 1:40) e CO₂:etanol de 1:5 e 1:10, em um tempo de residência de 20 e 35 min. Verificaram por meio de uma análise estatística que a proporção molar de óleo:etanol tem um efeito significativo sobre o rendimento da reação, no entanto, nem razão molar de CO₂:etanol nem a interação entre as variáveis estudadas mostraram um efeito significativo sobre o rendimento do processo.

Trentin et al. (2011) descreveram a transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico num processo contínuo não catalítico em um reator microtubular usando dióxido de carbono como cossolvente. Os autores utilizaram de reatores microtubulares com diâmetro interno diferente, 0,775 e 0,571 milímetros. As experiências foram realizadas numa gama de temperaturas de 250-325°C, a pressão de 10 MPa e 20 MPa, razão molar de óleo em etanol de 1:20 e 1:40, e uma relação de cossolvente para substratos 0,05:1 a 0,2:1 em massa. Os resultados demonstraram que a pressão, temperatura e proporção de cossolvente tem um efeito positivo sobre a conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos, com rendimentos consideráveis conseguidos a em óleo 325°C, 20 MPa, razão molar de 1:20, usando CO₂ a uma proporção de 0,2:1.

Jomtib et al. (2011) a fim de aumentar o rendimento da reação de transesterificação do óleo de palma refinado em metanol supercrítico, avaliaram o efeito da adição de cossolvente. Em suas experiências, a transesterificação do óleo de palma foi realizada utilizando uma mistura de metanol a proporção molar de óleo de 45:1, uma temperatura de reação de 300°C num tempo de reação de 50 min. Os resultados indicaram que a conversão do óleo de palma aumentou ligeiramente de 89,4% (sem adição de solvente) para 92,1 e 95,1%, quando adicionados o benzeno e o tolueno (com 10% v/v de solvente/óleo) respectivamente. No entanto, para teores mais elevados de benzeno e tolueno (20 a 50% v/v de solvente/óleo), a conversão do óleo de palma diminuiu.

Como dito, a utilização de cossolventes vem como uma das opções disponíveis para otimizar a velocidade de reação, relativamente lenta, causada pela solubilidade extremamente baixa do álcool junto aos triglicerídeos. Utiliza-se de um cossolvente que seja solúvel tanto no álcool quanto no óleo. O resultado é uma reação rápida, na ordem de 5-10 minutos, e sem resíduos de catalisador (Abbaszaadeh, 2012).

Tsai et al. (2013) também avaliaram a transesterificação não-catalítica do óleo de girassol refinado com metanol supercrítico na presença de dióxido de carbono. O rendimento em ésteres chegou até cerca de 70% a 300°C e 10,0 MPa, num tempo reacional de 23 minutos, com uma razão molar de metanol: óleo de 25:1. Todavia, os autores constataram que o efeito da adição de CO₂ no rendimento foi insignificante.

2.4.5.2. Reações em duas etapas reacionais

A utilização do sistema em duas etapas reacionais a partir de reatores em série destaca-se por apresentar conversões superiores ao sistema em uma etapa (Minami & Saka, 2006) empregando condições de temperatura e pressão mais amenas e diminuindo a quantidade de álcool utilizada no processo (Crawford et al., 2007).

Kusdiana & Saka (2004) desenvolveram um método de produção de biodiesel realizado em duas etapas. O processo consiste de hidrólise e esterificação. A hidrólise é feita com água num estado subcrítico, enquanto que a esterificação é feita com metanol supercrítico. O processo é realizado em condições mais moderadas de temperatura e pressão, o primeiro passo deste processo é a hidrólise, o segundo passo é a esterificação dos ácidos graxos, obtida a partir do primeiro passo. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram produzidos utilizando metanol supercrítico à 270°C e 20 min. Este método objetiva utilizar condições mais suaves de reação, e tempos mais curtos, o que permitiria a utilização de aço inoxidável comum para a fabricação do reator, em vez de uma liga especial de reatores, tais como ligas Inconel ou Hastelloy, diminuindo a energia consumo e conseqüentemente os custos do processo.

As condições operacionais mais moderadas apresentam um bom desempenho, conforme Minami & Saka (2006) ao utilizarem 320°C e 20 MPa para a hidrólise, e 270°C e 20 MPa para esterificação, obteve-se uma conversão completa.

Busto et al. (2006) relataram que os reatores tubulares para transesterificação supercrítica deve funcionar de modo a minimizar a dispersão axial, e como sugerido pelos autores, para satisfazer esta condição realiza-se reações num reator tubular com posterior separação dos produtos que não reagiram, com reciclo, ou utilizando dois ou mais reatores em série com a separação intermédia de glicerol gerado. Uma vantagem de remover o glicerol formado na mistura de reação é o de permitir que a reação ocorra com menor peso de álcool

para óleo aumentando a velocidade da reação para a produção de biodiesel (Crawford et al., 2007).

Como já relatado, a reação em duas etapas foi proposta para tentar amenizar os aspectos econômicos referente ao elevado custo do aparato, e à alta razão molar necessária no processo, que o tornam pouco atraente. D'Ippolito et al., (2007) propõem a utilização de reatores em série. Quando empregado dois estágios na reação supercrítica, são requeridos menores potência de bombeamento e de calor, visto que o tamanho do reator é reduzido consideravelmente quando comparado com o reator convencional. Os autores avaliaram o processo não-catalítico para a produção de biodiesel a partir de dados experimentais e informações disponíveis na literatura para determinar um modo de funcionamento e as condições operacionais que reduzem o consumo de energia e aumento da qualidade do produto. Os resultados obtidos sugerem que o processo de duas etapas com remoção intermédia do glicerol diminui as razões de metanol ao óleo de cerca de 10-15 vezes. Ainda, não só a pressão do sistema pode ser reduzida como também os custos energéticos.

Crawford et al. (2007), sugerem que os ésteres obtidos pela metodologia supercrítica podem ser obtidos por transesterificação de triglicerídeos com remoção contínua de glicerol e concluíram que desta forma pode-se reduzir significativamente a quantidade de álcool a ser usado no processo.

Silva et al. (2010) avaliaram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação não catalítica do óleo de soja em etanol supercrítico num processo contínuo. As experiências foram realizadas num microreator tubular e os resultados mostraram que o rendimento obtido no reator microtubular (diâmetro interno 0,76 mm) foram maiores do que os obtidos num reator tubular (diâmetro interno 3,2 mm), possivelmente devido às melhores condições de transferência de massa alcançadas no interior do reator microtubular. Rendimentos na ordem de 70% foram obtidos, assim como baixas taxas de decomposição dos ácidos graxos (5%). Verificou-se que ao utilizar reatores em série, conversões mais elevadas são obtidas quando comparadas ao sistema em uma só etapa, ainda em condições de processo mais amena.

Além de que, estes reatores menores em série, minimizam o custo de construção, bem como o risco associado com a operação e manutenção. Sendo assim, questões de custo e segurança dos reatores podem ser resolvidas através da utilização deste sistema. Além disso, o custo dos reagentes pode ser diminuído, pois é requerida uma proporção molar de reagente moderado o que leva a reduzir a pressão da reação (Tan & Lee, 2011).

2.4.5.3. Efeito da transferência de massa

A transferência de massa entre o óleo e o álcool na transesterificação de óleos vegetais, pode afetar negativamente a taxa de reação, baixas taxas podem causar uma baixa miscibilidade mútua entre estes compostos. Este é um parâmetro chave para a obtenção de melhores rendimentos em biodiesel pelo método supercrítico, neste sentido algumas tecnologias são estudadas a fim de aprimorar este processo. Uma delas é a utilização do sistema de leito fixo, por este maximizar a área de superfície interfacial entre as duas fases (óleo e álcool) e o contato do líquido-líquido imiscíveis em duas fases, a inclusão de recheio pode aprimorar as taxas de transferência de massa (Ataya et al., 2008; Su, 2011).

Ataya et al. (2008) investigaram o processo de transferência de massa na transesterificação catalítica de óleo de canola e metanol. Os experimentos foram realizados utilizando um reator contínuo sem recheio e um reator contínuo recheado com pérolas de vidro de diferentes diâmetros. Analisou-se o efeito do diâmetro das pérolas de vidro sobre a conversão da reação. Os autores constataram que a transferência de massa aumentou à medida que o diâmetro da pérola de vidro diminuiu, e concluíram que a conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos é maior em reatores recheados com pérolas de vidro de menor diâmetro.

Várias tecnologias de intensificação de processo foram desenvolvidas e aplicadas para melhorar esta transferência de massa (Qiu et al., 2010). Para minimizar esta limitação os trabalhos realizados por Pohar & Plazl (2008) e Silva et al. (2010) recomendam a utilização de micro-reatores, pois devido ao pequeno tamanho pode-se aumentar a superfície de contato e conseqüentemente a transferência de calor. Neste método pode-se obter maiores taxas de conversão e seletividade em menores tempos.

Neste sentido Guan et al. (2009) investigaram a síntese de biodiesel utilizando reatores de micro-tubos com diferentes diâmetros internos: 0,04, 0,06, 0,08 e 0,1 cm para a transesterificação do óleo de girassol por catálise alcalina, a fim de avaliar a influência do comprimento e do diâmetro interno do reator. A conversão do óleo afetada significativamente pela geometria do reator, e os melhores resultados foram obtidos para o reator com menor diâmetro maior comprimento.

Santacesaria et al. (2011) realizaram a transesterificação metílica do óleo de soja em um reator tubular simples, com esferas de aço inoxidável de dimensões diferentes e visualizaram que a taxa de transferência de massa nas reações podem ser grandemente aumentada favorecendo também uma intensa turbulência local.

Outra questão que já foi considerada na literatura é a utilização de cossolventes no meio reacional, para oferecer condições mais amenas para as reações, uma vez que diminuiria as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas, podendo aumentar deste modo a taxa da reação, devido ao aumento da solubilidade do óleo no álcool (Cao et al., 2005; Han et al., 2005 e Ginosar et al., 2006, Silva et al., 2007).

2.5. Considerações em relação ao estado da arte

Como já apresentado na revisão, o processo que utiliza fluidos em condições pressurizadas para a obtenção de biodiesel apresenta diversas vantagens, entre as quais se destacam o fato de não ser utilizado nenhum tipo de catalisador; a homogeneidade das fases álcool/óleo diminui as dificuldades do transporte de massa e, aumentando assim, a velocidade da reação. É uma tecnologia considerada “limpa”, já que não gera resíduos, fato este, de extrema importância numa época em que a sociedade está cada vez mais preocupada em relação às alterações climáticas e degradação do meio ambiente.

Ainda, reforçando o interesse nesta tecnologia, o fato de que o biodiesel obtido por meio das matérias-primas convencionais, como óleos e gorduras neutras, encarece significativamente o produto final, comprometendo sua viabilidade. Neste sentido, tecnologias inovadoras como a do método supercrítico estão sendo estudadas e avaliadas, a fim de serem otimizadas e terem sua utilização inserida no cenário de produção de biodiesel.

No entanto, diversos aspectos devem ser considerados para que a produção de biodiesel venha a ser realizada, em escala comercial, nessas condições. Tais desafios estão relacionados às altas condições reacionais requeridas neste processo, o que demanda cuidados na confecção e manuseio do equipamento. Além do grande desafio da construção de reatores de custos moderados, a proposta de produção comercial de biodiesel por esta rota deve minimizar a demanda energética do processo e diminuir a razão molar álcool/óleo para que se torne economicamente viável. Ainda, um balanço energético completo dessa nova rota de produção de biodiesel deve ser realizado, para estabelecer em quais condições ela poderia ser mais vantajosa do que a rota convencional.

Todavia, alguns estudos já reportaram, que na análise econômica dos processos de produção de biodiesel utilizando catálise alcalina homogênea e a tecnologia supercrítica, o consumo de energia é similar em ambos. Uma vez que no método supercrítico os custos elevados relativos ao consumo de energia, são compensados pela simplicidade na purificação

dos produtos (ésteres e glicerol), o que não acontece no processo convencional, ocasionando um alto custo nesta etapa.

Logo, fica claro que as vantagens da tecnologia que utiliza fluidos em condições pressurizadas na produção de biodiesel frente ao método convencional são enormes e vitais, todavia, conhecendo os dispêndios apresentados por este método, torna-se necessário avaliar vários aspectos relacionados a implantação do mesmo. Com isso, a fim de melhorar o processo em termos de consumo de energia e custos de material e equipamento, algumas recomendações são estudadas, dentre elas tem-se a utilização de cossolventes, que vem a fim de minimizar os parâmetros operacionais, uma vez que a redução de tais parâmetros, como a temperatura, pressão razão molar de álcool e óleo é certamente um aspecto crucial na produção supercrítica do biodiesel.

3. METODOLOGIAS

Nesta seção, serão apresentadas as especificações dos materiais, a descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas na obtenção dos dados experimentais, referentes às reações de transesterificação em modo contínuo, bem como as metodologias analíticas utilizadas para análise quantitativa dos produtos gerados pela alcoólise supercrítica de óleos vegetais.

3.1. Especificação dos materiais

Para as reações foram utilizados como substratos óleo da polpa de Macaúba (Cocal Brasil) e álcool etílico (J.T.Baker 99,6% de pureza). Como cossolvente utilizou-se *n*-hexano (Anidrol, 98,5%). Para as análises cromatográficas em fase gasosa e etapas de derivatização foram utilizados padrões, reagentes e solventes da empresa Sigma-Aldrich (99,9% de pureza). Na caracterização dos óleos vegetais utilizou-se reagentes de grau analítico.

3.2. Caracterização do óleo de Macaúba

3.2.1. Determinações analíticas

O óleo da polpa de Macaúba utilizado nas reações foi caracterizado utilizando os métodos oficiais recomendados pela AOCS em termos de índice de acidez (AOCS Ca 5a-40), teor de água (AOCS Bc 2-49), índice de refração, índice de saponificação (AOCS Cd 3c-91), índice de peróxidos (AOCS Cd 8-53) e índice de Iodo (AOCS Cd 1-25). O perfil de ácidos graxos do óleo foi determinado utilizando o método descrito por Garcia et al. (2012). A convertibilidade foi determinada empregando o método apresentado por Gonzalez et. al. (2013), e calculada conforme a Equação 1:

$$\text{Convertibilidade [\%]} = \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \cdot \frac{C_{PI} - V_{PI}}{M_A} \times 100 \quad (1)$$

Em que, $\sum A$ = Área total do cromatograma, A_{PI} = Área do padrão interno, C_{PI} = Concentração do padrão interno, V_{PI} = Volme do padrão interno e M_A = Massa da amostra.

Ainda segundo estes autores, com o valor de convertibilidade máxima dos óleos consegue-se especificar a eficiência da conversão nas reações em condições pressurizadas. Assim, se o teor de ésteres for elevado, a eficiência de conversão atingiria um valor próximo de 100%. Logo, com o valor da convertibilidade é possível avaliar a eficiência real do processo, transformando o teor de ésteres em “eficiência da conversão”, que é definida na Equação 2.

$$\text{Eficiência da Conversão (\%)} = \frac{\text{Teor de ésteres}}{\text{Convertibilidade}} \times 100 \quad (2)$$

3.3. Reações de transesterificação em modo contínuo

Para as reações em modo contínuo, utilizou-se um aparato experimental semelhante ao proposto por Silva (2007) e reportado no trabalho de Doná et al. (2013). As reações foram realizadas em duplicata, utilizando um reator tubular (Aço inox 316 L 1/4" em OD diâmetro interno 3,2 mm) e um reator de leito fixo (304 mm de diâmetro externo em OD diâmetro interno 30,5 13 mm HIP) ambos de tubos de aço inoxidável. O procedimento experimental consiste no bombeamento contínuo dos substratos óleo vegetal e álcool, dispostos em um frasco fechado e misturados por agitador mecânico (IKA[®] RW20 digital) carregando-se o sistema de reação através de uma bomba de líquido de alta pressão (Waters, 515 HPLC). O reator foi acoplado num forno com temperatura controlada, onde, durante o preenchimento do reator, dá-se início ao processo de aquecimento do forno, neste, a temperatura é medida por 3 termopares, (tipo "J" isolamento mineral) ligados diretamente na entrada e na saída do reator tubular ou do reator de leito fixo. A pressão do sistema foi controlada por uma válvula *back-pressure* (Swagelok) e monitorada por um indicador de pressão (Record). A carga passa por um sistema de resfriamento e depois disso a coleta das amostras é realizada em frascos de amostragem. Posteriormente estas são submetidas a etapa de separação conforme procedimento descrito por Silva e. al (2012) , levadas à estufa com circulação de ar (80°C) para evaporação do etanol não reagido até peso constante. Feito isto, adiciona-se 2 mL de água e 2 mL de hexano e transfere-se as amostras para tubos de centrifuga, procedendo a centrifugação na condição de 10min/3000rpm. Em seguida, a parte superior contendo a mistura de ésteres e produtos intermediários diluídos no hexano é transferida para um frasco previamente pesado, e levados novamente à estufa com circulação de ar a 80°C para

evaporação do solvente até peso constante.

O tempo de residência foi calculado dividindo-se o volume vazio do reator (mL) pela taxa de fluxo de substratos (mL/min), fixado na bomba de líquido. O diagrama esquemático do aparato experimental é apresentado na Figura 3.1., o qual consiste de:

AG - Agitador mecânico. Este é inserido no recipiente contendo a mistura reacional e utilizado para homogeneizar e manter a mesma sob agitação constante durante a reação.

MR - Mistura reacional. Constituída de óleo da polpa de Macaúba e álcool etílico em proporções molares previamente determinadas para cada condição reacional.

BH - Bomba de alta pressão de líquidos. Operada à vazão constante (0,1 mL/min a 10 mL/min) e pressão de trabalho de 0 a 25 MPa. A bomba será utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação e manter a pressão do sistema.

V1 - Válvula de Via Única (*check-valve*). A função desta válvula (Bras solution) é permitir o fluxo em apenas um sentido.

F – Forno. O reator será acoplado a um forno, com controlador e indicador de temperatura, o qual fornecerá o calor necessário para condução da reação.

RT– Reator Tubular. Reator tubular, com 1/8 in de diâmetro externo, 3,2 mm de diâmetro interno em aço inox 316 e Reator com 1/4 in de diâmetro externo e 12 mm de diâmetro interno (leito empacotado) (ambos da Marca Sandvik);

T1, T2 e T3 - Termopares de isolamento mineral tipo J. Os termopares estarão acoplados a entrada e saída dos reatores, por conexão tipo T, ligados a um indicador de temperatura.

SR - Sistema de resfriamento. Após decorrida a reação, a carga passa por uma banho (Tecnal, Modelo TE-184) com água a temperatura de 12°C, com o objetivo de cessar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem.

PI - Sensor de pressão. Com atuação na faixa de 0,2 a 24,8 MPa. O sensor de pressão estará conectado ao sistema reacional por uma conexão do tipo T, a fim de transmitir a pressão da linha para controlador e indicador de pressão.

V2 - Válvula pneumática. Projetada para aplicações com alta pressão, que possibilita o controle de pressão no sistema reacional, amostragem e despressurização do sistema.

A – Amostra contínua de biodiesel.

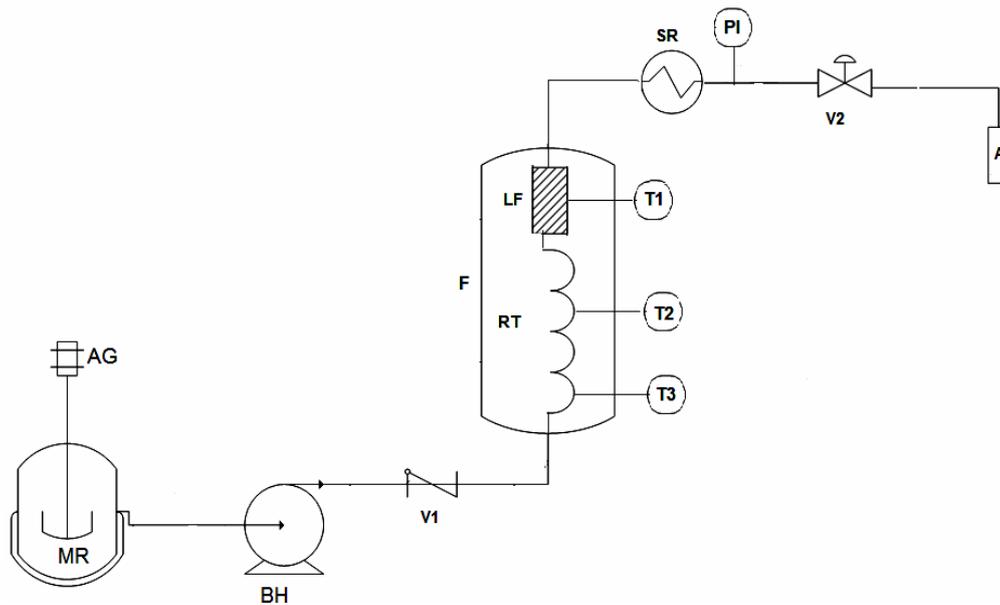


Figura 3.1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação não catalítica.

3.3.1. Testes de transferência de massa

Para os testes de transferência de massa, empacotou-se o reator de leito fixo com os seguintes materiais com diferentes porosidades: esferas de vidro I (\emptyset 0,409 e diâmetro médio de 4,5 mm), esferas de vidro II (\emptyset 0,416 e diâmetro médio de 2,5 mm), material cerâmico (\emptyset 0,580 diâmetro médio de 1,5 mm), e resíduo de aço tipo 1020 (\emptyset 0,928 diâmetro médio de 1,0 mm). O critério de escolha dos materiais foi a disponibilidade e as condições experimentais utilizadas foram as temperaturas de 250 a 300°C, tempos de 15 e 25 min e pressão de 20 MPa.

3.3.2. Planejamento experimental Plackett Burman 12

Nas reações foram avaliados os efeitos das variáveis: temperatura (°C), pressão (MPa), razão mássica (óleo:álcool), adição de água (% em peso do etanol) e adição de cossolvente (% em peso em relação ao óleo), como exposto na Tabela 3.1. O planejamento experimental utilizado para avaliar o efeito de variáveis neste estudo foi o Plackett Burman 12 (PB-12) com triplicata no ponto central. Todos os resultados foram analisados por meio do software Statistica ® 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA),

Tabela 3.1. Valores reais e codificados (+ nível superior, 0 intermediário, - nível inferior) para as variáveis independentes avaliadas nas reações de esterificação/transesterificação simultâneas do óleo da polpa de Macaúba.

Variáveis	-1	0	1
Temperatura (°C) – T	250	275	300
Pressão (MPa) – P	10	15	20
Razão Mássica (óleo:álcool) - RM	0.5:1	1:1	1:2
% Água – A	0	5	10
% cossolvente – CS	0	10	20

3.4. Técnicas analíticas

3.4.1. Ésteres etílicos de ácidos graxos

As amostras serão previamente preparadas, utilizando metodologia descrita por Silva (2007). A solução foi então injetada (2 µL) em duplicata em cromatógrafo a gás (Clarus 580 GC – Perkin Elmer) com detector de ionização de chama e coluna capilar DB WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm), nas seguintes condições cromatográficas: temperatura inicial da coluna de 120°C, permanecendo por 2 minutos nesta condição, aumentando-se a temperatura a uma taxa de 10°C/minuto até 180°C, aumentando novamente a uma taxa de 5°C/min até 210°C permanecendo 1 minuto nesta condição e finalmente aumentando-se a uma taxa de 15°C/minuto até 230°C permanecendo nesta condição por 2 min. Utilizando-se Hidrogênio como gás de arraste e a temperatura do injetor e detector em 250°C e a taxa de *split* de 1:50. A determinação do percentual de ésteres etílicos nas amostras será determinado conforme EN 14103 (2003).

3.4.2. Ácidos graxos livres

Determinou-se a porcentagem de ácidos graxos livres com base no método Ca 5a-40 (AOCS, 1998), a partir da titulação ácido-base utilizando solução de hidróxido de potássio (KOH) previamente padronizada (0,1 mol L⁻¹), cerca de 2 g da amostra de óleo vegetal é colocada num frasco erlenmeyer, adiciona-se 25 mL de solução éter:álcool (2:1) previamente neutralizado. Após adicionar duas gotas do indicador (fenolftaleína), titula-se com solução KOH 0,1 mol/L⁻¹ até atingir a coloração rósea. O volume gasto de titulante para os procedimentos foram anotados e calculados para determinação do índice de acidez, este é expresso conforme a Equação 3:

$$\text{Teor de AGL [\%]} = \frac{V \cdot C \cdot M}{m} \quad (3)$$

Em que: V corresponde ao volume da solução utilizada para a titulação em mL; M = massa molar do ácido oleico (282,46 g/gmol), C= concentração do titulante e m é a massa da amostra de amostra em gramas.

A conversão de ácidos graxos livres foi calculada pela Equação 4.

$$\text{Conversão [\%]} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde, A_i é a acidez inicial da mistura e A_t é a acidez após o tempo de reação.

3.4.3. Decomposição total da reação

As amostras condicionadas como descrito anteriormente foram tratadas com BF_3/MetOH (AOCS, 1990) a fim de derivatizar todos os ácidos graxos em seus correspondentes ésteres metílicos, e analisadas conforme condições cromatográficas descritas anteriormente para análise de ésteres etílicos e quantificada de acordo com a literatura (Vieitez et al., 2009; Bertoldi et al., 2009 e Silva et al., 2009). A percentagem de decomposição foi calculada conforme a Equação 5:

$$\text{Decomposição Total (\%)} = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{16:0}} \right)_s \times \left(\frac{P_{16:0}}{\sum P_i} \right)_o \right] \quad (5)$$

Em que: $\sum P_i$ é o somatório da porcentagem de todos os ésteres etílicos, P16:0 é a porcentagem de C:16, e o “s” e “o” subscritos indicam que as expressões entre ambos foram calculadas considerando a composição do produto das amostras e o óleo original, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização físico-química do óleo da polpa da Macaúba

A caracterização físico-química do óleo utilizado para a produção de biodiesel é importante para atestar a sua qualidade, pois é através destes resultados que se estabelece a técnica que deverá ser utilizada para produção. Os valores obtidos na caracterização físico-química do óleo extraído da polpa da Macaúba são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Características físico-químicas do óleo extraído da polpa da Macaúba (*Acrocomia aculeata*).

Determinações Físico-Químicas	Óleo da Polpa da Macaúba
Índice de Acidez (mg KOH/g ⁻¹)	140,53 ± 1,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g ⁻¹)	208,32 ± 4,0
Umidade (%)	0,76 ± 0,005%
Índice de Peróxidos (meq/Kg ⁻¹)	2,12 ± 0,1
Índice de Refração (a 25 °C)	69,83 ± 0,05
Índice de Iodo (gI ₂ 100 g ⁻¹)	77,53 ± 4,3
Convertibilidade (%)	88,62

A determinação da acidez pode fornecer uma importante informação para avaliação do estado de conservação do óleo. O óleo da polpa da Macaúba apresentou um elevado índice de acidez (140,53 mg KOH/g⁻¹). Este fator revela que este é um óleo de baixa qualidade, já que os parâmetros de qualidade para aceitabilidade de óleos vegetais requer baixos valores deste índice. Elevados valores são indicativos de alterações pronunciadas, comprometendo a capacidade de utilização dos mesmos, sejam para fins alimentícios ou carburantes (Oliveira et al., 2012). Para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação, quando o processo ocorre na presença de hidróxidos (catálise básica). Logo, observa-se que este óleo não é adequado para ser utilizado como substrato na rota convencional de catálise básica para produção de biodiesel, havendo necessidade de uma rota alternativa de produção (Geris et al., 2007).

O índice de saponificação varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes. No óleo da polpa, predomina o ácido oléico, de alto peso molecular, que faz com que o índice de

saponificação fique em torno de 208 (mg KOH/g⁻¹). Segundo a legislação brasileira (ANVISA, 1999) e os valores de referência da *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes* (AOCS, 1993), o índice de saponificação para óleos vegetais deve estar entre 189 e 195 mg KOH/g⁻¹.

Observa-se que este óleo apresentou uma elevada quantidade de água, obtendo 0,76% de umidade. Sabe-se que a presença de água nos óleos pode influenciar negativamente no processo de transesterificação (para a produção de biodiesel convencional), uma vez que, para esta operação não é adequado o uso de matérias primas que contenham mais que 0,06% de água (Demirbas, 2008; Sharma & Singh, 2009). O excesso de água pode levar à hidrólise de algum éster produzido, com conseqüente formação de sabão, esta saponificação indesejável reduz o teor de ésteres e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsão. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento (Geris et al., 2007).

O índice de peróxido do óleo polpa obtido neste trabalho foi de 2,12 meq/Kg⁻¹. Os baixos valores encontrados para este óleo é um indicativo de boa qualidade já que a presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. O índice de peróxido está diretamente ligado ao grau de oxidação dos óleos, seja no fruto em seu estágio de amadurecimento, armazenamento, processamento ou até mesmo durante o processamento do óleo na etapa de secagem, a estufa ventilada pode provocar uma oxidação fazendo com que ocorra a formação de peróxidos. A presença elevada de peróxidos indica que, de alguma forma o óleo recebeu tratamento inadequado, o qual favoreceu a oxidação dos ácidos graxos, causando rancificação (Kobori & Jorge, 2005). A determinação do índice de peróxido em óleos vegetais torna-se importante uma vez que serve como estimativa do grau de degradabilidade da matéria-prima selecionada para produção do biocombustível, considerado como dado auxiliar na aceitabilidade dos mesmos.

O índice de refração pode ser utilizado para identificar e determinar o grau de pureza de substâncias. Isto é feito comparando as substâncias de interesses com outra que neste caso é o padrão, este parâmetro é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das cadeias, compostos de oxidação e tratamento térmico (Dobarganes et al., 2000, Moretto & Fett, 1998). O índice de refração encontrados neste trabalho foi de cerca de 1.460613 (nD). Este valor também varia de acordo com a qualidade da matéria-prima, ele tende a aumentar com o grau de maturação do fruto, pois, com o amadurecimento, o amido é

hidrolisado e os açúcares complexos vão se transformando em açúcares simples (Kobori & Jorge, 2005), portanto quanto maior o grau de maturação do fruto do qual o óleo for extraído, maior o teor de sólidos solúveis.

O índice de Iodo está ligado ao grau de insaturação, assim, quanto maior for a capacidade de reação com o iodo, maior será o grau de insaturação, o qual apresenta maior reação do iodo (IAL, 2008). Este fator é um importante indicador do provável desenvolvimento de degradação da matéria graxa, sendo usado para determinar as propriedades químicas e físicas dos óleos. O índice de iodo encontrado para o óleo da polpa foi de $77,53 \text{ g I}_2 \text{ 100 g}^{-1}$, esse valor indica que o óleo sofreu pouca degradabilidade. Isto se deve a menor quantidade de insaturações presentes neste óleo, que o confere uma maior estabilidade à oxidação, já que os ácidos graxos insaturados são mais sensíveis à oxidação do que os saturados (Naz et al., 2004). Este é um fator positivo na utilização deste como matéria-prima para produção do Biodiesel.

Devido a reações oxidativas, hidrolíticas e térmicas o óleo pode sofrer várias alterações, tais como a formação de polímeros, dímeros, triacilglicerídeos oxidados, etc. Os compostos formados não são convertidos em ésteres e com isso a máxima conversão será menor que 100%. Para determinar o quanto deste óleo pode ser convertido em éster utiliza-se o parametro de convertibilidade, que consiste no método de conversão quantitativa com BF₃ (Ruiz-Méndez et al., 2008). Logo, o óleo da polpa de Macaúba utilizado no presente trabalho, apresentou uma convertibilidade de 88,62%, o que permite observar que 11,38% do conteúdo deste óleo, não pode ser transformado em éster.

Em síntese, os resultados mostrados na Tabela 4.1 indicam que este óleo apresenta características desejáveis para aplicação na produção de biocombustíveis em condições pressurizadas uma vez que, pelas características descritas, trata-se de um óleo que não atende os parâmetros para consumo humano, de baixo custo e que não pode ser utilizado pela rota de catálise alcalina convencional. A composição química dos principais ácidos graxos presentes no óleo da polpa da Macaúba foi determinada por análise de cromatografia em fase gasosa, e é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição do óleo da polpa de Macaúba (*Acrocomia Aculeata*).

Ácidos Graxos	(%)
Cáprico C10:0	0,13 ± 0,004
Láurico C12:0	1,42 ± 0,008
Mirístico C14:0	0,45 ± 0,008
Palmítico C16:0	13,31 ± 0,013
Palmitoléico C16:1n-7	1,38 ± 0,005
Esteárico C18:0	2,81 ± 0,035
Oléico C18:1n9	64,84 ± 0,076
cis-vaccênico C18:1n-7	2,34 ± 0,013
Linoléico C18:2n-6	7,77 ± 0,040
Linolênico C18:3n-3	0,27 ± 0,002
Araquídico C20:0	0,24 ± 0,006
Eicosadienoico C20:2n-6	0,16 ± 0,008
Não Identificados	4,88 ± 0,021

Os ácidos graxos majoritários no óleo da polpa da Macaúba são os ácido oléico (64,84%), ácido palmítico (13,31%) seguido do ácido linolênico (7,77%). Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características: tamanho da cadeia hidrocarbônica, número de insaturações e presença de grupamentos químicos (Beltrão & Oliveira, 2008).

Sabe-se que quanto menor o número de duplas ligações na molécula do ácido graxo, maior o número de cetano do combustível (melhor qualidade na combustão interna), porém maior o ponto de névoa e de entupimento (alta sensibilidade em climas frios) (Ramadhas et al., 2005). Todavia, se o número de insaturações for muito elevado, faz com que as moléculas fiquem quimicamente mais instáveis, podendo provocar inconvenientes referentes à oxidação, degradação e polimerização do combustível caso seja armazenado ou transportado inadequadamente, assim, um biodiesel com predominância de ácidos graxos monoinsaturados são os que apresentam melhor desempenho (Knothe, 2005; Rmadhas et al., 2005). Neste sentido, nota-se pela composição dos ácidos graxos já mencionados, que esta matéria-prima apresenta boas perspectivas para a produção de biodiesel.

4.2. Testes preliminares de transferência de massa

Os resultados dos testes que avaliaram o efeito da transferência de massa sobre a reação de transesterificação etílica do óleo Macaúba em condições pressurizadas, em termos de teor de ésteres, são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. Tais resultados foram analisados estatisticamente utilizando os testes ANOVA, Dunnet e de Tukey.

Tabela 4.3. Resultados obtidos do teor de ésteres etílicos do óleo da polpa da Macaúba, utilizando diferentes materiais para o leite empacotado num tempo de 15 minutos e 20 MPa.

T (°C)	Leito não empacotado	Pérolas de Vidro I ($\phi = 0,409$)	Pérolas de Vidro II ($\phi = 0,416$)	Material Cerâmico ($\phi = 0,580$)	Resíduos Metálicos ($\phi = 0,428$)
250	64,67 \pm 1,17 ^{ae}	71,13 \pm 0,04 ^b	68,68 \pm 0,03 ^c	69,23 \pm 0,03 ^d	67,92 \pm 0,03 ^{ed}
275	67,06 \pm 0,06 ^a	74,69 \pm 1,27 ^{bAB}	72,27 \pm 0,38 ^{cB}	71,16 \pm 0,15 ^{dC}	65,66 \pm 0,05 ^{ed}
300	65,32 \pm 0,01 ^{ae}	77,28 \pm 0,62 ^{bA}	70,89 \pm 0,98 ^{cBC}	70,26 \pm 0,16 ^{dC}	65,40 \pm 0,52 ^{ed}

* As médias seguidas das letras iguais minúsculas (entre os materiais e o leite não empacotado) e maiúsculas (entre todos materiais) não se diferem estatisticamente em nível de 5% ($p > 0,05$).

Tabela 4.4. Resultados obtidos do teor de ésteres etílicos do óleo da polpa da Macaúba, utilizando diferentes materiais para o leite empacotado num tempo de 25 minutos e 20 MPa.

T (°C)	Leito não empacotado	Pérolas de Vidro I ($\phi = 0,409$)	Pérolas de Vidro II ($\phi = 0,416$)	Material Cerâmico ($\phi = 0,580$)	Resíduos Metálicos ($\phi = 0,428$)
250	64,59 \pm 0,01 ^a	74,58 \pm 0,03 ^{bA}	70,57 \pm 0,14 ^{cBC}	70,53 \pm 2,01 ^{dC}	68,53 \pm 0,04 ^{ed}
275	69,19 \pm 0,83 ^{ae}	78,68 \pm 0,03 ^{bA}	76,96 \pm 0,65 ^{cB}	72,93 \pm 0,04 ^{dC}	70,32 \pm 0,03 ^{ed}
300	66,09 \pm 0,01 ^a	81,72 \pm 0,17 ^{bA}	77,29 \pm 0,04 ^{cB}	72,00 \pm 0,01 ^{dC}	70,19 \pm 0,60 ^{ed}

* As médias seguidas das letras iguais minúsculas (entre os materiais e o leite não empacotado) e maiúsculas (entre todos materiais) não se diferem estatisticamente em nível de 5% ($p > 0,05$).

Nota-se que o teor de ésteres na grande maioria dos casos aumentou com a adição de recheio no leito. Isto ocorre porque os materiais aumentam a dispersão (efeito de mistura) e proporciona uma maior contato entre os reagentes, causada pela diminuição do volume/espaco dentro do reator, que faz com que haja a intensificação da transferência de massa no sistema reacional, ainda, observa-se que no maior tempo reacional, os recheios apresentaram melhor desempenho.

Da mesma forma, os autores Ataya et al. (2008) analisaram o efeito do diâmetro das pérolas de vidro sobre a conversão da reação de transesterificação catalítica de óleo de canola e metanol, e encontraram resultados similares, neste caso também a transferência de massa aumentou nos menores diâmetros da pérola de vidro. Su et al. (2010) ao avaliarem o efeito da transferência de massa em reatores com leito empacotado e reatores com leitos não recheados, também verificaram que a adição de recheios proporcionaram maiores percentuais de conversão na reação de nitrção, apresentando assim, melhores taxas de transferência de massa.

Santacesaria et al. (2011) adicionaram ao reator, esferas de aço inoxidável de diferentes dimensões e procederam a reação de transesterificação metílica do óleo de soja. Os autores observaram que a adição desses materiais no reator possibilitou o aumento da taxa de transferência de massa e favoreceram uma intensa turbulência local.

Os resultados do efeito do recheio na reação mostraram que as pérolas de vidro I apresentaram melhor desempenho. Nas melhores condições de rendimento, tais pérolas apresentaram valores cerca de 18% melhores que os obtidos no reator não empacotado, se destacando também perante todos os outros materiais testados. Logo, as pérolas de vidro I, foram adotadas como recheio do reator para as reações posteriores.

4.3. Análise do efeito das variáveis de processo nas reações de esterificação/transesterificação simultâneas do óleo de Macaúba

Definido o recheio do reator, procedeu-se então a realização de um planejamento experimental, a fim de identificar, dentre as variáveis testadas, as que apresentam maior significância no processo. As condições experimentais e os resultados obtidos referentes às reações de esterificação/transesterificação do óleo de Macaúba são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Condições e resultados experimentais para reações de esterificação/transesterificação simultâneas do óleo da polpa de macaúba num tempo de residência de 45 min.

T	P	RM	A	CS	Conversão dos AGL [%]	Rendimento em ésteres [%]
300	10	02:01	0	0	91,74	72,37
300	20	0,5:1	10	0	92,97	72,13
250	20	02:01	0	20	93,95	85,38
300	10	02:01	10	0	86,71	82,47
300	20	0,5:1	10	20	69,18	77,77
300	20	02:01	0	20	90,28	84,65
250	20	02:01	10	0	82,89	85,20
250	10	02:01	10	20	84,49	70,31
250	10	0,5:1	10	20	65,58	76,94
300	10	0,5:1	0	20	81,00	82,09
250	20	0,5:1	0	0	83,87	73,02
250	10	0,5:1	0	0	84,25	73,82
275	15	01:01	5	10	86,46	71,76
275	15	01:01	5	10	86,07	71,96
275	15	01:01	5	10	85,71	72,53

4.4. Resultados de Esterificação

A Figura 4.1. mostra o gráfico de Pareto que com o efeito das variáveis experimentais sobre a conversão dos AGL e teor de ésteres.

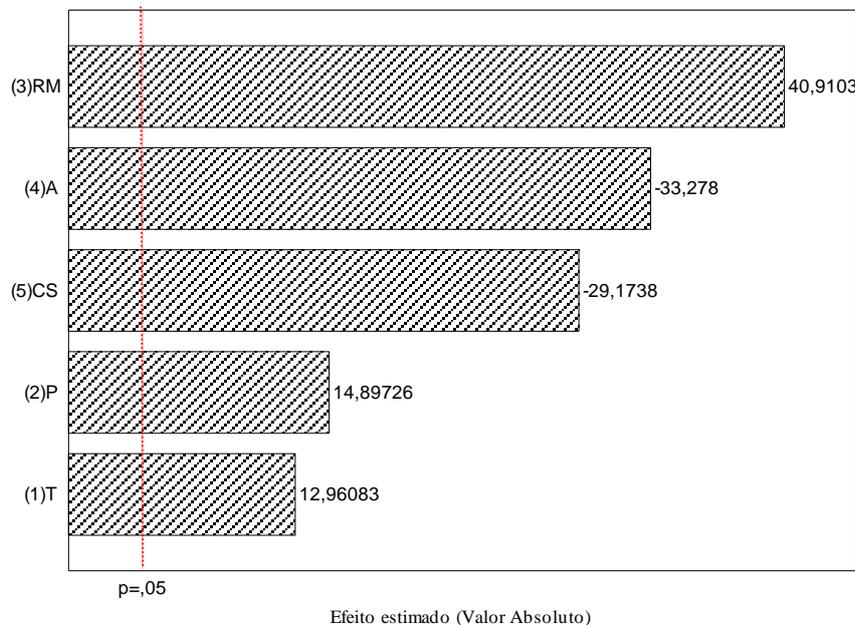


Figura 4.1. Gráfico de Pareto mostrando o efeito significativo das variáveis experimentais na conversão em AGLs do óleo da polpa de Macaúba.

O processo de esterificação utilizando etanol em condições pressurizadas, proporciona uma elevada conversão dos ácidos graxos livres do óleo de Macaúba, alcançando valores de até 93,95% de conversão nas condições de 250°C, 20 MPa, razão mássica de 1:2 (óleo:etanol), sem adição de água e com 20% de cossolvente. O efeito das variáveis na reação é mostrado no Pareto (Figura 4.2.). Observa-se que para as reações de esterificação utilizando etanol em condições pressurizadas, todas as variáveis apresentaram um efeito significativo, sendo a variável razão molar, tem maior influencia. Geralmente, a esterificação é efetuada na presença de um excesso de álcool para favorecer a reação. Ao avaliar o efeito da razão mássica óleo:álcool, observa-se um efeito positivo sob a conversão. Concordando com este resultado, Ding et al. (2011) relatam uma elevada taxa de conversão na esterificação do ácido oleico com metanol supercrítico. A conversão dos AGLs aumentou rapidamente de 78,5% para 98,9%, quando a proporção em massa de metanol:ácido oléico subiu de 0,125:1 para 1:1 em 30 min. Ainda, conforme Kusdiana e Saka (2001) a maior a razão molar óleo:álcool, proporciona uma maior área de contato entre os substratos, deslocando a reação para o lado dos produtos. O excesso de álcool utilizado na reação pode ser recolhido por destilação e reutilizado (Kusdiana e Saka, 2004).

Outra variável analisada foi o teor de água nas seguintes proporções: 0, 5 e 10% a partir da quantidade de álcool utilizado para reação. Sabe-se que na rota de produção convencional alcalina a presença de água prejudica drasticamente o rendimento da reação (Talukder et al., 2010). Neste trabalho, esta variável apresentou um efeito negativo e significativo sob a conversão; conforme adicionada ao meio reacional observou-se o decréscimo da conversão dos AGLs, uma das possíveis razões para este acontecimento, é que o éster alquílico formado pode ainda ser hidrolisado para AGLs em uma temperatura elevada (Kusdiana e Saka, 2004).

Conforme Ding et al. (2011), ao avaliarem a adição de 5 a 50% de água ao meio reacional para a esterificação não catalítica utilizando metanol em condições supercríticas, verificaram que o aumento da quantidade de água no meio reacional ocasionou o decréscimo da conversão dos AGLs.

Pinnarat e Savage (2010) adicionaram as proporções de 0, 1, 3, 5, 10 e 15% de água ao meio reacional, e relatam decréscimo da conversão quando adicionado 15% de água, ou seja, a adição de água reduziu a conversão de equilíbrio. No entanto, embora a reação tenha sido influenciada pelo conteúdo de água, este método ainda demonstra maior tolerância do que os processos convencionais (Ding et al., 2011).

Em relação à adição de cossolvente, pode-se observar que a maior conversão ocorreu quando maiores níveis de cossolvente foram adicionados ao meio reacional, na temperatura mais baixa analisada (250°C), todavia, mesmo com este resultado, a adição de cossolvente não teve um efeito positivo no rendimento da reação. Ginosar et al. (2006) relatam que a adição de cossolvente ao meio reacional, pode oferecer condições mais amenas de trabalho, uma vez que a utilização dos mesmos diminui as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas. Yin et al. (2008) relatam o aumento da conversão em ésteres para a reação com metanol supercrítico ao utilizarem o dióxido de carbono como cossolvente.

Outra variável estudada foi a pressão, nos seguintes níveis: 10, 15 e 20 MPa. Observou-se um efeito positivo da pressão na conversão. Silva et al. (2007) investigaram a produção de ésteres etílicos do óleo de soja através de etanol supercrítico. Os autores variaram a pressão entre 7-20 MPa, e verificaram que o aumento da pressão resultou num aumento conversão.

Akgün et al. (2010) investigaram a esterificação de óleo de oliva com metanol supercrítico em modo batelada e obtiveram a maior conversão (92,3%) com a pressão na ordem de 24 MPa. Minami e Saka (2006) analisaram a pressão de 20 MPa para um processo não catalítico de duas etapas e obtiveram 94% de conversão no processo de esterificação do ácido oléico.

Dentre as variáveis, a temperatura teve o menor efeito positivo. Os níveis de temperatura avaliados foram 250°C, 275°C e 300°C. Observou-se que a conversão da reação em ésteres etílicos aumenta com a temperatura. Ding et al. (2011) reportam a esterificação de ácido oleico utilizando metanol supercrítico, e a maior taxa de conversão foi observada a temperatura de 310°C, onde obteve-se uma conversão de 98,5%.

Cho et al. (2012) investigaram os efeitos da temperatura e do tempo de residêncianograu de conversão em ésteres, estes observaram que na temperatura de 290°C, obteve-se a maior taxa de conversão em um menor tempo, mas que a temperatura mediana de 250°C gerou a mesma taxa de conversão em um tempo maior de residência. Akgün et al. (2010) relataram, a partir da esterificação de óleo de oliva com metanol supercrítico pelo método não catalítico, uma taxa de conversão de 92,3% de ésteres metílicos a temperatura de 380 °C.

4.5. Resultados de Transesterificação

A Figura 4.2. mostra o gráfico de Pareto que com o efeito das variáveis experimentais sobre o teor de ésteres, respectivamente.

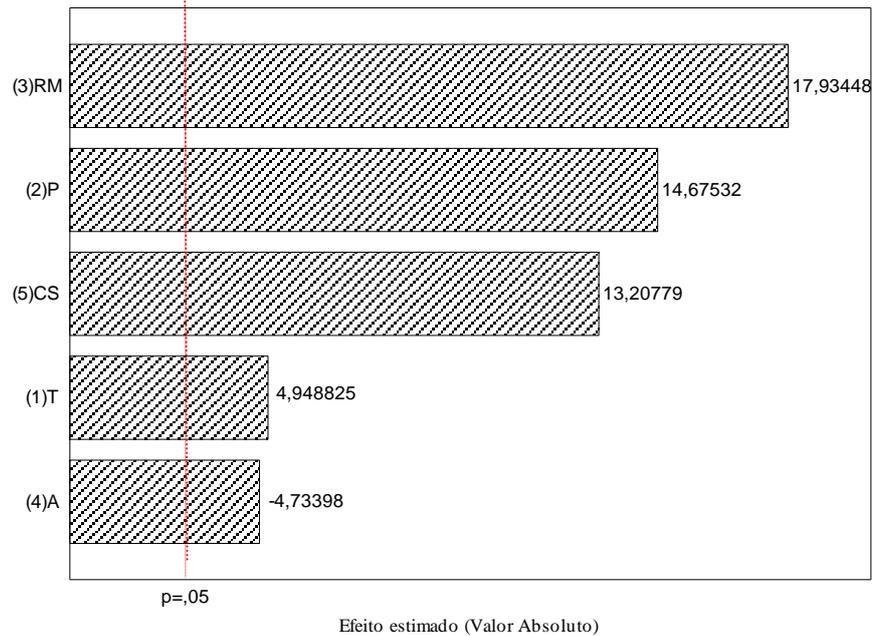


Figura 4.2. Gráfico de Pareto mostrando o efeito significativo das variáveis experimentais quanto ao teor de ésteres do óleo de macaúba.

O processo de transesterificação utilizando etanol em condições pressurizadas, proporciona uma elevada taxa de teor de ésteres, alcançando valores de até 85,38% de conversão nas condições de 250°C, 20 MPa, razão mássica de 1:2 (óleo:etanol), sem adição de água e com 20% de cossolvente. O efeito das variáveis do processo está ilustrado no gráfico de Pareto (Figura 4.3.), verifica-se que para esta reação, a razão mássica novamente apresenta um efeito significativo positivo. Esta variável foi avaliada nos seguintes níveis de óleo:álcool: 0,5:1; 1:1 e 2:1.

Do ponto de vista termodinâmico, o excesso de reagente tende ao deslocamento do equilíbrio da reação para os produtos, acarretando um aumento na conversão com o aumento do excesso de álcool (Srivastava et al., 2003). Normalmente, a literatura reporta um aumento na conversão com o aumento da razão molar óleo:álcool até 1:40 e, a partir desta razão molar não se observa o aumento na conversão, isto ocorre devido ao óleo apresentar-se bastante diluído em álcool (Wang et al., 2007). No estudo realizado por Tan et al., (2011), os autores avaliaram o efeito da razão mássica na reação de transesterificação de óleo de soja em acetato de metila supercrítico a 400°C, no intervalo de 1:2 a 1:5. Os autores observaram que o rendimento aumentou de acordo com o aumento da razão mássica até a proporção da razão mássica de 1:3.

O efeito da pressão também foi avaliado nos seguintes níveis: 10, 15 e 20 MPa; esta apresentou um efeito significativo positivo na reação. Bunyakiat et al.,(2005) investigaram a produção contínua de biodiesel pelo processo de transesterificação com metanol supercrítico e

óleo de palma, e constataram que os melhores resultados foram obtidos na pressão de 19 MPa, onde a conversão encontrada foi de 95% em aproximadamente 13 minutos de reação.

Silva et al. (2007) ao utilizarem 20 MPa, 350°C de temperatura, razão molar de óleo:metanol de 1:40 e um tempo de reação de aproximadamente 15 minutos, obtiveram uma conversão em ésteres etílicos de cerca de 80%. Silva et al. (2010) observaram o efeito positivo da pressão na transesterificação supercrítica do óleo de soja num microreator tubular nas condições de 325°C, razão molar óleo:etanol de 1:20 e 45 min. de reação, uma vez que foram conseguidos rendimentos de 40% em 10 MPa, e 70% em 20 MPa. Trentin et al. (2011), obtiveram cerca de 52% e 72% nas mesmas condições. Os autores avaliaram as pressões de 10 MPa e 20 MPa, na transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico num processo contínuo não catalítico em um microreator tubular usando dióxido de carbono como cossolvente. Os resultados demonstraram que tanto a pressão, como a temperatura e proporção de cossolvente tem um efeito positivo sobre a conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos.

Choi et al. (2011) avaliaram o efeito da pressão sobre a reação de transesterificação do óleo de oleína e de palma, usando metanol supercrítico. Os autores relatam que em 350°C, a uma razão molar de óleo:metanol de 1:40 em 20 min. de reação, foram conseguidos rendimentos de 70% e 95% para as pressões de 20 MPa e 35 MPa, respectivamente.

O gráfico apresentado na Figura (4.3.) também demonstra o efeito da adição de cossolvente, este foi conduzido na ordem de 0; 10 e 20% a partir da quantidade de óleo utilizado para reação. Esta variável se mostrou significativa para transesterificação etílica. Yin et al. (2008) reportam a adição de hexano como cossolvente na síntese de biodiesel a partir de óleo de soja com metanol em condições supercríticas. Segundo os autores, a adição do cossolvente aumentou significativamente o rendimento em ésteres metílicos, sem o cossolvente, o rendimento apresentava-se em cerca de 67%, na temperatura de 300°C, ao adicionar 2,5% em peso de hexano o rendimento aumentou para cerca de 85%.

Partil et al. (2010) realizaram a transesterificação do óleo de camelina, utilizando metanol supercrítico e hexano como cossolvente. E verificaram que o cosolvente reduz os parâmetros operacionais e maximiza a produção de biodiesel. Os resultados experimentais mostraram que ótimas conversões foram conseguidas a temperatura de reação de 290°C, razão molar de metanol para óleo de 45:1, num tempo de reação de 40 min.

Outra variável estudada foi a temperatura, esta apresentou um efeito positivo e significativo sob a reação. He et al. (2007) avaliaram a produção contínua de biodiesel a partir

de óleo vegetal utilizando metanol supercrítico. Os autores observaram a temperatura entre 210 a 280°C, razão molar 1:42 e pressão a 28 MPa e notaram aumento na velocidade da reação com o aumento da temperatura. Segundo Anitescu et al. (2008), quanto maior a temperatura mais semelhantes ficam as condições entre o álcool e o óleo a análise do comportamento de fases do meio reacional em função da temperatura, indicando que para o sistema estar completamente homogêneo na pressão investigada, são necessárias temperaturas bastante elevadas.

Hawash et al. (2009) analisaram a transesterificação supercrítica do óleo de pinhão manso e metanol. Os autores reportam que o aumento da temperatura propiciou o aumento do rendimento, e a temperatura de 320°C obtiveram rendimento de 100%. Campanelli et al. (2010) avaliaram o método de transesterificação supercrítica com acetato de metila de três diferentes tipos de óleos (soja, girassol e pinhão manso). Foram obtidos rendimentos de 100% em ésteres metílicos de ácidos graxos, para todos os óleos, a temperatura de 345°C, pressão a 20 MPa e razão molar 1:42.

Para as reações, foram avaliados o efeito do teor de água nos seguintes níveis: 0, 5 e 10% a partir da quantidade de álcool utilizado. Observou-se um pequeno efeito negativo para reação de transesterificação etílica. Kusdiana & Saka (2004) analisaram a adição de água em diferentes proporções, 10, 18, 25 e 36% em razão da massa de metanol. Os produtos obtidos estavam completamente convertidos, mesmo com a maior proporção de água, assim relatam que a adição de água não apresentou efeito na reação. Vieitez et al. (2009) investigam a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico. Reportam o aumento no rendimento com a adição de água ao meio reacional, nas seguintes condições operacionais de 10% de água, 42 minutos de tempo de residência, razão molar 1:40, temperatura de 350°C e pressão a 20MPa; o rendimento foi de cerca de 70%. Todavia, to aumento do teor de água reduz a concentração do álcool e isto resulta num decréscimo na conversão (Ding et al., 2011). Embora a reação tenha sido influenciada pelo conteúdo de água, este processo ainda demonstra maior tolerância quando comparado aos métodos convencionais (Kusdiana & Saka, 2004).

4.6. Resultados de Decomposição

Os resultados da decomposição são apresentados na Figura 4.3.

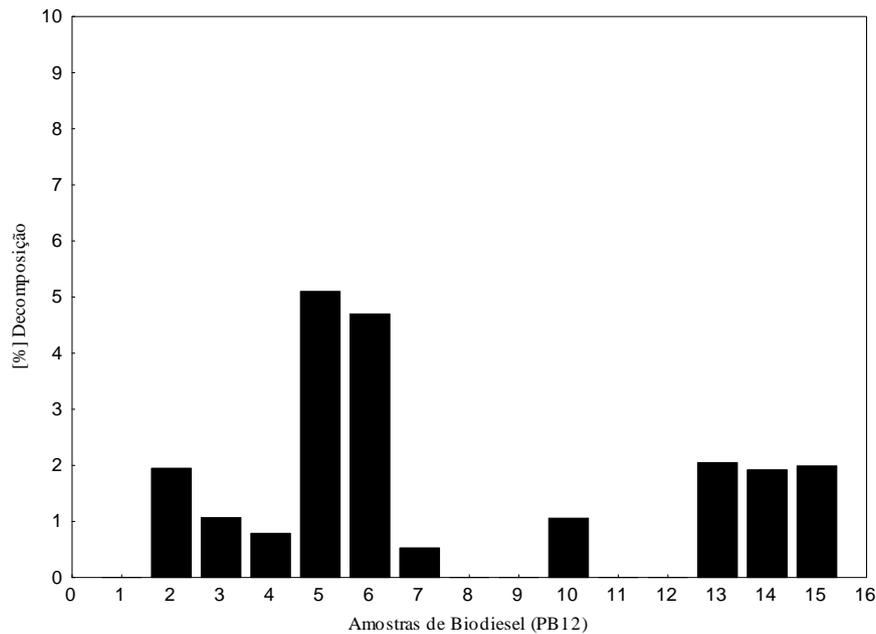


Figura 4.3. Decomposição dos ácidos graxos na síntese de ésteres etílicos de óleo Macaúba em condições pressurizadas.

Verifica-se que, nas condições experimentais avaliadas no presente trabalho, as taxas de decomposição encontradas foram menores que 5,0%, sendo que os valores mais altos encontram-se nas condições de maior temperatura e pressão. Neste sentido, He et al. (2007) relatam o decréscimo de conversão com o aumento do tempo de residência e de temperatura quando superiores a 300°C. Segundo os autores este decréscimo está relacionado com reações paralelas que ocorrem no processo, como a reação de decomposição. Hee et al. (2011) analisaram a decomposição térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos em metanol supercrítico a pressão de 23 MPa, temperatura de 325 a 420°C e tempo de residência de 30 minutos; nestas condições observou-se decomposição de cerca de 30%. Os autores relatam que ácidos graxos com menor cadeia carbônica e mais saturada possuem maior estabilidade térmica.

Quesada-Medina & Olivares-Carrillo (2011) analisaram a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas no reator em batelada; anãs condições experimentais de temperatura na faixa de 250 a 350°C, pressão de 12 a 43 MPa e tempo de reação de 15 a 90 minutos. Os autores relatam degradação térmica dos ésteres metílicos a partir de 300°C, conforme a temperatura foi elevada a degradação também se elevou.

Vieitez et al. (2010) investigaram a decomposição de ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja em metanol e etanol em condições supercríticas, realizada em reator tubular nas temperaturas de 250 a 350°C, pressão de 20 MPa e razão molar 1:40. Segundo os autores a decomposição dos ácidos graxos livres foi observada acima de 300°C. Tanto para

metanol, quanto etanol a temperatura na qual ocorreu maior decomposição foi a 350°C, 36% e 26% respectivamente.

Lin et. al. (2013) avaliaram a estabilidade térmica e decomposição do biodiesel na faixa de temperatura de 250-425°C e verificaram que o biodiesel é estável abaixo de 275°C, pois acima desta temperatura ocorrem reações de decomposição térmica, tais reações afetam a produção e a qualidade biodiesel além de reduzir o rendimento da reação. Os autores também constataram que os ácidos graxos saturados apresentam melhor estabilidade térmica do que os insaturados.

4.7. Estudos cinéticos

A partir dos resultados do planejamento experimental, pode-se verificar que as variáveis que apresentaram maior significância foram a razão mássica de óleo para álcool, seguido da pressão e da adição de cossolvente. Baseando-se nestes resultados, realizou-se um estudo da cinética reacional, a fim de verificar o comportamento destas variáveis na reação de esterificação/transesterificação simultânea do óleo de da polpa da Macaúba, avaliando o efeito do tempo na pressão fixa de 20 MPa.

4.7.1. Efeito da Razão Mássica

Uma das principais desvantagens do método supercrítico é a necessidade de elevadas quantidades de álcool para a reação apresentar níveis desejáveis de conversão (Imahara et al. , 2008). De acordo com os autores Akgun et al. (2010), uma vez que a reação de esterificação é uma reação de equilíbrio, a proporção de álcool:AGL é um dos principais fatores que afetam a reação. Desta forma, a investigação do efeito desta variável nos processos supercríticos é de grande importância para minimizar as limitações deste método.

Neste sentido, a Figura 4.4. apresenta o efeito do tempo e da temperatura reacional, quando utilizado uma razão mássica de 1:1 e 2:1 de etanol:óleo, no consumo dos AGLs na reação de esterificação/transesterificação simultânea do óleo de polpa da Macaúba. Este estudo foi realizado em termos de massa visando identificar as melhores condições reacionais de interesse industrial.

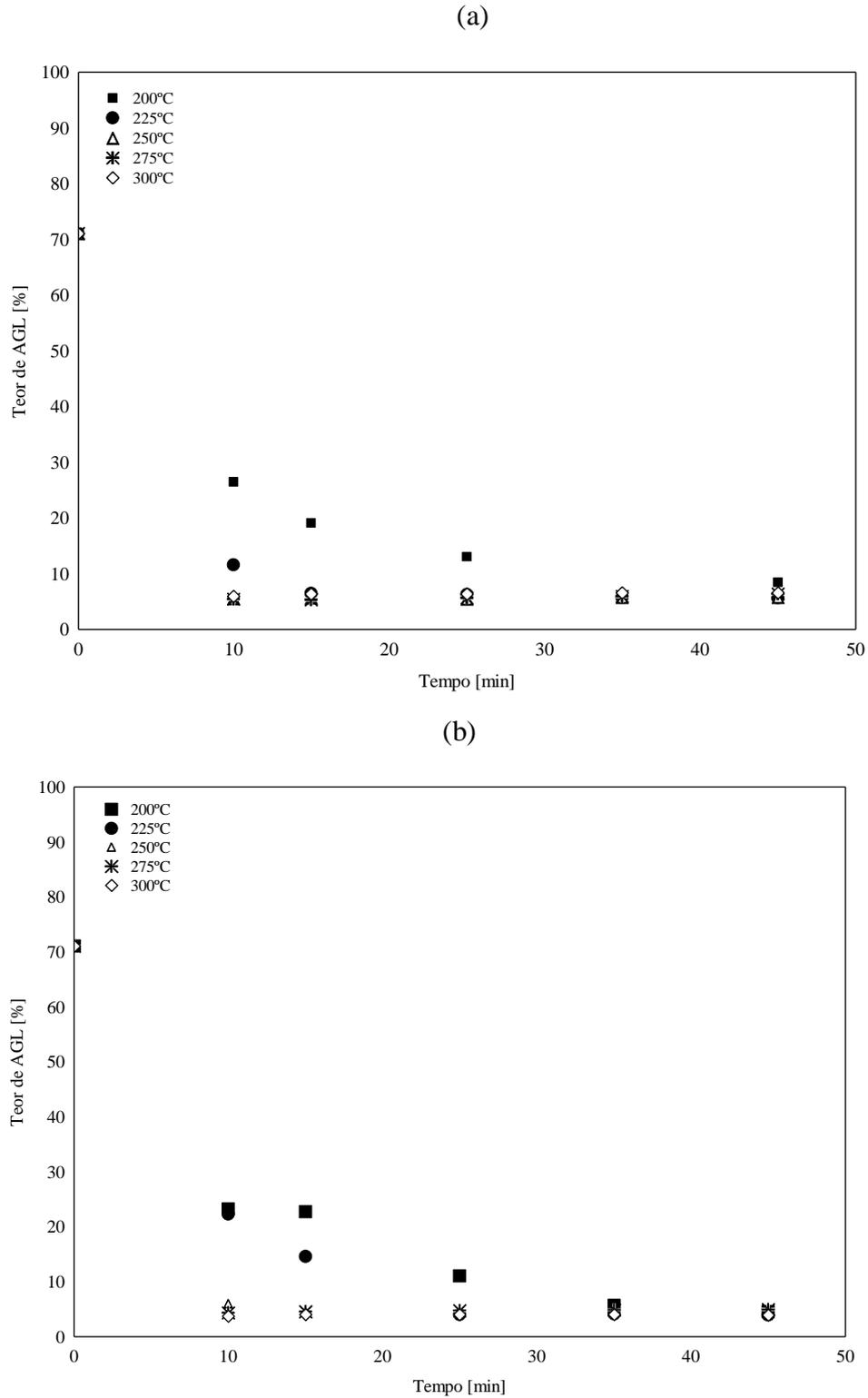


Figura 4.4. Efeito da razão mássica sob o consumo dos AGLs do óleo da polpa de Macaúba em 20 MPa, sendo (a) 1:1 e (b) 2:1 de álcool:óleo.

A reação em meio supercrítico proporcionou um elevado consumo dos AGLs presentes no óleo, favorecendo a conversão dos mesmos em ésteres etílicos. Nota-se ainda, que o consumo dos AGLs é mais pronunciado com o aumento da temperatura e do tempo de reação, até entrar em equilíbrio. Observa-se que ao aumentar a proporção mássica de óleo:álcool de 1:1 para 2:1 (m/m), ocorre uma ligeira diminuição do consumo de AGLs nas temperaturas mais amenas (200 e 225°C) e que este aumento não apresentou efeitos significativos.

Resultados similares foram obtidos no estudo realizado por Minami & Saka (2006). Os autores observaram que havia uma maior conversão quando utilizaram uma menor quantidade de álcool na reação de esterificação metílica dos ácidos graxos. Segundo eles, isto acontece devido o ácido graxo atuar como um catalisador, logo, sua concentração mais elevada perante a quantidade de metanol presente no meio reacional pode melhorar a reação de esterificação. Neste estudo, obteve-se um rendimento de 94% e 80% de ésteres metílicos nas razões volumétricas de ácido graxo:metanol de 1:0,9 e 1:5,4, respectivamente, nas condições de 270 °C, 20 MPa e 30 minutos. Pinnarat & Savage (2010) investigaram o efeito da razão molar na esterificação do ácido oléico com etanol em batelada e reportam que uma razão molar de óleo:álcool acima de 1:3 não apresentou efeito significativo nos resultados. A conversão máxima observada pelos autores foi de 70% em 30 minutos de reação, a 250 °C, a 5,2 MPa. Tem-se que o aumento da quantidade de álcool pode melhorar os rendimentos em ésteres das reações, no entanto, em concentrações muito elevadas pode ocorrer decréscimo da conversão, desta forma existe um ponto ótimo para cada sistema.

Ding et al. (2011) também observaram que a conversão de ácidos graxos livres diminuiu ligeiramente quando um excesso de quantidade de álcool ultrapassou a razão molar de 1:6 na reação de esterificação de ácido oléico com metanol supercrítico em batelada. Os autores observaram um rendimento de 98,7% nas condições reacionais de 310°C, 25 MPa e 15 min.

O mesmo comportamento é observado em relação ao teor de ésteres, conforme resultados apresentados na Figura 4.5.

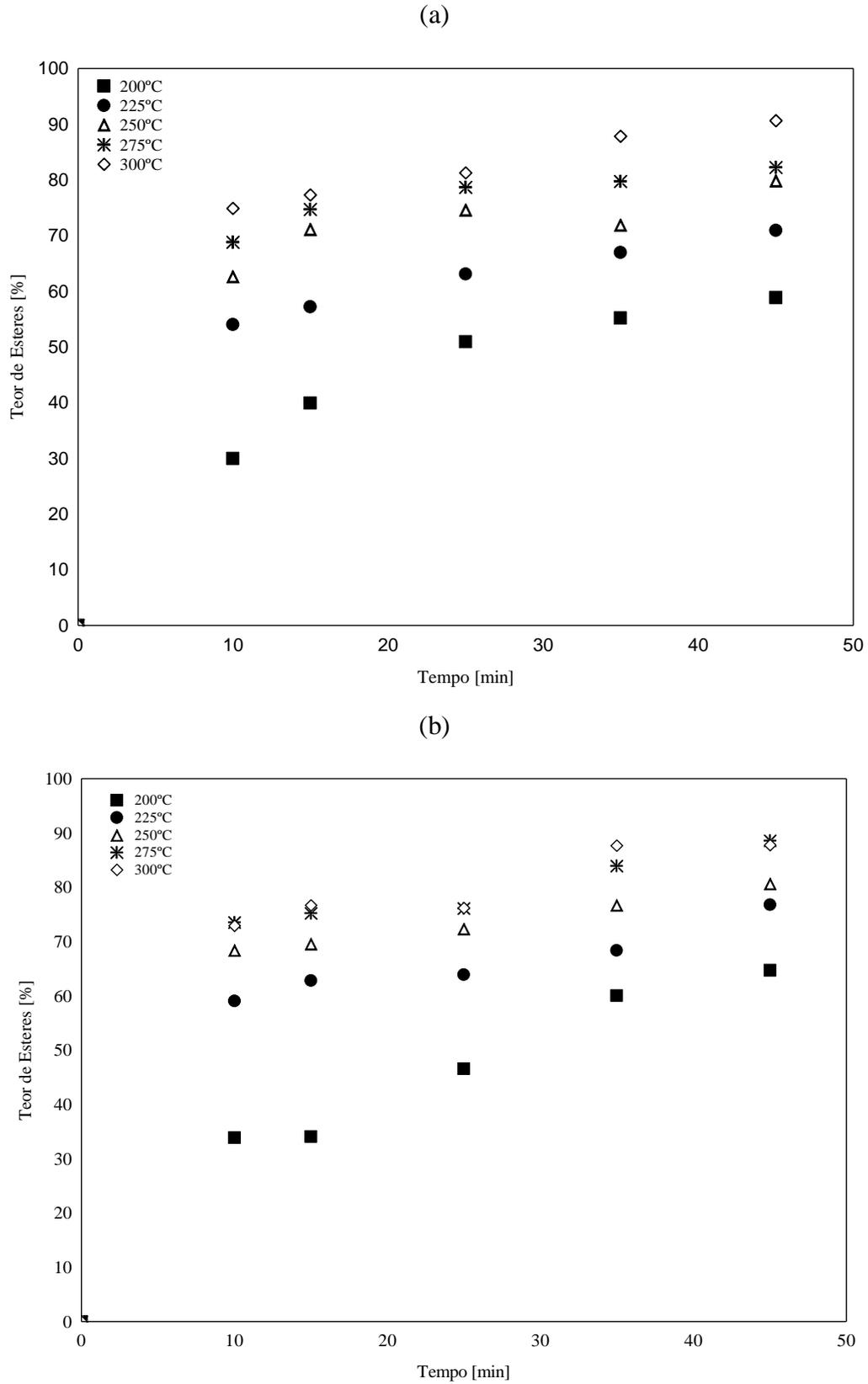


Figura 4.5. Efeito da razão mássica sob o teor de ésteres do óleo da polpa de Macaúba em 20 MPa, sendo (a) 1:1 e (b) 2:1 de álcool:óleo.

Observa-se na Figura 4.5., que o aumento da razão mássica de 1:1 para 2:1 de álcool:óleo não favoreceu o teor de ésteres, visto que os melhores resultados alcançados nas condições de 300°C e 45 minutos, foram de 90,66% e 87,76% para as razões mássica de 1:1 para 2:1 de álcool:óleo, respectivamente. Ainda, considerando as variáveis temperatura e tempo de reação, na razão mássica de álcool:óleo de 2:1 nota-se que a variação do tempo reacional proporcionou pouca diferença nos resultados, indicando uma proximidade da condição de equilíbrio na reação uma vez que obteve-se 86,79% e 89,94% de teor de ésteres em 300°C nos tempos de 10 e 45 min, respectivamente. Já na razão mássica de 1:1 de álcool:óleo, tais variáveis apresentaram maior influência, obtendo-se 90,66 % em 45 min frente aos 74,86% alcançados em 10 min na temperatura de 300°C.

Kusdiana & Saka (2001) reportaram um estudo da cinética reacional da transesterificação do óleo de colza com metanol supercrítico analisando o efeito da temperatura e da razão molar na produção dos ésteres metílicos. Os autores verificaram que o aumento da temperatura e da razão molar óleo:álcool aumentou o conteúdo de ésteres. Todavia, reações realizadas em temperaturas muito elevadas, conduziram a degradação térmica, diminuindo a eficácia da reação.

Demirbas (2009) verificaram os efeitos da temperatura e do tempo de reação na transesterificação do óleo de linhaça com metanol e etanol em condições sub e supercríticas e observaram que tais variáveis favorecem a produção de ésteres. Em condições supercríticas, o autor obteve um rendimento em ésteres de 88% e 98% nos tempos de 8 e 12 min, respectivamente.

Sawangkeaw et al. (2010) reportam que a temperatura exerce uma grande influência na velocidade da reação, uma vez que, numa reação com razão molar óleo:metanol de 1:42 e pressão de 28 MPa, a velocidade da reação aumentou em sete vezes quando elevou-se a temperatura de 210 para 280°C. Contudo, os autores verificaram que a utilização de temperaturas demasiadamente elevadas pode resultar num efeito negativo devido a degradação dos ácidos graxos insaturados. Segundo Moquin & Temelli (2008) defendem que esta influência que a temperatura exerce sobre a velocidade da reação, está relacionada ao aumento de solubilidade da água no óleo vegetal com a elevação da temperatura.

He et al. (2007) também verificaram a influência da variação da razão molar (de 1:6 até 1:80) na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol supercrítico nas condições de temperatura de 300 °C, 32 MPa, tempo de residência de 25 minutos. Os

rendimentos em ésteres obtidos foram de 38, 63, 70, 73, 75, 78 e 79% para as razões molares de 1:6, 1:10, 1:16, 1:22, 1:30, 1:40 e 1:80, respectivamente.

Na avaliação do efeito da razão molar de óleo:metanol na reação de transesterificação do óleo de mamona realizado por Madras (2007), verificou-se um rendimento em ésteres de 50, 72 e 90% na razão molar 1:10, 1:20 e 1:40, respectivamente, nas condições de 300 °C, 20 MPa e 40 minutos. Observa-se um desempenho semelhante ao obtido por Silva et al. (2007), que reportam que o aumento da quantidade de álcool no sistema de 1:10 até 1:40 melhora o rendimento em ésteres. Segundo os autores ainda defendem que a razão molar 1:40 é mais adequada para conduzir a transesterificação em condições supercríticas, já que nessa razão molar obtiveram cerca de 80% de rendimento em ésteres na temperatura de 350°C e 15 minutos.

Song et al. (2008) estudaram a influência da temperatura (de 200 até 400 °C), da razão molar óleo:metanol (de 1:30 até 1:80) e do tempo de reação (de 0,5 até 20 minutos) na pressão fixa de 40 MPa, na produção de biodiesel de óleo de palma em metanol supercrítico e verificaram que o rendimento em ésteres aumentou com o aumento da temperatura. Todavia, em temperaturas superiores a 350°C ocorreu redução do teor de ésteres devido à reações de decomposição térmica. Na razão molar óleo:metanol de 1:45, conseguiram alcançar conversões de 94% em 5 min.

Silva et al. (2010) avaliaram o efeito da razão molar de 1:10 até 1:40 na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico. Na temperatura de 300°C e 20 MPa num tempo de reacional de 45 min, obtiveram rendimentos em ésteres de 40, 52 e 58% nas razões molares de 1:10, 1:20 e 1:40, respectivamente. Observaram ainda, que ao variarem a temperatura entre 250 e 325°C, as condições de temperaturas mais elevadas proporcionaram uma considerável melhoria no teor de ésteres, aumentando assim, o consumo de triacilglicerídeos e os teores de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos.

Boer & Bahri (2011) e Ngamprasertsith & Sawangkeaw (2011) verificaram que a quantidade de álcool no sistema influencia significativamente a reação pelo fato do ponto crítico da mistura reacional diminuir com o aumento da quantidade de álcool. Assim, as condições ótimas de temperatura e pressão são sempre mais amenas quando a proporção de álcool no sistema é maior. Contudo, quantidades de álcool muito elevadas, requerem reatores com volume maior, consomem uma grande quantidade de energia para aquecer o reagente, além de aumentar os custos do processo.

Tan et al. (2011) avaliaram o efeito da proporção óleo residual de palma:metanol avaliada na faixa 1:20 a 1:60, no processo de transesterificação supercrítica em modo batelada, na temperatura fixa de 360 °C e 20 minutos de reação e reportam que a proporção ideal foi de 1:40, onde obtiveram cerca de 80% de rendimento.

Bunyakiat et al. (2011) investigaram as reações de transesterificação em um reator contínuo, com temperatura fixa em 350 °C, pressão de 19 MPa e variando a razão molar entre 1:6 a 1:42. Os autores puderam observar o rendimento aumentou com o aumento da razão molar. Na razão molar 1:12 foram obtidos rendimentos próximos a 52%, frente a 93% observados quando utilizou-se a razão molar 1:24. Na razão de 1:42 obteve-se um rendimento ligeiramente superior, cerca de 95%, todavia é necessário quase o dobro do álcool utilizado na razão de 1:24, que neste caso não justifica os custos adicionais associados ao excesso de álcool.

4.7.2. Efeito da adição de cossolvente

Conforme Ginosar et al. (2006) a adição de cossolventes no processo supercrítico pode proporcionar condições reacionais mais amenas, por diminuir as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas, aumentando assim a solubilidade do óleo no álcool e facilitando a separação dos componentes da mistura. Logo, um cossolvente é um material que é adicionado à mistura reacional para trazer o ponto crítico para condições mais suaves (Anitescu et al., 2008). Ainda, o uso de cossolventes líquidos nas reações supercríticas contínuas, reduz a viscosidade dos óleos vegetais, contribuindo no melhor bombeamento dos substratos (Sawangkeaw et al., 2007).

Visto que neste estudo o aumento da quantidade de álcool no meio reacional não resultou num aumento significativo dos teores de ésteres, optou-se em fixar razão mássica em 1:1 de álcool:óleo, dando sequência aos testes cinéticos para as demais variáveis significativas do processo, adotou-se então o valor de 20% de hexano (m/m em peso de óleo) na mistura reacional, procedendo então o estudo para verificar o desempenho do tempo e da temperatura na reação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.6.

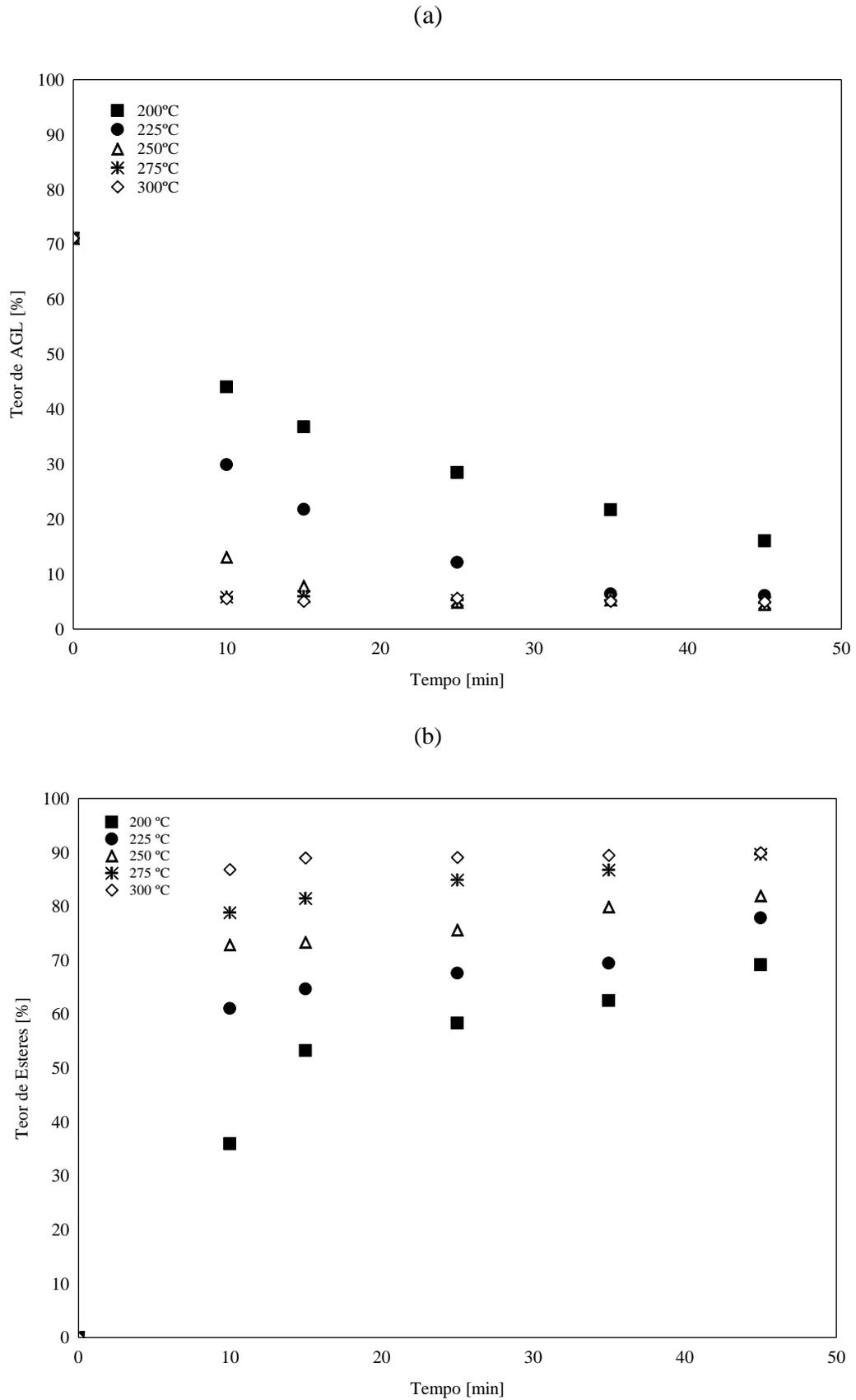


Figura 4.6. Efeito da adição de 20% de cossolvente sob o teor de AGL (a) e teor de ésteres etílicos (b) do óleo de Macaúba em 20 MPa e razão mássica de 1:1.

Na Figura 4.6. são apresentados os resultados obtidos quando adicionados 20% do cossolvente hexano no meio reacional em relação ao consumo dos ácidos graxos presentes no óleo e ao teor de ésteres, e verifica-se que a presença deste contribui favoravelmente no desempenho da reação. Os melhores resultados obtidos para o teor de ésteres foram observados nas condições de 300°C e 45 min com 89,94% de ésteres formados. Todavia no intervalo de tempo de 15 a 45 minutos, houve pouca variação nos resultados, já que 88,96 % de teor de ésteres foram alcançados neste tempo. Da mesma forma ao diminuir a temperatura para 275°C houve um teor de ésteres de 89,62% em 45 min.

Imahara et al. (2009) avaliaram o efeito da utilização de hexano como cossolvente na produção de biodiesel de óleo de colza com metanol em condições pressurizadas e constataram que o uso de hexano diminui o rendimento em ésteres, No entanto, um pequeno aumento do rendimento foi observado ao adicionar 0,05 de hexano/metanol a 270°C. Os rendimentos máximos observados foram de 84,8% de ésteres metílicos na temperatura de 270°C.

Boer & Bahri (2011) observaram que na reação sem adição de cossolvente, a 350°C, pressão de 19 MPa, razão molar óleo:metanol 1:21 em 8 minutos de reação é possível obter uma conversão máxima de 80%. Já ao utilizar cossolventes, verifica-se uma visível melhora no desempenho da reação, onde, ao adicionar CO₂, a 280 °C, pressão de 14,3 MPa, razão molar óleo: metanol 1:10, rendimentos de até 98% de ésteres metílicos foram obtidos em 10 minutos de reação.

Trentin et al. (2011) obtiveram 78% de rendimento em ésteres nas condições de temperatura de 325 °C, pressão de 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:20, vazão de 0,8 mL.min⁻¹ e razão mássica de CO₂/substrato de 0,2:1, e verificaram que a adição de CO₂ como cossolvente aumentou o conteúdo de ésteres etílico, ainda relatam que as variáveis temperatura, pressão e adição de cosolvente (CO₂) tiveram um efeito positivo na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico. Já Tsai et al. (2013) reportam em seu trabalho que o efeito da adição de CO₂ no rendimento apresentou-se insignificante.

4.8. Efeito da adição de cossolvente x razão mássica

Uma comparação entre os diferentes tratamentos empregados dos efeitos da adição de cossolvente e razão mássica foi realizada para identificar as melhores condições reacionais. Para melhor visualização dos resultados, as Figuras 4.7. e 4.8. mostram o efeito da razão

mássica de 1:1 e 2:1 de álcool:óleo e a adição de 20% de cossolvente no meio reacional, avaliando o comportamento das variáveis temperatura, sob a eficiência da conversão em ésteres no tempo de 45 minutos.

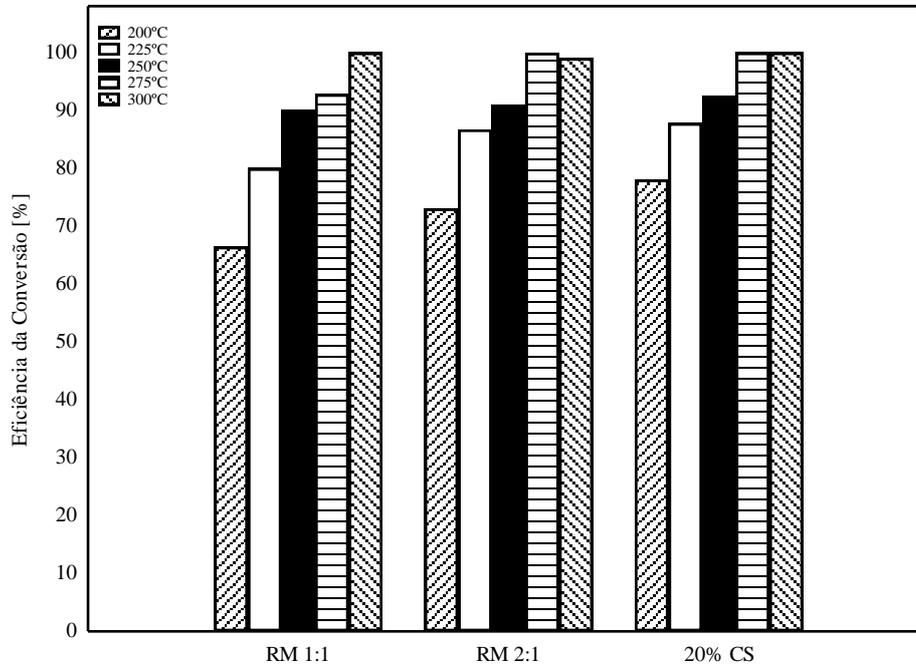


Figura 4.7. Efeito da temperatura os diferentes tratamentos utilizando as razões mássicas 1:1 e 2:1 de álcool:óleo e adição de cossolvente, sob a eficiência da conversão em ésteres no tempo de 45 minutos.

Pode-se observar que em temperaturas mais elevadas beneficiaram a taxa de conversão em ésteres. Quando utilizou-se as razões mássicas de 2:1 álcool:óleo e adição de 20% de hexano na razão mássica 1:1 álcool:óleo, tanto nas temperaturas de 275 e 300°C obtiveram aproximadamente 100% de seus ésteres formados. Já na razão molar 1:1 a conversão máxima fora alcançada apenas em 300°C. Isso demonstra que ao modificar tais condições, a temperatura ótima é amenizada, obtendo-se o máximo desempenho em condições mais brandas.

Outro fator importante é o tempo reacional, para avaliá-lo, adotou-se a temperatura de 300°C, e os resultados da eficiência da conversão são apresentados na Figura 4.8.

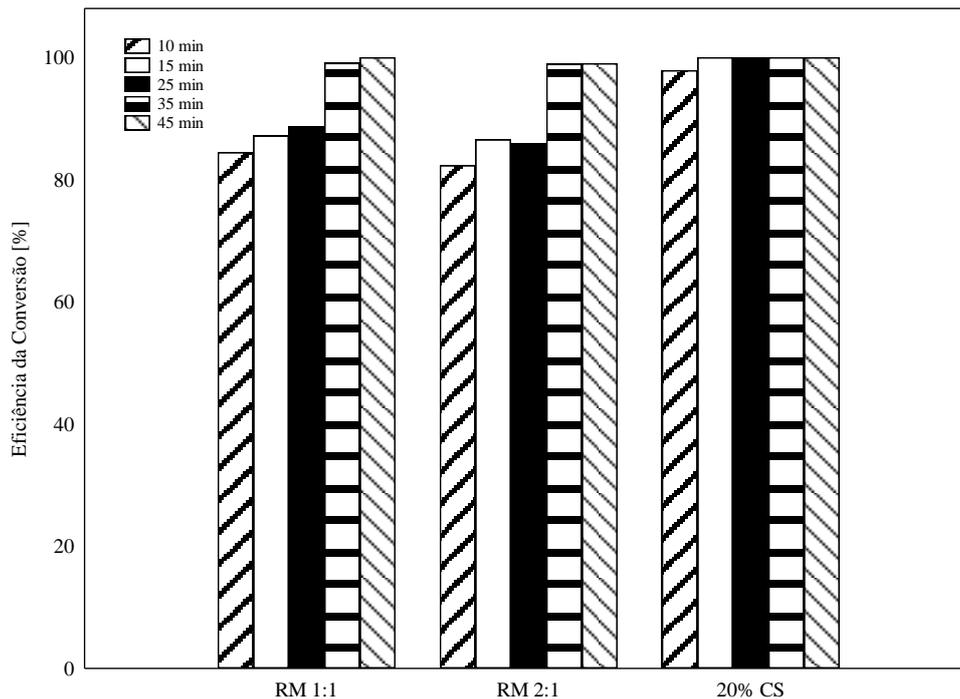


Figura 4.8. Efeito do tempo reacional nos diferentes tratamentos utilizando as razões mássicas 1:1 e 2:1 de álcool:óleo e adição de cossolvente, sob a eficiência da conversão em ésteres.

Nota-se que a adição de cossolvente diminui em mais de 50% o tempo necessário para que a conversão máxima ocorra, refletindo na diminuição de despesas com energia e mão de obra já que, com 15 min de reação 100% dos ésteres são formados.

Verifica-se que das variáveis testadas, o aumento da razão mássica não teve um efeito positivo no rendimento da reação, além de que, a adição de uma maior quantidade de álcool ao processo aumentaria significativamente os custos industriais, já que o custo de um galão de 20 L de álcool 99, 5% utilizado para este fim, é de R\$ 575,00 frente aos R\$ 475,00 do galão de 20 L de hexano 95% conforme a empresa Tedia Brazil®.

Logo, os custos relacionados ao álcool e hexano para a produção de biodiesel utilizando uma mistura reacional totalizando 1 L, na razão mássica de 2:1 álcool:óleo seriam gastos aproximadamente R\$ 57,50 neste reagente. Já utilizando hexano como cossolvente seria necessário um investimento de R\$ 31,07, gerando uma economia de cerca de R\$ 25,00 a cada litro de mistura reacional. Ainda há de se considerar que uma conversão máxima pode ser obtida num tempo relativamente baixo (15 min) reforçando ainda mais os benefícios de sua utilização.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho contribui para avaliar a potencialidade do uso do óleo de Macaúba para utilizar como substrato nas reações de transesterificação/esterificação simultâneas em modo contínuo com etanol sob condições pressurizadas sem a presença de catalisador. Nesta investigação verificou-se que as variáveis temperatura, pressão, razão molar óleo:álcool e adição de cossolvente apresentavam diferentes efeitos sob a conversão dos AGLs e teor de ésteres.

Nos estudos do efeito do recheio de diferentes materiais no reator na transferência de massa verificou-se que a adição das esferas de vidro aumentou as taxas de transferência de massa. Os resultados da decomposição apresentaram-se satisfatórios, uma vez que este alcançou valores inferiores a 5,0%.

A partir do planejamento reacional PB12, pode-se identificar as variáveis significativas para então proceder aos estudos cinéticos que permitiram observar que:

- O aumento da razão mássica de 1:1 para 2:1 de álcool:óleo não favoreceu o teor de ésteres.
- A adição de 20% de cossolvente hexano no meio reacional contribui no desempenho da reação em relação ao consumo dos ácidos graxos presentes no óleo e ao teor de ésteres. O mesmo acontece com o tempo reacional. Isso demonstra que ao modificar tais condições, os parâmetros ótimos de produção são amenizados, obtendo-se o máximo desempenho em condições mais brandas.

A diminuição destes parâmetros reacionais reflete na redução de despesas energéticas e mão de obra, o que contribui na viabilidade desta metodologia.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- a) Caracterização da mistura de ésteres produzido, para avaliá-lo dentro das normas estabelecidas pela ANP (Agencia Nacional do Petróleo);
- b) Avaliar o processo de produção da mistura de ésteres etílicos de Macaúba em diferentes configurações de reatores;
- c) Estudar este processo em duas etapas reacionais: reatores em série e reator com reciclo.

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B., OMIDKHAH, M.R., NAJAFI, G. **Current biodiesel production technologies: A comparative review.** Energy Conversion and Management. v.63, pp.138–148, 2012.

ABREU, I.S., CARVALHO, C.R., CARVALHO, G.M., MOTOIKE, S.Y. **First karyotype, DNA C-value and AT/GC base composition of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) – a promising plant for biodiesel production.** Australian Journal of Botany. v.59, n.2, pp.149–155, 2011.

AGROPALMA. Palm diesel, 2010. Disponível em: www.agropalma.com.br. Acesso em Junho 2012.

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

AKGÜN, N., YAPRAKÇL, A., CANDEMIR, C. **Esterification of olive acid oil in supercritical methanol.** European Journal of Lipid Science and Technology. v.112, pp.593–599, 2010.

AMBIENTE BRASIL. **Biodiesel.** Disponível em: www.ambientebrasil.com.br. Acesso em Junho de 2012.

AMERICAN oil chemists society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990.

AMERICAN oil chemists society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1993.

AMERICAN oil chemists society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 5th ed. Champaign, USA, AOCS, 1998.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel – Introdução**, 2010. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em Agosto de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal do biodiesel: mês de referência, Dezembro de 2011.** Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em Agosto de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal do biodiesel, 2013.** Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em Agosto de 2013.

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

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais.

ANTCZAK, M.S., KUBIAK, A., ANTCZAK, T. BIELECKI, S. **Enzymatic biodiesel synthesis—key factors affecting efficiency of the process.** *Renewable Energy.* v.34, n.5, pp.1185–1194, 2009.

ARANDA, D.A.G., GONÇALVES, J.A., PERES, J.S., RAMOS, A.L.D., MELO, C.A.R. ANTUNES, O.A.C., FURTADO, N.C., TAFT, C.A.J. **The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions.** *Journal of Physical Organic Chemistry.*v.22, pp.709-716, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 14040:2009 **Gestão Ambiental: Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estrutura.** Rio de Janeiro, pp.21, 2009.

ASSOCIATION of official analytical chemists. *Official methods of analysis.* 15th ed. Washington D.C.: AOAC, 1995.

ATAYA, F., DUBE, M.A., TERNAN, M. **Transesterification of canola oil to fatty acid methyl ester (FAME) in a continuous flow liquid-liquid packed bed reactor.** *Energy & Fuels.* v.22, pp.3551–3556, 2008.

BALAT, M., BALAT, H. **Progress in biodiesel processing.** *Applied Energy.* v.87, pp.1815-1835, 2010.

BELTRÃO, N.E.M., OLIVEIRA, M.I.P. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel.** Embrapa, 2008.

BENEDETTI, O., PADULA, A.D., PLÁ, J.A., RATHMANN, R. **Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira.** 2005. Disponível em: www.biodiesel.gov.br. Acesso em Agosto de 2012.

BERTOLDI, C., SILVA, C., BERNARDON, J.P., CORAZZA, M.L., CARDOZO FILHO, L., OLIVEIRA, J.V., CORAZZA, F.C. **Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as co-solvent.** *Energy & Fuels,* v.23, pp.5165-5172, 2009.

BHERING, F. **Macaúba: matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel, 2009. Disponível em:** www.embrapa.br. Acesso em Julho de 2011.

BIODIESEL. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel,** 2005. Disponível em: www.biodiesel.gov.br. Acesso em Julho de 2012.

BORA, P.S., ROCHA, R.V.M. **Macauba palm: Fatty and amino acids composition of fruits.** *Ciencia y Tecnología Alimentaria.* v.4, n.3, pp.158-162, 2004.

BRASIL. Lei nº 11.097, 13 de janeiro 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro

de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília: Presidência da República, pp.6. 2005.

BRITISH STANDARD – EN 14112 – **Fat and Oil Derivatives** – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Stability (Accelerated Oxidation Test). 2003.

BUNYAKIAT, K., MAKMEE, S., SAWANGKEAW, R., NGAMPRASERTSITH, S. **Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol**. *Energy & Fuels*. v.20, pp.812–817, 2006.

BUSTO, M., D'IPPOLITO, S.A., YORI, J.C., ITURRIA, M.E., PIECK, C.L., GRAU, J.M., VERA, C.R. **Influence of the axial dispersion on the performance of tubular reactors during the non-catalytic supercritical transesterification of triglycerides**. *Energy & Fuels*. v.20, pp.2642-2647, 2006.

CAMPANELLI, P., BANCHERO, M., MANNA L. **Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification**. *Fuel*, v.89, pp.3675-3682, 2010.

CANAKCI M. **The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks**. *Bioresource Technology*. v.98, pp.183–190, 2007.

CAO, W., HAN, H., ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent**. *Fuel*. v.84, pp.347–351, 2005.

CICONINI, G., FAVAROA, S.P., ROSCOE, R., MIRANDA, C.H.B., TAPETI, C.F., MIYAHIRA, M.A.M., BEARARI, L., GALVANI, F., BORSATO, A.V., COLNAGO, L.A., NAKA, M.H. **Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil**. *Industrial Crops and Products*. v.45, pp.208-214, 2013.

CHO, H.J., KIM, S.H., HONG, S.W., YEO, Y.K. **A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production**. *Fuel*, v.93, pp.373-380, 2012.

COIMBRA, M.C., JORGE, N. **Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. v.92, 679–684, 2012.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Indicadores da Agropecuária. n.02, fev. 2010. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em Maio de 2012.

CONG, T., ANITESCU, G., TAVLARIDES, L.L. **Supercritical transesterification of triolein as model compound for biodiesel synthesis: a kinetic study**. *Chemical Engineering*, Syracuse University, Syracuse, NY, 2010.

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

CRAWFORD, J.W., CRAWFORD, J.M., CRAFTS, R. **Transesterification of oil to form biodiesels.** United States Patent: 059512, 2007.

D'IPPOLITO, S.A., YORI, J.C., ITURRIA, M.E., PIECK, C.L., VERA, C.R. **Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery.** Energy & Fuels. v.21, pp.339-46, 2007.

DABDOUB, M.J., BRONZEL, J.L. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Química Nova. v.32, n.3, pp.776-792, 2009.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey.** Energy Conversion and Management. v.44, pp.2093-2109, 2003.

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

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, pp.591-597, 2007.

DEMIRBAS A. **Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions.** Bioresource Technology. v.5, pp.25-30, 2008.

DEMIRBAS, A. **Importance of biodiesel as transportation fuel.** Energy Policy. v.35 pp.61-70, 2009.

DING, J., HE, B., LI, J. **Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol.** Energies, v.4, pp.2212-2223, 2011.

DONÁ, G., CARDOZO FILHO, L., SILVA, C., DE CASTILHOS, F. **Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor.** Fuel Processing Technology. v.106, pp.605-610, 2012.

DOBARGANES, M.C., MÁRQUEZ-RUIZ, G., VELASCO, J. **Interactions between fat and food during deep-frying.** European Journal Lipid Science Technology, Weinheim, v.102, pp.521-528, 2000.

EMBRAPA. **Macaúba: co-produtos de biodiesel na alimentação animal.** Ano 3, n.29, Abril, 2009.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. **Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization.** Fuel Processing Technology, n.88, pp.513-522, 2007.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2001: Ano base 2010.** Rio de Janeiro, pp.14, 2011.

FANG, T., WAHYUDIONO, AL-DURI, B., SHIMOYAMA, Y., IWAI, Y. **Supercritical methanol process modifying oil by product for concentrating natural tocopherols.** Industrial & Engineering Chemistry. v.46, pp.5325-5332, 2007.

FERRARI, R.A., OLIVEIRA, V.S., SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova.v.28, n.1, pp.19-23, 2005.

GARCIA, V.A.S., CABRAL, V.F., ZANOELO, E.F., SILVA, C., CARDOZO FILHO, L. **Extraction of Mucuna seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal.** The Journal of Supercritical Fluids. v.69, pp.75–81, 2012.

GERIS, R., SANTOS, N.A.C., AMARAL, B.A., MAIA, I.S., CASTRO, V.D., CARVALHO, J.R.M. **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica.** Química Nova. v.5, pp.1369-1373, 2007.

GUAN, G., KUSAKABE, K., MORIYAMA, K., SAKURAI, N. **Transesterification of sunflower oil with methanol in a microtube reactor.** Industrial & Engineering Chemistry Research.v.48, pp.1357–1363, 2009.

GHADGE, S.V., RAHEMAN, H. **Biodiesel production from mahua (*Madhu caindica*) oil having high free fatty acids.** Biomass Bioenergy. v.28, pp.601–5, 2005.

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

GINOSAR D., FOX, R., PETKOVIC, L.M., CHRISTIAN, S. **Production of biodiesel using expanded gas solvents.** United States Patent: 121584, 2006.

GLISIC, S., MONTOYA, O., ORLOVIC, A., SKALA, D. **Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the Biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol.** Journal of the Serbian Chemical Society. v.72, pp.13-27, 2007.

GLISIC S, SKALA D. **The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions.** The Journal of Supercritical Fluids. v.49, pp.293-301, 2009.

GONZALEZ, S.L., SYCHOSKI, M.M., NAVARRO-DÍAZ, H.J., CALLEJAS, N., SAIBENE, M., VIEITEZ, I., JACHMANIÁN, I., SILVA, C., HENSE, H., OLIVEIRA, J. V. **Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol.** Energy Fuels, v.27, pp.5253–5259, 2013.

GUI, M.M., LEE, K.T. BHATIA, S. **Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies.** The Journal of Supercritical Fluids, v.49, pp.286–292, 2009.

HAAS, M.J., MCALOON, A.J. YEE, W.C. FOGLIA. T.A. **A process model to estimate biodiesel production costs.** Bioresource Technology, v.97, pp.671–678, 2006.

HAMA, S., YAMAJI, H., KAIEDA, M., ODA, M., KONDO, A., FUKUDA, H. **Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production.** Biochemical Engineering Journal.v.21, pp.155-60, 2004.

HAN, H., CAO, W., ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as a co-solvent.** Process Biochemistry. v.40, pp.3148–3151, 2005.

HARVEY, A.P., MACKLEY, M.R., SELIGER, T. **Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v.78, pp. 338–341, 2003.

HAWASH, S., KAMAL, N., ZAHER, F., KENAWI, O., DIWANI, G. **Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification.** Fuel. v.88 pp.579–582, 2009.

HE, H., TAO, W., ZHU, S. **Continuons production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process.** Fuel. v.86, pp.442-447, 2007.

HEE, Y.S., SEON, M.L., SEONG, Y.B., SEA, C.O. **Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.92, pp.332-338, 2011.

HEGEL, P., MABE, G., PEREDA, S., BRIGNOLE, E.A. **Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol.** Industrial & Engineering Chemistry Research. v.46, pp.6360-6365, 2007.

HIANE, P.A.; RAMOS FILHO, M.M.; RAMOS, M.I.L.; MACEDO, M.L.R. **Bocaiúva, *Acrocomia aculeate* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition.** Brazilian Journal of Food Technology. v.8, pp.256-259, 2005.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, pp.1020, 2008.

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S., SAKA, S. **Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol.** Fuel. v.87, pp.1-6, 2007.

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S., SAKA, S. **Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol.**Fuel. v.87, pp.1–6, 2008.

IMAHARA, H., XIN, J.Z., SAKA, S. **Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production.** Fuel. v.88, pp.1329–1332, 2009.

IJIMA, W., KOBAYASHI,Y., TAKEKURA, K., TANIWAKI, K. **The Non-glycerol Process of Biodiesel Fuel Treated in Supercritical Methanol.** Annual International Meeting, Ottawa, Ontario, Canada.v.1-4, n.046073, August 2004.

INNOCENTINI, M.D.M., **Biodiesel: energia Renovável**, 2007. Disponível em: <http://www.labcat.org/ladebio/semanal/palestra/SemanaBiodiesel-1-Murilo.pdf>. Acesso em Nov. 2011.

INTERNATIONAL Energy Agency (IEA). **Technology roadmap – Biofuels for transport**, 2011. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Biofuels_Roadmap.pdf Acesso em Nov de 2013.

ISSARIYAKUL, T., KULKARNI, M.G., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N. **Production of Biodiesel from Waste Fryer Grease Using Mixed Methanol/Ethanol System**. Fuel Processing Technology. v.88, pp.429-436, 2007.

JOMTIB, N., PROMMUAK, C., GOTO, M., SASAKI, M., SHOTIPRUK, A. **Effect of Co-solvents on Transesterification of Refined Palm Oil in Supercritical Methanol**. Engineering Journal, v.15, pp. 49-58, 2011.

KASTEREN, J.M.N., NISWORO, A.P. **A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification**. Resources, Conservation and Recycling. v.50, pp.442–458, 2007.

KIM, H.J., KANG, B.S., PARK, Y.M., KIM, D.K., LEE, J.S., LEE, K.Y. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst**. Catalysis Today. v.312, pp.93-95, 2004.

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

KISS, A.A., DIMIAN, A.C., ROTHENBERG, G. **Biodiesel production by integrated reactive-separation design**. Computer Aided Chemical Engineering. v.24, pp.1283–1288, 2007.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of a fatty acid alkyl esters**. Fuel Processing Technology. v.86, pp.1059-1070, 2005.

KOBORI, C.N., JORGE, N. **Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais**. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v.9, n.5, p.1008-1014, 2005.

KULKARNI, M.G., DALAI, A.K. **Waste cooking oils an economical source for biodiesel: a review**. Industrial & Engineering Chemistry Research. v.45, pp.2901–2913, 2006.

KUSDIANA, D., SAKA, S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol**. Fuel, v.80, pp.693–698, 2001.

KUSDIANA, D., SAKA, S. **Two-Step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production**. Applied biochemistry and biotechnonology, v.113, pp.781- 791, 2004.

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

LAPUERTA, M., ARMAS, O., FERNÁNDEZ, J.R. **Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions.** Progress in Energy and Combustion Science. v.34, pp.198–223, 2008.

LEE, J., SAKA, S.A **review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges.** Renewable and Sustainable Energy. v.15, pp.2452–2456, 2011.

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol. Fuel, v.91, p. 229-237, 2012.

LEITE, R.C.C., LEAL, M.R.L.V. **O biocombustível no Brasil.** Novos Estudos, CEBRAP. v.78. pp.15-21, 2007.

LI, S., WANG, Y., DONG, S., CHEN, Y., CAO, F., CHAI, F., WANG, X. **Biodiesel production from Eruca Sativa Gars vegetable oil and motor, emissions properties.** Renewable Energy. v.34, pp.1871–1876, 2009.

LIN, L., CUNSHAN, Z., VITTAYAPADUNG, S., XIANGQIAN, S. **Opportunities and challenges for biodiesel fuel.** Applied Energy. v.88, pp.1020–1031, 2011.

LIN, R., ZHU, Y., TAVLARIDES, L.L. **Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel.** Fuel, v.106, pp.593–604, 2013.

LORENZI, G.M.A.C., NEGRELLE, R.R.B. **Acrocomia aculeate (Jacq.) Lodd. ex Mart.: aspectos ecológicos, usos e potencialidades.** Visão Acadêmica, v.7, n.1, 2006.

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

LOTERO, E., GOODWIN JR, J.G., BRUCE, D.A., SUWANNAKARN, K., LIU, Y., LOPEZ, D.E. **The catalysis of biodiesel synthesis.** Catalysis. v.19, pp.41–83, 2006.

MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. **Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids.** Fuel. v.83, pp.2029-2033, 2004.

MARCATO, A.C., PIRANI, J.R. **Flora de Grão-Mogol, Minas Gerais: Palmae (Arecaceae).** Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo, n.24, pp.1-8, 2003.

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Brasil – Exportações do Complexo Soja, 2008. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em Julho de 2012.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. **Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids.** Fuel. v.86, pp.906-910, 2007.

MARCHETTI J.M., ERRAZU A.F. **Possible methods for biodiesel production.** Renewable & Sustainable Energy Reviews. v.11, pp. 1300-1311, 2007.

MARULANDA, V.F., ANITESCU, G., TAVLARIDES, L.L. **Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification.** Energy & Fuels. v.24, pp.253–260, 2010.

MARULANDA, V.F. **Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: process simulation and potential environmental impact assessment.** Journal of Cleaner Production. v.33, pp.109-116, 2012.

MARTINS, R., NACHILUK, K., BUENO, C.R.F., FREITAS, S.M. **O Biodiesel de Sebo Bovino no Brasil.** Informações Econômicas, SP, n.5, v.41, pp.56-70, 2011.

MEEI, M. G., KEAT, T. L., SUBHASH, B. **Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies.** Journal of Supercritical Fluids. v. 49, pp. 286-292, 2009.

MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S.N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review.** Renewable and Sustainable Energy. v.10, pp.248–268, 2006.

MENG, X., YANG, J., XU, X., ZHANG, L., NIE, Q.J., XIAN, M. **Biodiesel production from oleaginous microorganism.** Renew Energy.v.34, pp.1–5, 2009.

MINAMI, E., SAKA, S. **Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process.** Fuel. v.85, pp.2479-2483, 2006.

MME -Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel no Brasil: Expectativa de crescimento, 2008-2017.** Disponível em: www.mme.gov.br. Acesso em: Junho de 2012.

MOREAU, V.H. **Produção experimental de biodiesel por transesterificação enzimática.** Revista da Rede de Ensino Ftc. Salvador, pp.01-14, 2008.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de óleos Vegetais e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Varela, 1998.

MUPPANENI, T., REDDY, H.K., PATIL, P.D., DAILEY, P., ADAY, C., DENG, S. **Ethanolysis of camelina oil under supercritical condition with hexane as a co-solvent.** Applied Energy, v.94, pp.84-88, 2012.

NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, nº.2. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão. Brasília, 2005.

NAVARRO-DÍAZ, H.J., GONZALEZ, S.L., IRIGARAY, B., VIEITEZ, I., JACHMANIÁN, I., HENSE, H., OLIVEIRA, J.V. **Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method.** The Journal of Supercritical Fluids, 2013.

NAZ, S., SHEIKH, H., SIDDIQUI, S.S.A. **Oxidation stability of olive, corn and soybean oil under different conditions.** Food Chemistry. v.88, pp.253-259, 2004

NDIAYE, P.M., FRANCESCHI, E., OLIVEIRA, D., DARIVA, C., TAVARES, F.W., OLIVEIRA, J.V. **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures.** Journal of Supercritical Fluids. v.37, pp.29-37, 2006.

NG, J.H., NG, H., GAN, S. **Recent trends in policies, socioeconomy and future directions of the biodiesel industry.** Clean Technologies and Environmental Policy. v.12, pp.213–238, 2010.

NOGUEIRA, B.M., CARRETONI, C., CRUZ, R., FREITAS, S., MELO, P.A., COSTA FELIX, R., PINTO, J.C., NELE, M. **Microwave activation of enzymatic catalysts for biodiesel production.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. v.67, pp.117–121, 2010.

OLIVEIRA, D., NASCIMENTO FILHO, I., DI LUCCIO, M., FACCIIO, C., ROSA, C. D., BENDER, J.P., LIPKE, N., AMROGINSKI, C., DARIVA, C., OLIVEIRA, J.V. **Kineticsofenzyme-catalyzed alcoholysis of soybean oil in n-hexane.** Applied Biochemistry and Biotechnology. pp.231–242, 2005.

ONER, C., ALTUN, S. **Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine.** Applied Energy. v.86, pp.2114–20, 2009.

ODA, M., KAIEDA, M., HAMA, S., YAMAJI, H., KONDO, A., IZUMOTO, E. **Facilitatory effect of immobilized lipase-producing *Rhizopusoryzae* cells on acyl migration in biodiesel-fuel production.** Biochemical Engineering Journal. v.23, pp.45-51, 2004.

OLIVEIRA, D.S., FONSECA, X.D.S., FARIAS, P.N., BEZERRA, V.S., PINTO, C.H.C., SOUZA, L.D., SANTOS, A.G.D., MATIAS, L.G.O. **Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *moringa oleífera lam.*** HOLOS. v.1, pp.49-61, 2012.

ONG, L.K., KURNIAWAN, A., SUWANDI, A.C., LIN, C.X., ZHAO, X.S., ISMADJI, S. **Optimization of catalyst-free production of biodiesel from *Ceiba pentandra* (kapok) oil with high free fatty acid contents.** Energy. v.57, pp.615-623, 2013.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Ceará: Fortaleza, 2003.

PATIL, P.D., GUDE, V.G., CAMACHO, L.M., DENG, S. **Microwave-Assisted Catalytic Transesterification of Camelina Sativa Oil.** Energy & Fuels, 24, pp.1298–1304, 2010.

PERES, J.R.R. **Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial.** In: **O Futuro da Indústria: Biodiesel.** Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto EuvaldoLodi-IEL/Núcleo Central. n.14, pp.67-82, 2006.

PESSOA, F.L.P., MAGALHÃES, S.P., FALCÃO, P.W.C. **Production of Biodiesel via Enzymatic Ethanolysis of the Sunflower and Soybean Oils: Modeling.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v.161, n.1-8, pp.1-10, 2010.

PINHEIRO, C.U. **A palmeira babaçu (*Orbignya phalerata* Martius) e sua exploração na região dos cocais, Maranhão, nordeste do Brasil.** In: ALEXÍADES, M. N. SHANLEY, P.

(Ed.d) Productos forestales, médios de subsistencia y conservación. Jakarta: CIFOR. v.4, pp.163-180, 2004.

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

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

PINTO, A.C., GUARIEIRO, L.L.N., REZENDE, M.J.C., RIBEIRO, N.M., TORRES, E.A. LOPES, P.A., PEREIRA, P., ANDRADE, J.B. **Biodiesel: na overview.** Journal of Brazilian Chemical Society. v.16, pp. 1313–1330, 2005.

POETSCH, J., LEWANDOWSKI, D.H.I., OBERLÄNDER, D., HILGER, T. **Acrocomia aculeata - a sustainable oil crop.** Rural, v.21 pp.41-44, 2012.

POHAR, A., PLAZL, I. **Laminar to Turbulent Transition and Heat Transfer in a Microreactor: Mathematical Modeling and Experiments.** Industrial & Engineering Chemistry Research.v.47, pp.7447–7455, 2008.

PORTAL do biodiesel. www.biodiesel.gov.br. Acesso em Julho de 2012.

PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; BORDADO, J. C. **Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel.** Química, pp.110, 2008.

QIU, Z., ZHAO, L., WEATHERLEY, L. **Process intensification technologies in continuous biodiesel production.** Chemical Engineering and Processing. v.49, pp.323-330, 2010.

QUESADA-MEDINA, J., OLIVARES-CARRILLO, P. **Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol.** The Journal of Supercritical Fluids. v.56, pp. 56–63, 2011.

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

RAMACHANDRAN, K., SUGANYA, T., NAGENDRA GANDHI, N., RENGANATHAN, S. **Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 22, pp.410–418, 2013.

RAMADHAS, A., JAYARAJ, S., MURALLEDHARAN, C. **Biodiesel production from high FFA rubber seed oil.** Fuel. v.84, n.4, pp. 335-3340, 2005.

RAMOS, M.I.L., RAMOS FILHO, M.M., HIANE, P.A., BRAGA NETO, J.A., SIQUEIRA, E.M.A. **Qualidade nutricional da polpa de bociúva *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.28, pp.90-94, 2008.

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

RATHORE, V.; MADRAS, G. **Synthesis of biodiesel from edible and nonedible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide**. *Fuel*. v.86, pp.26-50, 2007.

RODRIGUES, R.A. **Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade**. In: *O Futuro da Indústria: Biodiesel*. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central. n.14, pp.15-26, 2006.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B., KIMURA, M., AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de carotenóides: Tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos**. Brasília: MMA/SBF, 2008.

RODRIGUES, R.C., VOLPATO, G., WADA, K., AYUB, M.A.Z. **Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification of vegetable oils and short chain alcohols**. *Journal American Oil Chemists Society*. v.85, pp.925, 2008.

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

SAKA S, ISAYAMA Y. **A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate**. *Fuel*, v.88, p.1307–1313, 2009.

SANTACESARIA, E., DI SERIO, M., TESSER, R. TORTORELLI, M. TURCO, R. RUSSO. V. **A simple device to test biodiesel process intensification**. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. *Chemical Engineering and Processing* v.50, pp.1085–1094, 2011.

SAWANGKEAW, R., BUNYAKIAT, K., NGAMPRASERTSITH, S. **Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol**, *Green Chemistry*. v.9, pp.679–685, 2007.

SBRT - Serviço brasileiro de respostas técnicas. **Resposta técnica**. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2008. Disponível em: www.sbirt.ibict.br. Acesso em Agosto de 2012.

SCHULTE, W. B. **Biodiesel Production from Tall Oil and Chicken Fat via Supercritical Methanol Treatment**. Master's Thesis, University of Arkansas, Fayetteville, pp. 1-90, 2007.

SHARMA Y.C, SINGH B, UPADHYAY S.N. **Advancements in development and characterization of biodiesel: a review**. *Fuel*, v.87, p.2355–2373, 2008.

SHARMA, Y.C., SINGH, B. **Development of biodiesel: current scenario**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. v.13, pp.1646–1651, 2009.

SHUMAKER, J.L., CROFCHECK, C. TACKETT, S.A., SANTILLAN-JIMENEZ, E., CROCKER, M. **Biodiesel production from soybean oil using calcined layered double hydroxide catalysts.** *Catalysis Letters*, v.115, pp.56-61, 2007.

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, pp.5304-5309, 2007.

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

SILVA, C., CASTILHOS F., OLIVEIRA, J.V., CARDOZO FILHO, L. **Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor.** *Fuel Processing Technology*. v.91, pp.1274–1281, 2010.

SILVA, C., LIMA, A.P., CASTILHOS, F., CARDOZO FILHO, L., OLIVEIRA, J.V. **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*. v.35, pp.526-532, 2011.

SILVA, C., BORGES, G., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., CARDOZO FILHO, L. **Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil at supercritical conditions.** *Acta Scientiarum: Technology*, v.34, pp.185-192, 2012.

SOHPAL, V.K., SINGH, A., DEY, A. **Fuzzy modeling to evaluate the effect of temperature on batch transesterification of *Jatropha curcas* for biodiesel production.** *Bullentin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v.6, pp. 31–38, 2011.

SONG, E.S., LIM, J.W., LEE, H.S., LEE, Y.W. **Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol.** *Journal of Supercritical Fluids*.v.44, pp.356–363, 2008.

SOUSA, J.S., OLIVEIRA, E.A.C., FREIRE, D.M.G., ARANDA, D. **Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production.** *Journal of Molecular Catalysis B, Enzymatic*.v.65, pp.133-137, 2010.

Standard UNE-EN 14103, 2003. **Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**, issued by Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

SRIVASTAVA, S., MADRAS, G., MODAK, J. **Esterification of myristic acid in supercritical carbon dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*, v.27, pp.55-64, 2003.

SU, Y. **The Intensification of Rapid Reactions for Multiphase Systems in a Microchannel Reactor by Packing Microparticles.** *AIChE Journal*. v.57, pp.1409–1418, 2011.

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, pp.768-775, 2009.

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

TACO. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Campinas: Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – UNICAMP, Versão 2 – 2º Edição, 2006, 113p.

TALUKDER, M.R., WU, J.C., CHUA, L.P.L. **Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification**. Energy & Fuels. v.24, pp.2016–2019. 2010.

TAN, K. T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology, biomass and bioenergy**, v. 33, p. 1096-1099, 2009.

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

TAPANES, N.C.O., ARANDA, D.A.G., CARNEIRO, J.W.M., ANTUNES, O.A.C. **Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction**. Fuel. v.87, pp.2286-2295, 2008.

TECBIO. Disponível em: www.tecbio.com.br. Acesso em: Agosto de 2012.

THE American Oil Chemists' Society. **The lipid library report; 2010**. Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org/>. Acesso em Agosto de 2011.

THIAM, L.C., SUBHASH, B. **Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. Review**. Bioresource Technology, v.99, pp.7911-7922, 2008.

TRENTIN, C.M., LIMA, A.P., ALKIMIM, I.P., SILVA, C., CASTILHOS, F., MAZUTTI, M.A., OLIVEIRA, J.V. **Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent**. Journal of Supercritical Fluids. v.56, pp.283–291, 2011.

TSAI, Y.T., LIN, H.M., LEE, M.J. **Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide**. Bioresource Technology. v.145, pp.362–369, 2013.

TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W.B., SHAEIWITZ, J.A. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process**. Prentice Hall, Ed. 2., New Jersey, pp. 987, 2003.

VAN GERPEN J, SHANKS B, PRUSZKO R, CLEMENTS D, KNOTHE G. **Biodiesel production technology**. Cole Boulevard, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. 2004.

VARMA, M.N.; MADRAS, G. **Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids**. *Industrial & Engineering Chemistry*. v.46, pp.1-6, 2007.

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, pp.2805-2809, 2008.

VIEITEZ I, SILVA C, ALKIMIM I, BORGES GR, CORAZZA FC, OLIVEIRA JV, GROMPONE MA, JACHMANIÁN I. **Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol**. *Energy & Fuels*. v.23, pp.558-563, 2009.

VIEITEZ, I., PARDO, M. J., SILVA, C., BERTOLDI, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., GROMPONE, M. A., JACHMANIAN, I. **Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol**. *Journal of Supercritical Fluids*. v.56, pp. 271-276, 2010.

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

VYAS, A.P., VERMA, J.L., SUBRAHMANYAM, N. **A review on FAME production processes**. *Energy & Fuel*. v.89, pp.1-9, 2010.

WANG, L., TANG, Z., XU, W., YANG, J. **Catalytic transesterification of crude rapeseed oil by liquid organic amine and co-catalyst in supercritical methanol**. *Catalysis Communications*, v.8, pp.1511-1515, 2007.

WANG, C. W.; ZHOU, J. F.; CHEN, W.; WANG, W. G.; WU, Y. X.; ZHANG, J. F.; CHI, R. A.; YING, W. Y. **Effect of weak acids as a catalyst on the transesterification of soybean oil in supercritical methanol**. *Energy Fuels*. v.22, pp.3479-3483, 2008.

WARABI, Y, KUSDIANA, D, SAKA, S. **Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**. *Bioresource Technology*. v.91, pp.283, 2004.

WEN, D., JIANG, H., ZHANG, K. **Supercritical fluids technology for clean production**. *Progress in Nature Science*. v.19, pp.273-284, 2009.

XIE, W.; HUANG, X. **Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst**. *Catalysis Letters*. v.107, pp.53-59, 2006.

XIN, J., IMAHARA, H., SAKA, S. **Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol**. *Fuel*. v.87, pp. 1807-1813, 2008.

YAN, J., LIN, T. **Biofuels in Asia**. *Applied Energy*. v.86, pp. S1-S10, 2009.

YAZDANI, S.S., GONZALEZ, R. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry**. *Current Opinion in Biotechnology*. v.18, pp.213-219, 2007.

YIN J.Z., XIAO M., SONG J.B. **Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent.** Energy Conversion and Management. v.49, pp.908-912, 2007.

YIN, J.Z., XIAO, M., SONG, J.B. **Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent.** Energy Convers Manage. v.49, pp.908, 2008.

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