

Samantha Lemke Gonzalez

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE BIODIESEL POR  
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DO FRUTO DE MACAÚBA  
(*Acrocomia aculeata*) E ÓLEO DE FRITURA EM METANOL E  
ETANOL SUPERCRTICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Haiko Hense

Coorientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Florianópolis – SC  
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gonzalez, Samantha Lemke

Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico [tese] / Samantha Lemke Gonzalez ; orientador, Haiko Hense ; co-orientador, José Vladimir de Oliveira. - Florianópolis, SC, 2012.

251 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Biodiesel. 3. Condições supercrítica. 4. Óleo de macaúba. 5. Óleo de fritura. I. Hense, Haiko. II. Oliveira, José Vladimir de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Samantha Lemke Gonzalez

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE BIODIESEL POR  
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DO FRUTO DE MACAÚBA  
(*Acrocomia aculeata*) E ÓLEO DE FRITURA EM METANOL E  
ETANOL SUPERCRÍTICO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de outubro de 2012

---

Prof. Dr. João Borges Laurindo  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Iván Jachmanián  
Universidad de la República

---

Prof. Dr. Marcelo Lanza  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Julian Martínez  
Universidade Estadual de  
Campinas

---

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar  
Carciofi  
Universidade Federal de Santa  
Catari



A minha mãe, Dorni, meus irmãos,  
Alberto e Jordana, minha madrinha,  
Nilsa, meu esposo, Tiago, e minha  
filha, Clara. Vocês são fundamentais  
na minha vida.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidade que me concedeu, pelas pessoas que colocou no meu caminho, por estar sempre comigo e me dar forças necessárias nos momentos difíceis.

A minha mãe, Dorni Lemke, meu porto seguro, pelo seu constante apoio, amor e dedicação. Mãe, você foi fundamental nessa longa caminhada de estudos! Tenho muita sorte de ser sua filha. Agradeço aos meus irmãos, Alberto e Jordana, pela compreensão, amor e afeto, sei que não foi fácil ficar levando e buscando na rodoviária, principalmente de madrugada. A minha madrinha, Nilsa Lemke, pelo apoio e amor dedicados a mim, durante toda minha vida.

A meu esposo, Tiago Mazzutti, pelo apoio, amor, compreensão e, principalmente, paciência dedicada a mim. Nós sabemos que nesse período do doutorado ocorreram grandes emoções! E você esteve presente em todos esses momentos. A minha filha, Clara Lemke Mazzutti, primeiro peço desculpa por não conseguir brincar e estar presente integralmente com você. Em vários momentos me senti culpada por isso, mas tinha que concluir essa fase da minha vida. E agradeço por demonstrar seu amor através de risadas, sorrisos e abraços. Ganhei um presente de Deus durante o doutorado, você.

A minha sogra, Vilde Mazzutti, e cunhada, Tainara Mazzutti Bogoni, por me ajudar a cuidar da Clara. Se não fossem vocês teria sido complicado em vários momentos.

Ao Professor Doutor Haiko Hense pela orientação, apoio e incentivo. Também pela disponibilidade e amizade. Muito obrigada, Professor!

Ao Professor Doutor José Vladimir de Oliveira pela orientação, incentivo, relevantes ensinamentos que me proporcionou durante este trabalho, pela amizade e disponibilidade. Tive muita sorte em conhecê-lo e ter sua orientação. Muito obrigada!

A Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões por disponibilizar suas instalações. As amigas que conheci na URI, Marcella, Cláudia, Mara e Lisandra, compartilhamos momentos muito bons que serão sempre recordados.

A Universidad de la República, Laboratorio de Grasas y Aceites, em especial aos professores Doutores Iván Jachmanián e Ignacio Vieitez, e também a equipe técnica, por realizarem análises fundamentais para esse trabalho. Além das importantes sugestões apresentadas, que contribuíram significativamente para a conclusão do mesmo.

Aos amigos da Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina e do LATESC, em especial ao Helmut J. Navarro-Díaz e Sibe Recco Rosso Comim. Muito obrigada por tudo que fizeram por mim!

Aos alunos de iniciação que auxiliaram durante este período tenho muito a agradecer, Ricardo Thomazelli e Lizandra Baréa Silveira. Mas o agradecimento especial tenho que dedicar a Melânia M. Sychoski que me ajudou durante todo o período da minha gestação.

A Professora Doutora Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz pelo apoio e amizade. Não esquecerei o que fez por mim, muito obrigada!

A Pós-graduação em Engenharia de Alimentos pelo apoio e suporte na realização deste trabalho, mas principalmente a Raquel Agostineto pela amizade, apoio e ajuda. Muito obrigada, Raquel!

A Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realizar mais um sonho, o doutorado.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram realização deste trabalho.



## RESUMO

O biodiesel é produzido a partir de fonte renovável, é um combustível de queima limpa e atrativo devido aos benefícios ambientais, pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, resíduo de óleo vegetal e algas. O Brasil possui uma grande diversidade de oleaginosas, podendo pesquisar outras fontes de matérias primas para produção de biocombustível. Uma fonte renovável e alternativa é o óleo de macaúba, devido ao grande potencial para produção de óleo. Outra fonte é o óleo de fritura, esse resíduo possui vantagens como: não competir com o alimento comercializado e; conseguir dar destino adequado a um resíduo na forma de energia. Entre os processos para converter óleo vegetal em combustível, o processo de transesterificação se posiciona atualmente como o mais viável. A utilização da transesterificação em condições supercríticas, não catalítico, empregando metanol e etanol, vem sendo desenvolvido como um processo rápido e apresenta altos conteúdos de ésteres. Além de ser mais tolerante à presença de ácidos graxos livres e de água, sendo uma técnica viável para óleos brutos e óleos usados. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo, a produção contínua de biodiesel empregando óleo de fritura e óleo de macaúba, *Acrocomia aculeata*, em metanol e etanol supercrítico, transesterificação não catalítica. Os experimentos foram realizados em reator tubular operando em modo contínuo em diferentes sistemas reacionais. Os parâmetros estudados nas reações foram a temperatura de 300 a 375 °C, pressão de 10 a 20 MPa, razão molar óleo/álcool de 1:20 a 1:40 e teor de água de 0 a 10 %. Com os resultados obtidos na transesterificação do óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico constatou-se que a temperatura de 350 °C foi uma condição drástica para produção de ésteres devido provavelmente a degradação dos mesmos. Nas reações com temperatura de 300 °C, a variação da pressão de 10 para 20 MPa, teve um efeito positivo. O aumento da pressão resulta num aumento do poder de solubilização dos reagentes. Para temperatura de 350 °C, os resultados apresentaram um efeito contrário, redução nos conteúdos de ésteres com o aumento da pressão, devido provavelmente a degradação dos compostos. A variação dos parâmetros razão molar óleo/álcool e teor de água ocasionou um aumento do conteúdo de ésteres (efeito positivo). Com o aumento da razão molar houve um maior contato entre as moléculas de triacilglicerídeos e de álcool e também ocorreu o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos. A adição de água no meio reacional acarretou a presença de mecanismos paralelos como a hidrólise dos triacilgliceróis e

esterificação dos ácidos graxos, aumentando o conteúdo de ésteres. A água, também, evitou o efeito negativo da decomposição térmica e atuou como catalisador na reação. Para os experimentos de transesterificação em condições supercríticas do óleo de macaúba com metanol e etanol verificou-se que o aumento da temperatura até 375 °C teve um efeito positivo em relação aos conteúdos de ésteres. Constatou-se que o aumento da pressão para 20 MPa ocasionou nos melhores resultados devido aumento do poder de solubilização dos reagentes. A variação da razão molar óleo/álcool (1:20 para 1:40) na metanólise obteve um efeito positivo, observou-se efeito negativo para etanólise principalmente no sistema reacional com teor de 10 % de água. Verificou-se que a adição de água pode proporcionar um efeito positivo na transesterificação com óleo de macaúba mas seu teor deve ser menor que 10 %. Na comparação entre os valores de conteúdos de ésteres da metanólise e etanólise do óleo de fritura e de macaúba, observou-se conteúdos máximos tanto com metanol quanto etanol. Deste modo, dependendo da condição reacional existe a possibilidade da etanólise obter conteúdo superiores que a metanólise. Neste cenário, as vantagens econômicas e ecológicas do etanol em relação ao metanol, o torna uma opção valiosa a ser considerada para a produção de biodiesel com tecnologia supercrítica.

**Palavras-chave:** biodiesel; óleo de fritura; óleo de macaúba; metanol supercrítico; etanol supercrítico; processo contínuo.

## ABSTRACT

Biodiesel is produced from a renewable source, is a clean burning fuel and attractive due to the environmental benefits, it can be produced from vegetable oils, animal fat, vegetable oil residue and algae. Brazil has a wide variety of oleaginous and could investigate other sources of raw materials for biofuel production. A renewable and alternative source is the macaúba oil due to its the large potential for oil production. Another source is the frying oil, this residue has advantages such as: it does not compete with marketed food and, it gives a better destination for a residue in the form of energy. Among the processes to convert vegetable oil to fuel, the process of transesterification is positioned as the most viable today. The use of transesterification in supercritical conditions, non-catalyst, using methanol and ethanol, has been developed as a simple, safe and fast process and has high yields of esters. Besides being more tolerant to the presence of free fatty acids and water, and a viable technique for crude oils and used oils. In this context, this study aimed at the continuous production of biodiesel using cooking oil and macaúba oil, *Acrocomia aculeata*, in supercritical methanol and ethanol, non-catalytic transesterification. The experiments were performed in a tubular reactor operating in continuous mode at different reaction systems. The parameters studied in the reaction were temperature from 300 up to 375 ° C, pressure from 10 up to 20 MPa, an oil / alcohol molar ratio from 1:20 up to 1:40 and a water content from 0 up to 10 %. The results obtained in the transesterification of the frying oil in supercritical methanol and ethanol were found that the temperature of 350 ° C was a drastic conditions for the production of esters probably due to degradation. In the reactions at 300 ° C, the pressure variation from 10 up to 20 MPa, has a positive effect. The pressure increased results in an increase in the power of solubilization of the reagents. To temperature of 350 ° C, the results showed an opposite effect, reducing the ester content values, probably due to degradation of the compounds. The variation of the parameters oil/alcohol molar ratio and water content resulted in an increase in the content of ester (positive effect). With increasing molar ratio was greater contact between the molecules of alcohol and triacylglycerides and also occurred shifting the equilibrium of the reaction in direction the products. Addition of water in the reaction medium resulted in the presence of parallel mechanisms such as hydrolysis of triglycerides and esterification of fatty acids, increasing the content of esters. The water also prevented the negative effect of thermal decomposition and acted as a catalyst in the reaction. For

transesterification experiments in supercritical conditions of the macaúba oil with methanol and ethanol it was found that the increase temperature up to 375 ° C had a positive effect on the ester content values. It was found that increasing the pressure to 20 MPa resulted in better results due to increase in the power of solubilization of the reagents. The variation of the oil / alcohol molar ratio (1:20 to 1:40) in the methanolysis resulted in a positive effect, to the ethanolysis observed a negative effect mainly on reaction system with a content of 10 % water. It was found that the addition of water can provide a positive effect on transesterification with oil macaúba but its content should be less than 10 %. Comparing the values of content of methanolysis and ethanolysis of frying oil and macaúba oil, it has been observed maximum content with both methanol and ethanol. Thus, depending on the reaction conditions there is the possibility to obtain higher contents in the ethanolysis than in methanolysis. In this scenario, considering the economic and ecological advantages of the ethanol relative to methanol, it makes a valuable option to be considered for biodiesel production with supercritical technology.

**Keywords:** biodiesel, cooking oil, oil macaúba; supercritical methanol, ethanol supercritical; continuous process.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Matérias primas utilizadas na produção mensal de biodiesel (B100) em 2010. ....	38
Figura 2.2 - Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), por região em 2010 (mil m <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> ). ....	40
Figura 2.3 - Distribuição percentual da produção de etanol anidro e hidratado em relação as grandes regiões brasileiras em 2010. ....	41
Figura 2.4 - Palmeira <i>Açrocomia aculeata</i> (Jacq.) Lodd. ex Mart. ....	45
Figura 2.5 - Produção de biodiesel por transesterificação. ....	50
Figura 2.6 - Sequência de reações intermediárias para produção de biodiesel. ....	51
Figura 2.7 - Esquema do mecanismos paralelos para reação de formação de ésteres. ....	63
Figura 2.8 - Reação de esterificação do ácido graxo livre. ....	63
Figura 2.9 - Reação de hidrólise do triacilglicerídeo. ....	64
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado nas reações de transesterificação não catalítica. ....	73
Figura 3.2 - Reator tubular utilizado nos experimentos de produção de biodiesel. ....	74
Figura 4.1 - Estabilidade operacional do sistema reacional na reação de transesterificação do óleo de fritura e etanol supercrítico a 325 °C, 15 MPa, razão molar de óleo/etanol de 1:30, teor de água de 5% e vazão de alimentação de 3 mL.min <sup>-1</sup> . ....	84
Figura 4.2 - Identificação das classes lipídicas do óleo de fritura por cromatografia de camada delgada: (a) padrão e (b) óleo de fritura. ....	87
Figura 4.3 - Identificação por cromatografia de camada delgada das classes lipídicas da fração polar e não polar do óleo de fritura: (a) padrão, (b) fração polar e (c) fração não polar. ....	89
Figura 4.4 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa. ....	92
Figura 4.5 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os demais parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa. ....	93
Figura 4.6 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão. Demais parâmetros fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa. ....	94
Figura 4.7 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa. ....	95

Figura 4.8 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; fixando os demais parâmetros razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	98
Figura 4.9 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	99
Figura 4.10 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	100
Figura 4.11 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	101
Figura 4.12 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão. Outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	103
Figura 4.13 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão. Demais parâmetros fixados em 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	104
Figura 4.14 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	105
Figura 4.15 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	106
Figura 4.16 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em 10 MPa e razão molar de 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	108
Figura 4.17 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar de 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	109
Figura 4.18 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e razão molar de 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	110

Figura 4.19 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar de 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	111
Figura 4.20 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico na temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água adicionada de 5 %.....	113
Figura 4.21 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.....	114
Figura 4.22 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar e teor de água nos níveis +1.....	115
Figura 4.23 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura e pressão nos níveis -1.....	116
Figura 4.24 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	117
Figura 4.25 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	118
Figura 4.26 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	119
Figura 4.27 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	120
Figura 4.28 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	123
Figura 4.29 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	124
Figura 4.30 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	125

Figura 4.31 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	126
Figura 4.32 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	128
Figura 4.33 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	129
Figura 4.34 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	130
Figura 4.35 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	131
Figura 4.36 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	133
Figura 4.37 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	134
Figura 4.38 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	135
Figura 4.39 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	136
Figura 4.40 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico na temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água adicionada de 5 %.....	138
Figura 4.41 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.....	139
Figura 4.42 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar e teor de água nos níveis +1.....	140



Figura 4.43 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura no nível -1 e pressão no nível +1. ....	141
Figura 4.44 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:20 e teor de 0 % de água adicionada. ....	142
Figura 4.45 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:40 e teor de 0 % de água adicionada. ....	142
Figura 4.46 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:20 e teor de 10 % de água adicionada. ....	143
Figura 4.47 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:40 e teor de 10 % de água adicionada. ....	143
Figura 4.48 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:30 e teor de 5 % de água adicionada. ....	144
Figura 4.49 - Identificação das classes lipídicas do óleo de macaúba por cromatografia de camada delgada: (a) padrão e (b) óleo de macaúba.....	148
Figura 4.50 - Identificação por cromatografia de camada delgada das classes lipídicas da fração polar e não polar do óleo de macaúba: (a) padrão, (b) fração polar e (c) fração não polar. ....	150
Figura 4.51 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	153
Figura 4.52 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	154
Figura 4.53 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	155
Figura 4.54 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	156
Figura 4.55 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	159
Figura 4.56 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da	

pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	160
Figura 4.57 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	161
Figura 4.58 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	162
Figura 4.59 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	164
Figura 4.60 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	165
Figura 4.61 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	166
Figura 4.62 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	167
Figura 4.63 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	169
Figura 4.64 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	170
Figura 4.65 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	171
Figura 4.66 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	172
Figura 4.67 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes na reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico nas temperaturas	

de 325 e 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água em 5 %.....	175
Figura 4.68 - Decomposição (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 % . .....	176
Figura 4.69 - Decomposição (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 % . .....	177
Figura 4.70 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres. ....	178
Figura 4.71 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar no nível +1 e o teor de água no nível -1. ....	179
Figura 4.72 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura e pressão nos níveis +1. ....	180
Figura 4.73 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	181
Figura 4.74 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	182
Figura 4.75 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	183
Figura 4.76 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.....	184
Figura 4.77 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	187
Figura 4.78 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	188
Figura 4.79 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	189

Figura 4.80 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	190
Figura 4.81 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	192
Figura 4.82 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	193
Figura 4.83 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	194
Figura 4.84 - Conteúdo de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	195
Figura 4.85 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	197
Figura 4.86 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.....	198
Figura 4.87 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	199
Figura 4.88 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C. ....	200
Figura 4.89 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico nas temperaturas de 325 e 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água em 5 % . ....	202
Figura 4.90 - Decomposição (% , m/m) da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 % . ....	203

Figura 4.91 - Decomposição (% , m/m) da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 % .	204
Figura 4.92 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.	205
Figura 4.93 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar e teor de água nos níveis +1.	206
Figura 4.94 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura e pressão nos níveis +1.	207
Figura 4.95 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar 1:20 e teor de 0% de água.	208
Figura 4.96 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:40 e teor de 0 % de água.	208
Figura 4.97 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:20 e teor de 10 % de água.	209
Figura 4.98 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:40 e teor de 10 % de água.	209
Figura 4.99 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% , m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:30 e teor de 5 % de água.	210



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Matérias primas utilizadas na produção mensal de biodiesel.....	39
Tabela 2.2 - Consumo de metanol segundo as grandes regiões brasileiras.....	42
Tabela 2.3 - Ácidos graxos (% , m/m) encontrados em alguns tipos de óleos vegetais.....	44
Tabela 2.4 - Comparação das diferentes tecnologias para produção de biodiesel.....	52
Tabela 2.5 - Propriedades físico-químicas do metanol em estado supercrítico e em condições ambientais.....	60
Tabela 2.6 - Temperatura crítica e pressão crítica do metanol e etanol.....	60
Tabela 2.7 - Comparação da transesterificação do método catalítico com metanol e o método com metanol supercrítico para produção de biodiesel.....	60
Tabela 2.8 - Temperaturas e pressões críticas em relação a diferentes razões molares de óleo de coco e metanol.....	62
Tabela 3.1 - Planejamento experimental fatorial completo 24 com as variáveis: temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e teor de água para óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e em etanol supercrítico.....	79
Tabela 4.1 - Características físico-química do óleo de fritura.....	84
Tabela 4.2 - Perfil de ácidos graxos do óleo de fritura.....	86
Tabela 4.3 - Compostos polares e não polares do óleo de fritura.....	88
Tabela 4.4 - Quantificação dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos presentes no óleo de fritura.....	90
Tabela 4.5 - Características físico-química do óleo de macaúba.....	146
Tabela 4.6 - Perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba.....	147
Tabela 4.7 - Compostos polares e não polares do óleo de macaúba.....	149
Tabela 4.8 - Quantificação dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos do óleo de macaúba.....	151





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADM - Archer Daniels Midland Company  
AGL - Ácidos graxos livres  
AG - Agitador mecânico  
AM - Amostragem  
ANOVA - Análise de variância  
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel  
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
AOAC - Association of Official Analytical Chemists  
AOCS - American Oil Chemists' Society  
 $A_{PI}$  - Área do padrão interno (Heptadecanoato de metila)  
APT - Somatório das áreas dos picos dos polímeros  
ASTM - Sociedade Americana para Testes e Materiais  
 $Ba(OH)_2$  - Hidróxido de bário  
 $BF_3$  - Trifluoreto de Boro  
BL - Bomba de alta pressão de líquidos  
B100 - Biodiesel puro  
B2 - Combustível com 2 % de biodiesel  
B5 - Combustível com 5 % de biodiesel  
B10 - Combustível com 10 % de biodiesel  
B20 - Combustível com 20 % de biodiesel  
B50 - Combustível com 50 % de biodiesel  
B75 - Combustível com 75 % de biodiesel  
*c* - Isômero *cis*  
 $C_{amostra}$  - Concentração da amostra  
CaO - Óxidos de cálcio  
CG - Cromatografia gasosa  
CG/EM - Cromatografia gasosa/espectrômetro de massa  
CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência  
 $CO_2$  - Dióxido de carbono  
 $C_{PI}$  - Concentração do padrão interno  
CV - Válvula de via única - *check-valve*  
DAG - Diacilglicerídeos  
EM - Espectrômetro de massa  
EN - Norma europeia  
FN - Forno  
FID - Detector de ionização de chama  
 $H_2SO_4$  - Ácido sulfúrico  
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada  
KOH - Hidróxido de potássio

Li/CaO - Lítio/Óxido de cálcio  
 $M_A$  - Massa do óleo  
 $M_{NP}$  - Massa dos compostos não polares  
MAG - Monoacilglicerídeos  
MeOH - Metanol  
MG - Minas Gerais  
MgO - Óxidos de magnésio  
MR - Mistura reacional  
NaOH - Hidróxido de sódio  
PE - Sensor de pressão  
PIC - Controlador e indicador de pressão  
PR - Paraná  
 $P_{16,0}$  - Porcentagem de C:16  
RBC - Rede Brasileira de Calibração  
RT - Reator tubular  
SA - serpentina de preaquecimento  
SR - Sistema de resfriamento  
SrO - Óxido de estrôncio  
*t* - Isômero *trans*  
TAG - Triacilglicerídeos  
TP1 - Termopar de isolamento mineral na entrada do reator  
TP2 - Termopar de isolamento mineral na saída do reator  
UBCM - Unidade de Beneficiamento do Coco de Macaúba  
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina  
URI - Universidade Regional Integrada do Alto do Uruguai e das Missões  
 $V_{PI}$  - Volume do padrão interno  
V1 - Válvula eletropneumática para controle de pressão e amostragem  
 $ZrO_2$  - Óxido de zircônio  
 $\Sigma A$  - Área total do cromatograma  
 $\Sigma P_i$  - Somatório da porcentagem de todos os ésteres de ácidos graxos

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>31</b>
1.1 OBJETIVOS .....	33
<b>1.1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>33</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>33</b>
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	34
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
2.1 BIODIESEL.....	35
2.2 PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BIODIESEL .....	36
2.3 FONTES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	42
<b>2.3.1 Fonte vegetal.....</b>	<b>43</b>
2.3.1.1 Palmeira e o óleo dos frutos de macaúba. ....	45
<b>2.3.2 Fonte alternativa a partir de resíduos.....</b>	<b>47</b>
2.4 MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	49
<b>2.4.1 Métodos de transesterificação.....</b>	<b>50</b>
2.4.1.1 Transesterificação via catálise homogênea. ....	52
2.4.1.2 Transesterificação via catálise heterogênea.....	54
2.4.1.3 Transesterificação via catálise enzimática.....	55
2.4.1.4 Variáveis que afetam a reação de transesterificação.....	57
2.4.1.5 Transesterificação empregando alcoóis em condições supercríticas .....	59
2.5 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE.....	70
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>72</b>
3.1 MATERIAL.....	72
<b>3.1.1 Obtenção da matéria prima.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1.2 Reagentes.....</b>	<b>73</b>
<b>3.1.3 Equipamento para transesterificação contínua de óleos vegetais.....</b>	<b>73</b>
3.2 MÉTODOS.....	76
<b>3.2.1 Análises de caracterização do óleo de fritura e óleo de macaúba.....</b>	<b>76</b>
3.2.1.1 Índice de acidez.....	76
3.2.1.2 Índice de saponificação.....	76
3.2.1.3 Determinação da densidade.....	76
3.2.1.4 Índice de peróxido.....	76
3.2.1.5 Teor de água.....	76
3.2.1.6 Quantificação de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos .....	77
3.2.1.7 Determinação do perfil de ácidos graxos.....	77

3.2.1.8 Análise qualitativa das classes dos lipídeos por cromatografia delgada .....	77
3.2.1.9 Determinação de polímeros de triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência.....	77
3.2.1.10 Determinação de composto polares e não polares.....	78
<b>3.2.2 Procedimento experimental.....</b>	<b>78</b>
<b>3.2.3 Influência da pressão, temperatura, razão molar óleo/álcool e teor de água na produção de biodiesel.....</b>	<b>78</b>
3.2.3.1 Produção de biodiesel a partir de óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e em etanol supercrítico.....	78
<b>3.2.4 Análise para caracterização do biodiesel.....</b>	<b>80</b>
3.2.4.1 Quantificação dos ésteres de ácidos graxos.....	80
3.2.4.2 Decomposição.....	80
<b>3.2.5 Determinação da eficiência da conversão.....</b>	<b>81</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>83</b>
4.1 ESTABILIDADE OPERACIONAL DO SISTEMA REACIONAL...	83
4.2 ÓLEO DE FRITURA.....	84
<b>4.2.1 Caracterização do óleo de fritura.....</b>	<b>84</b>
4.2.1.1 Caracterização físico-química do óleo de fritura.....	84
4.2.1.2 Caracterização do perfil de ácidos graxos do óleo de fritura.....	85
4.2.1.3 Identificação qualitativa das classes lipídicas do óleo de fritura...	86
4.2.1.4 Determinação dos compostos polares e não polares no óleo de fritura. ....	88
4.2.1.5 Determinação quantitativa dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos do óleo de fritura.....	89
4.2.1.6 Determinação de polímeros de triacilglicerídeos do óleo de fritura.....	90
4.2.1.7 Determinação da convertibilidade do óleo de fritura.....	90
<b>4.2.2 Transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico..</b>	<b>91</b>
4.2.2.1 Efeito da temperatura.....	91
4.2.2.2 Efeito da pressão.....	97
4.2.2.3 Efeito da razão molar .....	102
4.2.2.4 Efeito do teor de água adicionada.....	107
4.2.2.5 Análise estatística.....	113
<b>4.2.3 Transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico.....</b>	<b>116</b>
4.2.3.1 Efeito da temperatura.....	116
4.2.3.2 Efeito da pressão.....	122
4.2.3.3 Efeito da razão molar.....	127
4.2.3.4 Efeito do teor de água adicionada.....	132
4.2.3.5 Análise estatística.....	138
4.2.4 Comparação entre a transesterificação em metanol e etanol supercrítico do óleo de fritura.....	141
4.3 ÓLEO DE MACAÚBA.....	145

<b>4.3.1 Caracterização do óleo de macaúba.....</b>	<b>145</b>
4.3.1.1 Caracterização físico-química do óleo de macaúba.....	145
4.3.1.2 Caracterização do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba.....	147
4.3.1.3 Identificação qualitativa das classes lipídicas do óleo de macaúba.....	147
4.3.1.4 Determinação dos compostos polares e não polares no óleo de macaúba .....	149
4.3.1.5 Determinação quantitativa dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos do óleo de macaúba.....	150
4.3.1.6 Determinação de polímeros de triacilgliceróis do óleo de macaúba.....	151
4.3.1.7 Determinação da convertibilidade do óleo de macaúba.....	151
<b>4.3.2 Transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico.....</b>	<b>152</b>
4.3.2.1 Efeito da temperatura.....	152
4.3.2.2 Efeito da pressão.....	158
4.3.2.3 Efeito da razão molar.....	163
4.3.2.4 Efeito do teor de água adicionada.....	168
4.3.2.5 Decomposição.....	175
4.3.2.6 Análise estatística.....	177
<b>4.3.3 Transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico..</b>	<b>180</b>
4.3.3.1 Efeito da temperatura.....	180
4.3.3.2 Efeito da pressão.....	186
4.3.3.3 Efeito da razão molar.....	191
4.3.3.4 Efeito do teor de água adicionada.....	196
4.3.3.5 Decomposição.....	202
4.3.3.6 Análise estatística.....	204
<b>4.3.4 Comparação entre a transesterificação em metanol e etanol supercrítico do óleo de macaúba.....</b>	<b>207</b>
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>212</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>216</b>
<b>APÊNDICE A – TÉCNICAS ANALÍTICAS.....</b>	<b>235</b>
<b>APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DE POLÍMEROS.....</b>	<b>241</b>
<b>APÊNDICE C – CONTEÚDO DE ÉSTERES.....</b>	<b>243</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo advém de fontes fósseis (petróleo, gás natural e carvão). Porém, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de novas alternativas, com foco nos combustíveis renováveis (biocombustível) (DEMIRBAS, 2005).

O biodiesel é produzido a partir de fonte renovável, é um combustível de queima limpa e atrativo devido aos benefícios ambientais. Em princípio, o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, resíduo de óleo vegetal (óleo de fritura, matérias graxas de esgotos urbanos, industrial alimentícia e de curtumes) e algas (MADRAS et al., 2004; VASUDEVAN, BRIGGS, 2008; RANGANATHAN et al., 2008).

Os óleos vegetais são constituídos por triacilglicerídeos, que podem ser transformados em biodiesel, empregando como fonte, por exemplo: óleo de dendê, mamona, amendoim, soja, girassol, babaçu, colza, algodão, óleo de peixe, gorduras animais como sebo e banha de porco, além de óleo de gorduras residuais. O óleo vegetal tem sido considerado a fonte mais atrativa por ser uma fonte renovável, podendo substituir totalmente ou parcialmente o diesel oriundo do petróleo. Suas vantagens são: disponibilidade imediata, renovável, menor conteúdo de enxofre, menor conteúdo de aromáticos, não tóxico, não inflamável e biodegradável (GIANNELOS et al., 2002; PARENTE, 2003).

O Brasil possui uma grande diversidade de oleaginosas, podendo pesquisar outras fontes de matérias primas para produção de biodiesel como a mamona, o dendê, o pinhão manso, o gergelim, o babaçu e a macaúba (ABDALLA et al., 2008). Em 2010, o Brasil apresentou uma capacidade nominal de produção de biodiesel puro (B100) de cerca de cinco milhões e oitocentos mil metros cúbicos, mas sua produção efetiva foi de dois milhões e quatrocentos mil metros cúbicos, ou seja, 41,1 % da capacidade total (BRASIL, 2011).

Uma fonte renovável e alternativa para produção de biodiesel é o óleo de macaúba, devido ao grande potencial para produção de óleo, sendo possível extrair de 1500 a 5000 kg de óleo por hectare, comparativamente muito superior à produtividade exibida pela soja, cerca de 375 kg de óleo por hectare, embora esta ainda seja a matéria prima mais utilizada para produção de biodiesel no Brasil. Com o domínio tecnológico da produção de biodiesel através do óleo de macaúba, em nível agrônômico e industrial, tal fonte poderá se constituir em alternativa interessante para o país (DA MOTTA et al., 2002; MOURA et al., 2010; ANDRADE et al., 2006a).

Outra fonte alternativa para produção de biodiesel é o óleo de fritura. Esse resíduo possui vantagens como: não competir com o alimento comercializado, utilização de resíduos que poderiam ter destino inadequado e com possibilidade de redução de custo final do produto, uma vez que cerca de 80 % do valor comercializado é atribuído ao preço da matéria prima (DIAS et al., 2008).

Embora haja muitos métodos e processos para converter óleo vegetal em combustível, o processo de transesterificação é a rota mais viável de produção de biocombustível (DEMIRBAS, 2003). A reação consiste na transesterificação do triacilglicerol, na presença de álcool (comumente metanol e etanol) e um catalisador, tal como um ácido ou uma base, ou não catalítico, com álcool em condições supercríticas, com formação de glicerol e mistura de ésteres (biodiesel) (DEMIRBAS, 2006; RANGANATHAN et al., 2008; MADRAS et al., 2004; VASUDEVAN, BRIGGS, 2008).

A produção não catalítica de biodiesel com álcool supercrítico, em especial com emprego do metanol e etanol, vem sendo desenvolvida como método rápido, com altos conteúdos de ésteres e não causa danos ambientais. Quando o álcool se encontra no estado supercrítico ocorre uma diminuição da formação das duas fases pela mistura óleo/álcool, com formação de uma única fase, devido à diminuição da constante dielétrica do álcool no estado supercrítico, com consequente aumento da solubilidade mútua entre óleo e álcool (WARABI et al. 2004; KUSDIANA, SAKA, 2001; SAKA, KUSDIANA, 2001). De fato, embora a transesterificação de óleos vegetais com catalisador básico seja o mais empregado em larga escala, o elevado custo associado às etapas de separação, purificação e tratamento de efluentes impulsiona a pesquisa na busca de técnicas alternativas. Além disso, tal rota mostra-se inviável para óleos residuais, como os de fritura, e também para aqueles que possuem, naturalmente, elevada acidez, como é o caso do óleo da polpa da macaúba. A transesterificação enzimática, por seu lado, embora não padeça de tais inconvenientes, não se mostra competitiva devido ao alto custo atual do catalisador (BALAT, BALAT, 2010). Neste contexto, este trabalho teve como objetivo, a produção contínua de biodiesel do óleo de fritura e óleo dos frutos da palmeira macaúba, *Acrocomia aculeata*, em etanol e metanol supercrítico – sem catalisador.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a produção em modo contínuo de biodiesel empregando óleo de fritura e óleo de macaúba, *Acrocomia aculeata*, em etanol e metanol supercrítico, por transesterificação não catalítica.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar as características físico-químicas dos óleos de fritura e de macaúba, como: teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, densidade e índice de saponificação;
- Realizar a identificação qualitativa das classes lipídicas, determinar os compostos polares e não polares, perfil de ácidos graxos, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos e polímeros nos óleos de fritura e de macaúba;
- Realizar as reações de transesterificação em modo contínuo com óleo de fritura e investigar a influência dos parâmetros de processo: temperatura, razão molar óleo/álcool (metanol e etanol), pressão e teor de água;
- Determinar o conteúdo de ésteres do biodiesel do óleo de fritura em metanol e em etanol supercrítico;
- Produzir biodiesel através da transesterificação em modo contínuo com óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e investigar a influência da temperatura, razão molar óleo/álcool (metanol e etanol), pressão e teor de água;
- Determinar o conteúdo de ésteres do biodiesel produzido com o óleo de macaúba em metanol e em etanol supercrítico;
- Analisar a decomposição dos ácidos graxos e ésteres ocorrida no processo de produção de biodiesel com óleo de macaúba em metanol e etanol supercrítico;
- Verificar os valores de convertibilidade máxima dos óleos e a eficiência de conversão dos processos de metanólise e etanólise em condições supercríticas com o óleo de fritura e de macaúba;
- Comparar o conteúdo de ésteres das reações de transesterificação com etanol e metanol supercrítico, para ambas as matérias primas utilizadas.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está organizado em capítulos, conforme descrição apresentada a seguir.

O Capítulo 1 apresenta a introdução, os objetivos e a estrutura do trabalho. Os objetivos são divididos em objetivo geral e objetivos específicos.

O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura, a coletânea de trabalhos científicos na área de biodiesel, visando explicitar os estudos e resultados alcançados na produção de biodiesel e também proporcionar o embasamento técnico/científico ao presente trabalho.

O Capítulo 3 apresenta o material e os métodos utilizados para elaboração desse trabalho, com descrição das análises realizadas no óleo de fritura e óleo de macaúba, as análises realizadas no biodiesel, além da descrição do equipamento para consecução das reações de transesterificação do óleo de fritura e de macaúba em metanol e etanol supercrítico.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e esses foram discutidos. Neste capítulo apresenta-se a caracterização físico-química, perfil de ácidos graxos, identificação qualitativa das classes lipídicas, compostos polares e não polares, teor de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, polímeros e convertibilidade do óleo de fritura e de macaúba. Também é demonstrada a estabilidade do reator tubular utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura e óleo de macaúba em etanol e em metanol supercrítico. São apresentados os resultados de conteúdo de ésteres do biodiesel produzido a partir do óleo de fritura e de macaúba. Também é demonstrada a degradação ocorrida no processo de produção de ésteres do óleo de macaúba em metanol e etanol em condições supercríticas. Realizou-se a análise estatística de algumas condições reacionais e essas são apresentadas nesse capítulo.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões alcançadas com a elaboração deste trabalho e também apresenta as sugestões para trabalhos futuros. Ao final, as referências bibliográficas utilizadas para elaboração da revisão da literatura e discussão dos resultados são listadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma revisão da literatura acerca do assunto biodiesel, com foco na produção brasileira de biocombustível, nas matérias primas mais utilizadas e na capacidade nominal e produção de cada região brasileira. Também serão descritas as fontes alternativas de matérias primas para produção de biodiesel como vegetal (óleo de macaúba) e utilização de resíduos (óleo de fritura). Também serão relatados os métodos utilizados na produção de biodiesel, focados principalmente no método de transesterificação em condições supercríticas.

### 2.1 BIODIESEL

De acordo com Demirbas (2005), a maior parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes fósseis (petróleo, gás natural e carvão). Porém, a preocupação mundial com o meio ambiente, juntamente com a busca por fontes alternativas de energia, coloca o biodiesel em evidência e interesse. O domínio tecnológico da produção deste biocombustível, em nível agrônomico e industrial, tem sido alvo de pesquisas de diversos países (ABDALLA et al., 2008).

O biodiesel é um combustível de queima limpa, produzido a partir de fonte renovável, portanto, atrativo devido aos benefícios ambientais. O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, resíduo de óleo vegetal e algas. A reação mais comum para produção do biodiesel é a transesterificação do óleo com álcool de cadeia curta (MADRAS et al., 2004; VASUDEVAN, BRIGGS, 2008; RANGANATHAN et al., 2008). O biodiesel é definido como éster mono-alquil de ácidos graxos derivados de óleo vegetal ou gordura animal (DEMIRBAS, 2003).

Costa Neto et al. (2000) cita as principais características do biodiesel: livre de enxofre e aromáticos; exibe alto número de cetano (esse parâmetro indica a qualidade de ignição, quanto maior seu número melhores são as propriedades de ignição do biodiesel); possui teor médio de oxigênio em torno de 11 %; possui maior viscosidade e menor ponto de fulgor que o diesel de petróleo; biodiesel de óleo de fritura possui grande apelo ambiental por utilizar resíduos que poderiam ter destino inadequado.

A utilização de biodiesel vem crescendo no mundo inteiro, devido a cadeia de produção possuir um potencial promissor em vários

setores, como social, ambiental e tecnológico, além da geração de emprego no campo, valorização da mão de obra rural e especializada nas indústrias (LIMA et al., 2007). De acordo com Balat e Balat (2010), uma pesquisa em 226 países mostrou que países como Malásia, Indonésia, Argentina, Estados Unidos, Brasil, Holanda, Alemanha, Filipinas, Bélgica e Espanha apresentam grande potencial para produção de biodiesel.

Vários países procuram diferentes tipos de óleos vegetais para produção de biodiesel, com intuito de substituir, ao menos parcialmente, o diesel de petróleo. Mas essas variedades de oleaginosas dependem das condições climáticas e do solo. Por exemplo, nos Estados Unidos usam óleo de soja, na Europa utiliza-se óleo de girassol e de colza, no sudeste da Ásia utiliza óleo de palma e nas Filipinas utiliza óleo de coco para produção de biocombustível (BARNWAL; SHARMA, 2005).

Coronado et al. (2009) realizaram uma investigação sobre a potencialidade do biodiesel como um combustível alternativo e substituto ao óleo diesel. Estes autores realizaram uma comparação entre as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) dos principais combustíveis encontrados no mercado brasileiro, na forma pura ou misturas em proporções diferentes com o óleo diesel (2 % - B2, 5 % - B5 e 20 % - B20). No período de dezembro de 2002 a janeiro de 2008 houve um aumento de quinhentos e quarenta e seis mil veículos na frota veicular brasileira (caminhões, tratores e carros) e ocorreu uma liberação de oitenta e sete milhões e novecentos e cinquenta mil toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Se essa frota fosse abastecida com combustível B2 nesse período de cinco anos teria ocorrido um redução de 1,6 % na emissão de CO<sub>2</sub>. Se fossem abastecidos com o combustível B5 e B20 teria reduzido 3,9 e 15,7 %, respectivamente. De 2000 a 2007, houve um aumento em torno de cento e quinze mil veículos por ano na frota brasileira. De acordo com os autores, se for considerada essa taxa de crescimento, em 2025 existirão dois milhões e oitocentos mil veículos a diesel e ocorrerá a liberação de dois milhões e trezentos e dois mil toneladas de CO<sub>2</sub> pela frota nacional. Se esses veículos forem abastecidos com biodiesel B20 teria uma redução de um milhão e novecentos e quarenta e um mil toneladas de CO<sub>2</sub>.

## 2.2 PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BIODIESEL

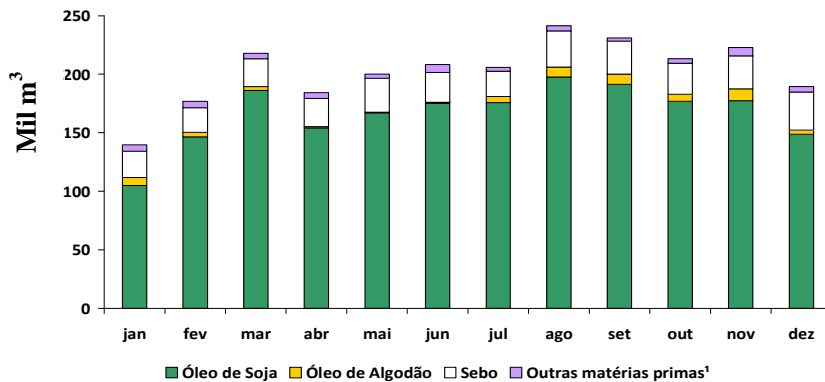
O congresso brasileiro sancionou a Lei nº 11097/2005 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo adicionado 5 %, em volume, de biodiesel ao óleo diesel (BRASIL, 2005). A

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP) estabeleceu as especificações do biodiesel que poderá ser adicionado ao diesel através da Resolução nº 7 de 19 de março de 2008. Nessa consta o regulamento técnico do biodiesel comercializado no Brasil como caracterização e controle de qualidade de suas misturas com o diesel (BRASIL, 2008).

Em 2010, a capacidade nominal de produção de biodiesel puro (100 % - B100), no Brasil, foi cerca de cinco milhões e oitocentos mil metros cúbicos. Entretanto, a produção efetiva do Brasil foi de dois milhões e quatrocentos mil metros cúbicos, o que correspondeu a 41,1 % da capacidade total. As principais empresas brasileiras produtoras de biodiesel foram: Granol com produção de trezentos e trinta e cinco mil metros cúbicos, em suas duas unidades (Anápolis/GO e Cachoeira do Sul/RS); a ADM – Archer Daniels Midland Company (Rondonópolis/MT) com duzentos e trinta e sete mil metros cúbicos de biodiesel; e a Petrobras em suas três unidades (Candeias/BA, Montes Claros/MG e Quixadá/CE) obteve produção de duzentos e quatorze mil metros cúbicos (BRASIL, 2011).

Na Figura 2.1 pode-se observar que, em 2010, o óleo de soja continuou sendo a principal matéria prima para a produção de biodiesel (B100 – 100 % de biodiesel) no Brasil, tendo sido consumidos cerca de dois milhões metros cúbicos durante o ano. A segunda matéria prima utilizada pelas indústrias foi o sebo bovino, seguido pelo óleo de algodão. Essas alterações mensais de utilização de matérias primas ocorreram devido à cotação do mercado. Observa-se que foram utilizados na produção de biodiesel, B100, outros óleos como: palma, amendoim, girassol, sésamo, nabo forrageiro e óleo e gorduras residuais (BRASIL, 2011).

Figura 2.1 - Matérias primas utilizadas na produção mensal de biodiesel (B100) em 2010.



Fonte: Adaptado de Brasil (2011).

Notas: <sup>1</sup>Outras matérias primas: óleos de palma, amendoim, girassol, sésamo, nabo forrageiro, óleos e gorduras residuais.

Na Tabela 2.1 podem ser observadas as matérias primas utilizadas em relação aos seus valores (%) mensal de produção de biodiesel (B100) em 2010. Na categoria de outras matérias primas observa-se a maior utilização do óleo de fritura.

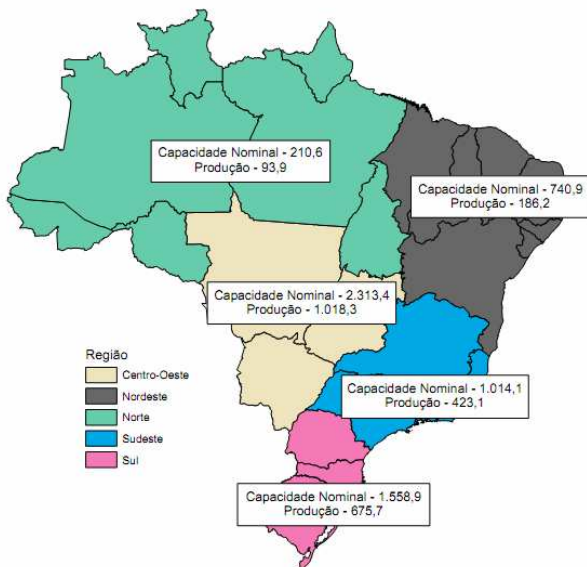
Tabela 2.1 - Matérias primas utilizadas na produção mensal de biodiesel.

Matéria prima	Produção mensal de biodiesel (B100) (%)											
	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.
Óleo de soja	75,11	82,77	85,44	83,7	83,44	84,15	85,44	81,93	82,79	82,95	79,65	78,48
Óleo de palma	0,56	0,28	0,1	0,42	0,23	0,86	-	-	0,09	-	0,09	-
Óleo de algodão	4,87	2,27	1,5	0,49	0,24	0,47	2,52	3,5	3,77	2,93	4,63	1,8
Óleo de girassol	0,02	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,01	0,04	-
Óleo de sésamo	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Óleo de amendoim	-	-	-	0,1	0,11	-	-	-	-	-	-	-
Óleo de nabo forrageiro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,37	0,4
Sebo bovino	16,04	11,86	10,92	13,05	14,47	12,16	10,49	12,81	12,25	12,45	12,56	17,15
Outras matérias graxas	3,14	2,71	1,84	1,93	1,22	1,83	0,73	1,31	0,65	1,23	2,25	1,37
Gordura de frango	0,01	-	0,03	0,05	0,1	0,14	0,49	0,19	0,08	0,01	0,03	-
Gordura de porco	-	-	0,03	0,09	-	-	-	0,06	0,16	0,22	0,25	0,53
Óleo de fritura	0,15	0,11	0,14	0,17	0,19	0,39	0,33	0,2	0,17	0,2	0,16	0,27

Fonte: Adaptado de Brasil (2011).

Na Figura 2.2 podem ser observados a produção de cada região brasileira em 2010.

Figura 2.2 - Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), por região em 2010 (mil m<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup>).

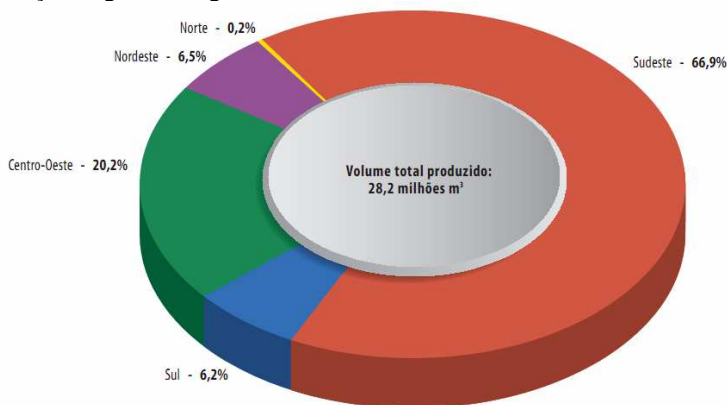


Fonte: Adaptado de Brasil (2011).

No Brasil, também tem destaque a produção de etanol anidro e hidratado. De acordo com Brasil (2011), a produção brasileira de etanol anidro e hidratado atingiu valores aproximados de vinte e oito milhões de metros cúbicos em 2010. No período de 2001 a 2010 houve um aumento produção com uma taxa média anual de 10,5 %. Em 2010, a região Sudeste foi maior produtora com produção de dezoito milhões e novecentos mil metros cúbicos (66,9 % da produção brasileira), com o estado de São Paulo responsável por quinze milhões e novecentos mil metros cúbicos (84,3 % da produção regional). A Figura 2.3 demonstra a distribuição percentual da produção de etanol anidro e hidratado em relação às grandes regiões brasileiras em 2010.



Figura 2.3 - Distribuição percentual da produção de etanol anidro e hidratado em relação as grandes regiões brasileiras em 2010.



Fonte: Adaptado de Brasil (2011).

Demirbas (2003) menciona que o etanol deveria ser mais utilizado no processo de transesterificação quando comparado com metanol, porque o etanol é um produto agrícola, renovável e biologicamente menos ofensivo ao meio ambiente e também proporciona um biodiesel com maior índice de cetano e maior lubrificidade (QUINTELLA et al., 2009).

Mesmo assim, a rota metflica é mais utilizada e consolidada, mas requer manipulação adequada do metanol, pois este é um produto bastante tóxico e obtido geralmente de matéria prima de origem fóssil (QUINTELLA et al., 2009). Em países como Estados Unidos, a rota metflica é economicamente viável, pois o custo do metanol é inferior ao etanol. O emprego do etanol, por sua vez, implica na obtenção de combustível 100% renovável. Portanto, no contexto brasileiro de biodiesel a utilização do etanol poderia ser priorizada (PARENTE, 2003). O etanol brasileiro é obtido utilizando biomassa como matéria prima, com um processo independente do petróleo, empregando uma produção totalmente agrícola (FERRARI et al., 2005b).

Existem 54 empresas autorizadas pela ANP, em 2010, que produzem biodiesel (B100). Entre essas, 51 empresas utilizam a rota metflica (ou seja, 96,7 % da produção), que empregaram duzentos e setenta e nove mil metros cúbicos de metanol na produção de biodiesel. Em contrapartida, 3 empresas, duas localizadas na regiões Sudeste e uma na Centro-Oeste, utilizam a rota etflica (3,3 % da produção) (BRASIL, 2011). Na Tabela 2.2 observa-se o consumo mensal de

metanol ( $m^3$ ) nas grandes regiões brasileiras para produção de biodiesel em 2010.

Tabela 2.2 - Consumo de metanol segundo as grandes regiões brasileiras.

		Grandes Regiões					
		Brasil	Norte	Nordeste	Sudeste	Sul	Centro-Oeste
<b>Consumo mensal de metanol (<math>m^3</math>)</b>	<b>Jan.</b>	18.627	1.323	2.343	3.135	4.976	6.850
	<b>Fev.</b>	21.832	1.530	3.088	4.073	4.661	8.480
	<b>Mar.</b>	26.406	2.030	3.735	4.429	5.732	10.480
	<b>Abr.</b>	20.838	1.302	2.564	3.899	6.151	6.922
	<b>Mai.</b>	22.469	1.740	2.095	5.057	6.641	6.936
	<b>Jun.</b>	23.228	1.279	1.862	4.395	6.213	9.479
	<b>Jul.</b>	23.334	1.210	1.279	4.377	6.758	9.710
	<b>Ago.</b>	26.333	1.708	1.513	4.667	7.434	11.011
	<b>Set.</b>	26.385	2.456	1.837	3.832	8.488	9.772
	<b>Out.</b>	26.112	1.567	1.836	3.481	6.783	12.445
	<b>Nov.</b>	22.316	1.203	1.283	3.777	7.542	8.511
	<b>Dez.</b>	21.560	468	986	3.525	8.245	8.336

Fonte: Adaptado de Brasil (2011).

### 2.3 FONTES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

De acordo com Parente (2003), os triacilglicerídeos podem ser transformados em biodiesel, as oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel são: a palma, mamona, amendoim, soja, girassol, babaçu, colza, algodão entre outros. Também utiliza-se óleo de peixe, gorduras animais como sebo e banha de porco, além de óleo de gorduras residuais (óleo de fritura, matérias graxas de esgotos urbanos, industriais alimentícias e de curtumes). Srivastava e Prasad (2000) mencionam que um combustível alternativo deve ser tecnicamente aceitável, economicamente competitivo, facilmente disponível e ambientalmente aceitável em relação ao diesel. Do ponto de vista dessas exigências, os triacilglicerídeos e seus derivados podem ser considerados alternativas viáveis para essa substituição. Altin et al. (2001) verificou a utilização de biodiesel no desempenho e a emissão de poluentes pelo motor a diesel. Esse motor foi utilizado óleos vegetais brutos e refinados e seus ésteres. Com relação ao desempenho do motor, os óleos vegetais e seus ésteres são alternativas promissoras para substituição do diesel de petróleo.

### 2.3.1 Fonte vegetal

O óleo vegetal tem sido considerado a fonte mais atrativa para produção de biodiesel devido ser uma fonte renovável, tendo um potencial para a substituição total ou parcial dos destilados de petróleo (GIANNELOS et al., 2002). Basha et al. (2009) mencionam que existem mais de 350 tipos de oleaginosas identificadas que podem ser consideradas combustíveis alternativos. Segundo Gui et al. (2008) existem muitas pesquisas voltadas à produção de biodiesel com vários tipos de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis. Entre os óleos comestíveis pode-se citar as matérias primas: soja (SILVA et al., 2007; VIEITEZ et al., 2011; TRENTIN et al., 2011a), girassol (ANTOLÍN et al., 2002; GHANEI et al., 2011), colza (EUCINAR et al., 2010), palma (SONG et al., 2008), amendoim (KAYA et al. 2009; MOSER, 2012), milho (DANTAS et al., 2011), arroz (SINHA et al., 2008), quiabo (*Hibiscus esculentus*) (ANWAR et al., 2010) canola e algodão (ALPTEKIN, CANAKCI, 2008; NABI et al., 2009; LIANG et al., 2010). Entre os óleos não comestíveis utilizados na produção de biodiesel pode-se citar: *Pongamia pinnata* (KARMEE, CHADHA, 2005; GUI et al., 2008), mamona (DE OLIVEIRA et al., 2005) e pinhão manso (LU et al., 2009; QIAN et al., 2010; ZANETTE et al. 2011).

Já Abdalla et al. (2008) relatam a grande diversidade brasileira de oleaginosas para produção de biodiesel. Os principais cultivares são: a soja (*Glycine max*), o girassol (*Helianthus annuus*), a mamona (*Ricinus communis*), o dendê (*Elaeis guineensis*), o pinhão manso (*Jatropha curcas*), o nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), o algodão (*Gossypium spp. L.*), o amendoim (*Arachis hypogaea*), a canola (*Brassica napus*), o gergelim (*Sesamum orientale*), o babaçu (*Orrbignya speciosa*) e a macaúba (*Acrocomia aculeata*). De acordo com Demirbas (2005) e Atadash et al. (2010) existem vantagens na produção de biodiesel a partir de óleo vegetal em relação ao diesel, que são: disponibilidade imediata, renovável, menor conteúdo de enxofre e aromáticos, não tóxico, não inflamável e biodegradável.

O biodiesel possui uma significativa quantidade (m/m) de oxigênio em sua composição, ao redor de 11 %, que contribui para aumento do número de cetano e redução das concentrações de gases poluentes emitidos. Experimentos realizados com biodiesel de óleo de girassol demonstraram uma redução dos níveis de poluente como: monóxido de carbono (32,2 %), dióxido de carbono (4,8 %), hidrocarbonetos totais (31,0 %) e material particulado, fumaça, (41,0 %), mas no caso do óxido de nitrogênio houve aumento de 5,7 %. Com

a adequação dos parâmetros de injeção, ponto de injeção e taxa de dosagem, pode-se conseguir uma redução maior nas emissões de hidrocarbonetos totais e monóxidos de carbono. Tabile et al. (2009) avaliaram o desempenho operacional e mensuram a opacidade de fumaça do motor de um trator agrícola, abastecido com biodiesel de mamona em diferentes proporções. Observaram que o tipo de diesel influencia no consumo de combustível e na opacidade da fumaça. O aumento na proporção de biodiesel de 0 a 100 % em relação ao óleo diesel acarretou num aumento do consumo do combustível. Com adição de até 75 % de biodiesel ao diesel verificaram redução da opacidade da fumaça. De acordo com Ferrari et al. (2005b), a adição de até 20 % de biodiesel ao óleo diesel causa uma diminuição do consumo de combustível pelo motor.

Hoekman et al. (2012) descrevem os tipos de ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Ácidos graxos (% , m/m) encontrados em alguns tipos de óleos vegetais.

Ácido graxo (%, m/m)	Óleo vegetal						
	Canola	Milho	Pinhão- manso	Palma	Colza	Soja	Girassol
Mirístico	-	-	0,3	1,1	-	-	-
Palmítico	4,2	11,5	14,9	42,5	4,2	11,6	6,4
Palmitoleico	-	0,2	1,0	0,2	-	0,2	-
Esteárico	2,0	1,9	6,1	4,2	1,6	3,9	3,6
Oléico	60,4	26,6	40,4	41,3	59,5	23,7	21,7
Linoléico	21,2	58,7	36,2	9,5	21,5	53,8	66,3
Linolênico	9,6	0,6	0,3	0,3	8,4	5,9	1,5
Araquídico	0,7	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3
Gadolínico	1,5	-	-	-	2,1	0,3	0,2
Erúcido	0,5	-	-	-	0,5	-	-
Outros	3,6	0,8	4,5	2,8	5,8	5,2	1,5

Fonte: Adaptado de Hoekman et al. (2012).

Alptekin e Canakci (2008) prepararam misturas de diesel com biodiesel, a partir de seis diferentes óleos vegetais (girassol, canola, soja, algodão, milho e resíduo de óleo de palma), com objetivo de verificar a densidade e viscosidade dos mesmos. As misturas preparadas foram B2, B5, B10, B20, B50 e B75. Observaram que, com o aumento da concentração de biodiesel na mistura, ocorreu aumento na viscosidade e na densidade do produto.

### 2.3.1.1 Palmeira e o óleo dos frutos de macaúba

A família *Arecaceae*, que anteriormente era denominada *Palmae*, constitui um grupo de espécies genericamente conhecidas como palmeiras, onde se encontra a espécie *Acrocomia aculeata* (macaúba). O gênero *Acrocomia* é composto por duas espécies: a *aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. e a *hassleri* (B. Rodr.) W. J. Hahn. A diferença entre essas duas espécies está no tamanho dos indivíduos, sendo que a espécie *aculeata* possui maior porte (Figura 2.4) (LORENZI, 2006).

Figura 2.4 - Palmeira *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.



Fonte: Lorenzi (2006).

De acordo com Da Motta et al. (2002), a espécie *Acrocomia aculeata*, palmeira nativa das florestas tropicais, pode ser encontrada desde o sul do México e Antilhas até o Brasil, e também no Paraguai, Argentina, Equador e Peru. Essa palmeira pode atingir de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro. Seu tronco possui espinhos escuros e pontiagudos. A *Acrocomia aculeata* apresenta um aspecto plumoso na copa devido suas folhas serem ordenadas em diferentes planos, suas inflorescências possuem coloração amarela e seus frutos apresentam coloração marrom amarelado, esféricos ou ligeiramente achatados, com diâmetro de 2,5 a 5,0 cm (LORENZI, 2006).

O amadurecimento dos frutos ocorre principalmente entre setembro e janeiro e sua disseminação é facilitada pela grande produção de frutos e pelo consumo dos mesmos por várias espécies de animais (DA MOTTA et al., 2002; LORENZI, 2006;).

A palmeira de macaúba possui grande potencial para produção de óleo, sendo a segunda mais produtiva perdendo somente para *Elaeis guineensis* (palma), com produção de 1500 a 5000 kg de óleo por hectare. Essa palmeira alcança sua alta produtividade com 4 anos de crescimento e pode produzir durante 100 anos. O óleo produzido a partir dos frutos possui vasta aplicação industrial e energética, com grande potencial para produção de biodiesel (DA MOTTA et al., 2002; MOURA et al., 2010). De acordo com Andrade et al. (2006a), o índice de produtividade do óleo de macaúba é vantajoso, principalmente quando comparado com outras oleaginosas como: a mamona que produz 1188 kg.ha<sup>-1</sup> e a soja com 375 kg.ha<sup>-1</sup>. A produtividade do óleo de macaúba é comparável do óleo de palma que tem produtividade de 5000 kg.ha<sup>-1</sup>.

De acordo com Moura et al. (2009), a exploração do fruto da macaúba ocorre de forma extrativista, ou seja, diretamente da natureza, mas a exploração comercial depende do desenvolvimento de tecnologias, que incluem seleção e propagação de clones resistentes. Os melhores genótipos podem ser selecionados a partir das plantas e a embriogênese somática pode ser utilizada para propagação da palmeira macaúba. Neste trabalho, os autores descreveram a embriogênese somática de embriões da palmeira de macaúba.

Existem poucos trabalhos na literatura que produzem biodiesel com óleo de macaúba, mas pode-se citar os trabalhos de Fortes e Baugh (2004) e Nogueira et al. (2010) que produziram biodiesel com essa matéria prima.

Fortes e Baugh (2004) realizaram a pirólise do óleo do fruto de macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) e descreveram um estudo com a utilização de um pirolisador conectado diretamente a um CG/EM (cromatografia gasosa/espectrômetro de massa). Nessa pesquisa foi verificada a influência do tempo, temperatura do processo e diferentes atmosferas que afetariam no conteúdo de ésteres e composição do produto do biodiesel. Verificaram que a tecnologia de pirólise CG/EM apresentou-se como uma boa técnica analítica para verificação dos parâmetros analisados neste estudo. Também observaram que o processo gerou ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, alcanos e alcadienos.

Nogueira et al. (2010) verificaram a influência da irradiação de micro-ondas na transesterificação do óleo do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) com etanol catalisada por suporte enzimático, Novozym 435 (*Candida antarctica*) e Lipozyme IM (*Mucormiehei*). As variáveis experimentais estudadas foram a temperatura, tempo de reação e concentração de enzima no suporte. Para o suporte com a Novozym 435, na temperatura de 30 °C, concentração de enzima de 2,5 em massa e tempo de reação de 15 minutos ocorreu a maior conversão de ésteres etílicos, 45,2 %. Já o suporte com a Lipozyme IM, a maior conversão, 35,8 %, ocorreu na temperatura de 40 °C, concentração de enzima de 4,5 % em massa e tempo de reação de 5 minutos.

### **2.3.2 Fonte alternativa a partir de resíduos**

Atualmente, a transesterificação com catalisador alcalino e óleo vegetal comestível, como canola, soja e milho, tem sido utilizada para produção de biodiesel (LANG et al., 2002). Para comercialização do biodiesel de óleo vegetal comestível existe um importante obstáculo, o seu alto custo devido ao maior custo da matéria prima (CANAKCI, 2007, LAM et al., 2010). Dias et al. (2008) mencionam que a utilização desses óleos virgens para produção de biodiesel é controverso, devido ao seu consumo doméstico. Por essa razão existem estudos alternativos para produção de biodiesel com a utilização de óleos de frituras e gorduras animais. A utilização de resíduos como matéria prima para processo de obtenção de biodiesel apresenta vantagens, como: não competir com o alimento comercializado, recicla resíduos que poderiam ter destino inadequado, redução de custo do processo pelo baixo custo da matéria prima e menor impacto ao meio ambiente.

Existem óleos de baixo custo como gorduras animais e óleo de fritura (resíduo) que podem ser convertidos em biodiesel, mas o problema de sua utilização na rota que emprega catalisadores alcalinos é o alto teor de ácidos graxos livres e de água (MA, HANNA, 1999). O óleo de fritura é uma alternativa de óleo vegetal promissora para produção de biodiesel. Estima-se que os Estados Unidos produza em torno de setecentos mil a um milhão de toneladas por ano de óleo de fritura. O Canadá tem uma produção de cento e trinta mil toneladas por ano e o Peru produz cerca de trezentos e cinquenta mil toneladas por ano (BALAT, BALAT, 2010).

Costa Neto et al. (2000) utilizaram um combustível (20 % de biodiesel e 80 % de diesel convencional) em ônibus na cidade de Curitiba/PR. Observaram que a média de consumo de biocombustível

(2,1 km.L<sup>-1</sup>) esteve na faixa da normalidade. A maior diferença ocorreu na emissão de fumaça, com uma redução de 41,5 % medido em escala Bosch, esse fato aponta que a utilização do óleo de fritura para produção de biodiesel pode ser vantajosa. Em consequência, pode-se dar um destino mais adequado a esse resíduo, que é desprezado no Brasil, mas para isso, há a necessidade de um eficiente sistema de coleta deste resíduo. Segundo Araujo et al. (2010), a utilização de biodiesel no motor movido a diesel tem um pequeno impacto no seu desempenho, mas não requer ajustes ao mesmo. Os autores desenvolveram um método de avaliação econômica da produção de biodiesel com óleo de fritura. Nos centros urbanos estudados, os resultados demonstraram que existe viabilidade econômica do biodiesel produzido com óleo de fritura.

Encinar et al. (2007) realizaram a transesterificação catalítica do óleo de fritura e etanol. O biodiesel com melhores propriedades foi obtido na reação conduzida na temperatura de 78 °C, razão molar óleo/etanol de 1:12, hidróxido de potássio como catalisador e sua concentração foi de 1 % (m/m). Felizardo et al. (2006) verificaram que a melhor condição para produção de ésteres metílicos com o óleo de fritura na transesterificação catalítica com o hidróxido de potássio ocorreu na condição de temperatura de 65 °C, tempo de reação de 1 hora, razão molar óleo/metanol de 1:4,8 e razão catalisador/óleo de 0,6 % (m/m) e obtiveram conteúdo de ésteres em torno de 95 % em ésteres metílicos em 100 g de óleo.

Maceiras et al. (2009) utilizaram óleo de fritura para produção enzimática de biodiesel. O maior conteúdo de ésteres metílicos, 89,1%, foi alcançado nas condições com razão molar óleo/metanol de 1:25, temperatura de 50 °C e 10 % (m/m) de enzima após 4 horas de reação. Os autores também observaram que a reutilização da enzima imobilizada Novozym 435, foi possível por 4 vezes sem nenhuma perda de atividade.

Patil et al. (2010) produziu biodiesel com óleo de fritura através de um método com duas etapas: esterificação catalisada com sulfato férrico e transesterificação alcalina com KOH, e uma etapa, através da transesterificação não catalítica com metanol supercrítico. O sulfato férrico foi utilizado na esterificação e demonstrou boa atividade catalítica na metanólise dos ácidos graxos livres no óleo. Na transesterificação, conteúdo máximo de ésteres foi de 96 % com tempo de 2 horas, temperatura de 100 °C e razão molar de 1:9. As desvantagens desse método de duas etapas foram o tempo de reação e recuperação do catalisador. Para o método com metanol supercrítico, o aumento da razão molar e do tempo de reação ocasionou um aumento no



conteúdo de ésteres. Na reação com razão molar óleo/álcool de 1:40 e tempo de reação de 30 minutos, o conteúdo de ésteres ficou ao redor de 80 %. Através da comparação dos processos, os autores verificaram que o método supercrítico tem grande potencial de utilização. Wang et al. (2007b) realizaram a esterificação e transesterificação do óleo de fritura com metanol. Na etapa de esterificação utilizou-se o sulfato férrico como catalisador e esse demonstrou uma atividade elevada na esterificação, com 97,2 % de conversão na reação com 2 % de sulfato férrico, temperatura de 95 °C e 4 horas de reação. Na transesterificação catalítica com hidróxido de potássio alcançaram conteúdo de 97 % em ésteres metílicos.

Zheng et al. (2006) realizaram a transesterificação catalítica ácida (ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$ ) do óleo de fritura com metanol em excesso. Nas reações conduzidas com temperatura de 70 e 80 °C e razão molar óleo:metanol:catalisador de 1:245:3,8 alcançaram conteúdo de ésteres de 99 % em 4 horas.

De acordo com Lam et al. (2010), a transesterificação com catalisador homogêneo básico não é uma tecnologia adequada devido ao óleo de fritura possuir elevado conteúdo de ácidos graxos livres. Já a utilização de catalisador homogêneo ácido exige maior tempo de reação e poderia causar corrosão no equipamento.

## 2.4 MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Franco e Nguven (2011) argumentam que o uso direto de óleo vegetal para motores a diesel é problemático, devido a alta viscosidade do óleo, menor volatilidade e pela queima incompleta. Quintella et al. (2009) também mencionam os danos no motor como o excessivo depósito de carbono, a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores e comprometimento da durabilidade do motor. Conforme Leung et al. (2010), diferentes métodos têm sido considerados para reduzir essa viscosidade do óleo vegetal, como:

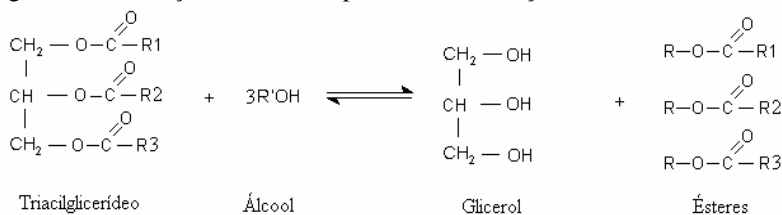
- A diluição do óleo vegetal e combustível diesel;
- Microemulsões com álcool de cadeia curta, tal como etanol e metanol;
- Craqueamento térmico ou pirólise, com produção de alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos, e;
- Transesterificação com etanol e metanol.

### 2.4.1 Métodos de transesterificação

De acordo com Demirbas (2003), embora existam muitos modos e processos para converter óleo vegetal em combustível, o processo de transesterificação, também conhecido como alcoólise, é a técnica mais viável de modificação de óleos vegetais.

A reação consiste na transesterificação do triacilglicerol, na presença de álcool (metanol, etanol ou butanol) e um catalisador, tal como um ácido ou uma base, com formação de glicerol e biodiesel ou ésteres (MADRAS et al., 2004; VASUDEVAN, BRIGGS, 2008). Um diagrama esquemático da reação de transesterificação é apresentado na Figura 2.5. Neste processo ocorre a quebra do triacilglicerol, essa é transformada em ésteres e glicerol (SAWANGKEAW et al., 2010).

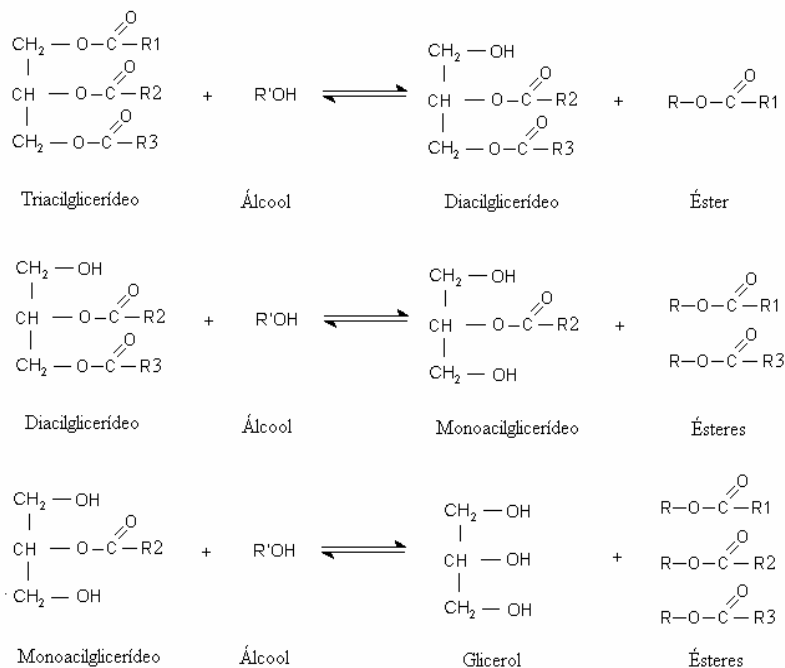
Figura 2.5 - Produção de biodiesel por transesterificação.



Fonte: Adaptado de Sawangkeaw et al. (2010).

Enweremadu e Mbarawa (2009) mencionam que a transesterificação consiste de uma sequência consecutiva de três reações reversíveis. O primeiro passo é a conversão de triacilglicerídeo em diacilglicerídeo, e depois a conversão do diacilglicerídeo para monoacilglicerídeo e finalmente o monoacilglicerídeo para glicerol e moléculas de ésteres. A Figura 2.6 demonstra a sequência de reações intermediárias para produção de biodiesel. Para completa transesterificação, estequiometricamente, seria necessário uma razão molar de 1:3 de triacilglicerídeo para o álcool. Na prática, para levar a um conteúdo máximo de ésteres, necessita-se uma razão molar óleo/álcool maior que a razão estequiométrica.

Figura 2.6 - Sequência de reações intermediárias para produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado Silva (2009).

Esse processo pode ser realizado de formas diferentes, através da catálise homogênea com emprego de um catalisador básico ou ácido, catálise enzimática (biocatalisador), catalisador heterogêneo (zeólitas, argilas), ou na ausência de catalisador, com a utilização de um álcool em condições supercríticas (DEMIRBAS, 2006; RANGANATHAN et al., 2008;).

Enweremadu e Mbarawa (2009) realizaram uma comparação das diferentes tecnologias para produção de biodiesel, que estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Comparação das diferentes tecnologias para produção de biodiesel.

<b>Variável</b>	<b>Catálise Alcalina</b>	<b>Catálise Ácida</b>	<b>Catálise Enzimática</b>
Temperatura da reação (°C)	60 – 70	55 – 80	30 – 40
Ácidos graxos livres no óleo	Produto saponificado	Ésteres	Ésteres
Água presente no óleo	Interfere	Interfere	Não influencia
Conteúdo de ésteres	Normal	Normal	Alta
Recuperação de glicerol	Difícil	Difícil	Fácil
Purificação dos ésteres	Várias lavagens	Várias lavagens	Nenhuma

Fonte: Adaptado de Enweremadu e Mbarawa (2009).

#### 2.4.1.1 Transesterificação via catálise homogênea

Em nível industrial utiliza-se a transesterificação com catalisador básico. Esse meio básico apresenta maiores conteúdos de ésteres, menor tempo de reação, em torno de 4000 vezes mais rápido, quando comparado com o meio ácido, além do baixo custo do catalisador (COSTA NETO et al., 2000; BALAT, BALAT, 2010). Mas na catálise alcalina ocorrem problemas quando a gordura de animal e o óleo vegetal possuem ácidos graxos livres e conteúdo de água. Esses compostos geram um efeito negativo, ocasionado um menor conteúdo de ésteres devido à formação de sabão. Também ocorre o consumo e a redução da eficácia do catalisador. Já na transesterificação com catalisador ácido não existem esses problemas, por isso utiliza-se esse processo em matérias primas com alto nível de ácidos graxos livres. Na reação com catalisador ácido ocorre a transesterificação dos triacilglicerídeos e a esterificação dos ácidos graxos livres, simultaneamente (KUSDIANA, SAKA, 2004; DEMIRBAS, 2009c; BALAT, BALAT, 2010). Entre os catalisadores ácidos mais comumente utilizados estão os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e ácidos orgânicos sulfonados (SHAHID, JAMAL, 2011). Já entre os catalisadores alcalinos são utilizados o hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio (MEHER et al., 2006; ENCINAR et al., 2007; SHAHID, JAMAL, 2011).

De acordo com Barreiros et al. (2010), a eficiência da produção de biodiesel na transesterificação com catalisador alcalino depende da qualidade do óleo vegetal. Óleos com quantidades elevadas de ácidos graxos livres, que excedam a 0,5 % (m/m), necessitam de uma etapa de esterificação antes da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos.

Esse pré-tratamento evita a saponificação dos ácidos graxos que impedem a separação dos ésteres do glicerol e reduz o conteúdo de ésteres, devido ao consumo do catalisador. Essa esterificação normalmente ocorre em pressão ambiente e temperatura em torno de 60 °C. Esses autores investigaram a remoção da acidez do óleo de fritura e realizaram a transesterificação do mesmo em diferentes temperaturas e razões molares. Observaram que com o aumento da temperatura de esterificação aumenta a conversão em ésteres e a velocidade da reação. A variação da temperaturas de 60 a 80 °C ocorreu um aumento de três vezes na conversão de ésteres. Para a reação de transesterificação do óleo de fritura foi investigada a influência da temperatura e da razão molar óleo/metanol. Verificaram que a temperatura não tem influência significativa na cinética em até 120 minutos e que a razão molar óleo/metanol mais adequada foi 1:6 na temperatura de 60 °C. Esses autores realizaram uma caracterização do biodiesel de acordo com a norma europeia EN 14214 e recomendam realizar a caracterização do óleo de fritura antes da transesterificação devido o mesmo não apresentar boa qualidade, como presença de compostos polares, ou seja, o biodiesel pode não apresentar características exigidas pela norma.

Ghanei et al. (2011) realizaram a transesterificação catalítica homogênea com o hidróxido de potássio (KOH) no óleo de girassol com o metanol. Na reação com razão molar óleo/metanol de 1:6, concentração de KOH de 1 % (m/m), temperatura de 65 °C e tempo de 5 minutos obtiveram conversão de 90 % em ésteres metílicos. Sinha et al. (2008) realizaram a transesterificação com catalisador alcalino, NaOH (hidróxido de sódio) e KOH, óleo do farelo de arroz e metanol. Verificaram a influência da temperatura, da concentração do catalisador, quantidade de metanol e tempo na reação. A condição ótima foi obtida na temperatura de 55 °C, tempo de 1 hora, razão molar óleo/metanol de 1:9 e 0,75 % (m/m) de catalisador, o NaOH obteve maior conteúdo de ésteres, e observaram conteúdos de ésteres superiores a 93 % (m/m). Lu et al. (2009) realizaram duas etapas, uma pré-esterificação e a transesterificação catalítica, para produzir biodiesel do óleo bruto do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). Na pré-esterificação conseguiram reduzir a acidez do óleo de um valor inicial de 14 para um valor de 1,0 mg KOH.g<sup>-1</sup> de óleo. Na transesterificação alcançaram conteúdo de ésteres de 98 % (m/m) na reação com temperatura de 64 °C, razão molar óleo/metanol de 1:6, concentração de KOH de 1,3 % (m/m) e 20 minutos.

Al-Widyan e Al-Shyoukh (2005) verificaram a eficiência do conteúdo de ésteres na transesterificação do óleo de palma usado com

diferentes tipos de catalisadores, ácido sulfúrico e clorídrico, em diferentes concentrações e também observaram a adição em excesso de álcool na reação. As reações com ácido sulfúrico obtiveram um desempenho melhor em relação ao ácido clorídrico. A melhor condição de reação foi em concentrações de 2,25 M de ácido sulfúrico com 100 % de excesso de etanol. Schinas et al. (2009) utilizaram o óleo da semente de abobora (*Cucurbita pepo* L.) para produzir biodiesel através da transesterificação via catalise básica (NaOH). Obtiveram conteúdos de ésteres em torno de 97,5 % na reação conduzida na temperatura 65 °C, razão molar óleo/metanol de 1:6, concentração de NaOH de 1 % (m/m), pressão atmosférica e tempo de reação de 60 minutos. Verificaram que as propriedades desse biodiesel preenchem os requisitos de qualidade exigidos pela EN14214.

Na literatura existem vários trabalhos com catálise química homogênea (ácida e básica) e observam-se altos valores de conteúdo de ésteres metílicos e etílicos em baixos tempos de reação, como: Tomasevic e Siler-Marinkovic (2003), Ferrari et al. (2005a), Meneghetti et al. (2006), Issariyakul et al. (2008), Phan e Phan (2008), Refaat et al. (2008), Berchmans e Hirata (2008), Lubes e Zakaria (2009), Bautista et al. (2009), entre outras pesquisas.

#### 2.4.1.2 Transesterificação via catálise heterogênea

De acordo com Semwal et al. (2011), a produção de biodiesel através de catalisadores heterogêneos surgiu como uma rota preferida quando comparada com os catalisadores homogêneos, por diminuir o custo de produção, devido à diminuição do número de lavagens e etapas de purificação, que têm o objetivo de remover os vestígios de potássio e sódio no biodiesel. Na literatura há trabalhos que relatam a utilização de catalisadores químicos heterogêneos na reação de transesterificação de óleos vegetais. Entre esses trabalhos estão os catalisadores: complexos metálicos (ABREU et al., 2004), óxidos metálicos, tais como óxidos de cálcio – CaO (GRANADOS et al., 2007; BOEY et al. 2011), óxidos de magnésio – MgO (WANG, YANG, 2007a, ANTUNES et al., 2008, PUNA et al., 2010), óxido de zircônio – ZrO<sub>2</sub> (JITPUTTI et al., 2006), zeólitos (CHUNG et al., 2008), hidrotalcites, catalisadores em suporte (XIE et al., 2007; TRAKARNPRUK, PORNTANGJITLIKIT, 2008), dentre outros.

Dalai et al. (2006) realizaram a transesterificação do óleo de canola com metanol na presença de catalisador homogêneo (KOH) e heterogêneo. Os catalisadores heterogêneos estudados foram CaO,

MgO, Ba(OH)<sub>2</sub> – hidróxido de bário, Li/CaO (Lítio/Óxido de cálcio) e zeólita. Na reação verificaram a influência da velocidade de agitação e adição de etanol junto com o metanol em relação ao conteúdo de ésteres. Os autores mencionam que a velocidade de agitação tem efeito positivo no conteúdo de ésteres tanto nas reações com catalisador homogêneo e heterogêneo. Já a adição de etanol junto com metanol melhorou a velocidade da reação devido a maior solubilidade do óleo no etanol. Como o óleo vegetal é um composto apolar, ele tem uma melhor solubilidade em compostos menos polares como etanol (polaridade 0,654) quando comparado com o metanol (polaridade 0,762). Os ésteres produzidos do óleo de canola e na mistura de metanol/etanol numa razão molar de 3:3 satisfazem a norma da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM). O catalisador heterogêneo Ba(OH)<sub>2</sub> obteve o maior conteúdo de ésteres, 99 % (m/m), em 480 minutos de reação, com um desempenho comparável com o hidróxido de potássio. Liu et al. (2007) realizaram a transesterificação do óleo de soja com óxido metálico, óxido de estrôncio (SrO). A maior conversão de ésteres, 95 %, ocorreu na reação com temperatura de 65 °C, teor de catalisador de 3 % (m/m), razão molar óleo/metanol de 1:12 e tempo de reação de 30 minutos. Houve uma redução do conteúdo de ésteres quando o catalisador foi reutilizado por mais de 10 ciclos. Granados et al. (2007) verificaram a atividade catalítica do óxido de cálcio na reação de transesterificação do óleo de girassol. Na reação com razão molar óleo/metanol 1:13, conteúdo de catalisador de 3 % (m/m), temperatura de 60 °C e 100 minutos obtiveram 94 % de conversão em ésteres. Endalew et al. (2011) mencionam que a estabilidade dos catalisadores heterogêneos, estudados até agora, é o principal problema para sua implementação e comercialização em reatores de leito fixo contínuos.

#### 2.4.1.3 Transesterificação via catálise enzimática

Embora industrialmente a transesterificação química com utilização de catalisadores alcalinos tenha alto nível de conversão de ésteres em menores tempos de reação, esse processo envolve vários inconvenientes como: intensiva energia; dificuldade de separação do glicerol; dificuldade de recuperação do catalisador; produção de água alcalina que requer tratamento e; os ácidos graxos livres e a água interferem na reação. Por outro lado, as reações com catalisadores enzimáticos, como lipases, são capazes de uma efetiva catálise dos triacilglicerídeos em meio aquoso ou não aquoso. No método enzimático, o glicerol pode ser facilmente separado a partir de um

processo simples. A catálise enzimática é mais cara que a catálise química devido o alto custo na produção da enzima. Esse é o maior obstáculo para comercialização desse processo. Então, realiza-se o reciclo da enzima para viabilizar economicamente o processo, ou seja, a reutilização das mesmas. Isso se torna possível pelo uso de lipases imobilizadas e utilização de lipases tolerantes a solventes (BALAT, BALAT, 2010; BAJAJ et al., 2010).

As reações enzimáticas são altamente específicas e quimicamente limpas. O excesso de álcool na reação tem se demonstrado inibitório para algumas enzimas e por isso realiza-se a alimentação do mesmo em três etapas no reator. *Candida antarctica*, *Candida* sp. 99-125, *Pseudomonas cepaci*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizomucor miehi*, *Porcine pancreatic*, *Chromobacterium viscosum*, *Burkholderia cepacia* e *Thermomyces lanuginosus* são utilizadas para produção de catalisadores enzimáticos (TAN et al., 2010a). Para melhorar a estabilidade das lipases existem vários métodos de imobilização como a adsorção, ligações covalentes e encapsulamento, como nos trabalhos de Caballero et al. (2009) e Macario et al. (2009).

Dizge e Keskinler (2008) imobilizaram lipases de *Thermomyces lanuginosus* em poliuretano. Essa enzima imobilizada foi utilizada para transesterificação de óleo de canola com metanol. As condições ótimas encontradas para a transesterificação de 20 g do óleo foram na razão molar óleo/metanol de 1:6, 430 µg de lipase imobilizada, 0,1 g de água e 40 °C para reação com metanol. O metanol foi adicionado 3 vezes ao sistema reacional, com objetivo de evitar a inibição enzimática pelo substrato. Os autores verificaram que a enzima imobilizada poderia ser utilizada 10 vezes sem ocasionar perda significativa da atividade. Mas o glicerol teve um efeito inibidor sobre a enzima devido ser adsorvido na superfície da mesma, então, realizaram uma lavagem com terc-butanol para eliminação do glicerol. Dizge et al. (2009) sintetizaram biodiesel por metanólise de óleo de canola e enzima produzida por *Thermomyces lanuginosus* e imobilizada. Para produção do biodiesel com a lipase foi adicionado 3 vezes o metanol na reação. O máximo conteúdo de ésteres metílico, 97 %, ocorreu na temperatura de 50 °C em 24 horas de reação.

Oliveira et al. (2004) realizaram a transesterificação enzimática com a lipase comercial (Lipozyme IM) e o óleo de mamona, usando o n-hexano como solvente. Obtiveram conteúdo de ésteres de 100 % nas reações com temperatura de 65 °C, concentração de enzima de 20 %, concentração de água adicionada de 10 % e razão molar óleo/etanol de 1:10 nos tempos de reação de 6 e 8 horas.



Li e Yan (2010) produziram biodiesel através da transesterificação enzimática do óleo da *Sapium sebiferum* e metanol, utilizando uma lipase imobilizada produzida por *Pseudomonas cepacia* G63. De acordo com os autores, o biodiesel produzido possui propriedades físicas e químicas que cumprem os padrões internacionais de qualidade, como os europeus (14214) e americanos (ASTM D6751).

Rodrigues et al. (2011) implementaram um processo contínuo com dióxido de carbono supercrítico para produção de biodiesel. A partir desse processo contínuo realizaram a transesterificação enzimática com a Lipozyme TL IM (lipase produzida por *Thermomyces lanuginosus* e imobilizada com resina acrílica), óleo de girassol virgem e metanol, obtiveram conteúdos de ésteres acima de 98 % na reação com temperatura de 40 °C, pressão de 20 MPa, tempo de residência de 20 segundos e razão molar óleo/metanol de 1:24.

#### 2.4.1.4 Variáveis que afetam a reação de transesterificação

O conteúdo de ésteres na reação de transesterificação é afetado por variáveis como: temperatura, razão molar óleo/álcool, tipo e estrutura química do álcool, tipo, quantidade e concentração de catalisador, tempo de reação, pureza dos reagentes, intensidade de agitação (rpm), uso de cosolvente e conteúdo de ácidos graxos livres (HOLANDA, 2004; BARNWAL, SHARMA, 2005; AGARWAL, 2007; ENWEREMADU, MBARAWA, 2009).

A temperatura tem grande influência na reação de transesterificação e a influência pode ocorrer em várias faixas mas depende do tipo de óleo utilizado. O aumento da temperatura permite um aumento da miscibilidade dos reagentes e como consequência uma maior velocidade de reação. As reações são conduzidas em temperaturas em torno de 60 - 70 °C em pressões atmosféricas. Já em altas pressões utiliza-se temperatura em torno de 240 °C. A razão molar óleo/álcool, outra variável importante, afeta o conteúdo de ésteres. Na reação utiliza-se um excesso de álcool para garantir que ocorra uma maior conversão em ésteres em um curto período de tempo. Por exemplo, na metanólise do óleo de soja com ácido sulfúrico como catalisador, produziu-se 77 % de ésteres com razão molar óleo e metanol de 1:3,3 e 87,8 % com razão de 1:6. Já na razão molar de 1:30, a conversão aumenta para 98,4%. O aumento da quantidade de álcool além do ideal não aumentará a conversão, mas ocasionará um aumento de custo para recuperação do mesmo. Os catalisadores básicos são mais efetivos na transesterificação comparado com catalisadores ácidos, e menos corrosivos em

equipamento industrial. Nas reações, a concentração de catalisador utilizada está em torno de 0,5 – 1 % (m/m) e obtêm-se na faixa de 94 – 99 % de conversão de ésteres. O aumento da concentração de catalisador não afeta na conversão mas acarreta em aumento do custo de processo devido a necessidade de remoção dos mesmos ao final da reação (MA, HANNA, 1999; SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; BARNWAL, SHARMA, 2005; MEHER et al., 2006; HELWANI et al., 2009; BALAT, BALAT, 2010; LEUNG et al., 2010).

O tempo de reação tem efeito na conversão de ésteres, por exemplo, Borges et al. (2011), na transesterificação com catalisador químico heterogêneo do óleo de girassol e metanol observaram a influência do tempo de reação. Os autores observaram conteúdos de ésteres em torno de 50, 72, 82 e 88 % nos tempos de reação de 1, 2, 3 e 4 horas, respectivamente. Na transesterificação com fluido supercrítico, o tempo de reação é mais curto quando se compara com os tempos da transesterificação catalítica convencional.

Warabi et al. (2004) realizaram uma comparação do conteúdo de ésteres no mesmo tempo de reação mas com diferentes álcoois, observaram que os álcoois de cadeia mais curta tiveram maiores conteúdos de ésteres na transesterificação em condições supercrítica do óleo de colza. Na transesterificação com metanol em 15 minutos observaram quase 100 % de conteúdo de ésteres enquanto que o etanol e o 1-propanol necessitaram de quase 45 minutos para alcançar o mesmo conteúdo de ésteres. Em condições similares, o 1-butanol e 1-octanol obteve conteúdo de ésteres em torno de 85 e 62 %, respectivamente.

Impurezas presentes no óleo também afetam na conversão de ésteres, na reação com catalisador alcalino, como os ácidos graxos livres e a água presentes no óleo que resultam em menor conversão de ésteres. Já a intensidade de agitação pode ser utilizada para aumentar a taxa de colisão e homogeneizar os reagentes. No início da reação observa-se que os reagentes estão no sistema em duas fases (o óleo vegetal ou gordura animal são imiscíveis com o álcool). A agitação faz com que o sistema resulte em uma única fase, ou seja, ocorre um contato entre os reagentes que acarreta num aumento na conversão de ésteres. (MA, HANNA, 1999; SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; HELWANI et al., 2009).

Trentin et al. (2011a) mencionam que a adição de CO<sub>2</sub> como cosolvente aumentou o conteúdo de ésteres etílico. Verificaram que a temperatura, pressão e adição de cosolvente (CO<sub>2</sub>) tiveram um efeito positivo na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico. Na condição com temperatura de 325 °C, pressão de 20 MPa, razão molar óleo/etanol de 1:20, vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup> e razão

mássica de CO<sub>2</sub>/substrato de 0,2:1 obteve-se conteúdo de ésteres em torno de 78 % em massa.

#### 2.4.1.5 Transesterificação empregando alcoóis em condições supercríticas

O transesterificação utilizando alcoóis em condições supercríticas, também denominado na literatura especializada como método supercrítico, usa a relação existente para qualquer substância pura entre a temperatura e a pressão nas proximidades do ponto crítico que afetam as propriedades termofísicas do solvente/substrato como, densidade (poder solvente), compressibilidade (expansão volumétrica), constante dielétrica e polaridade. A produção de biodiesel, não catalítico, com álcool em condições supercríticas tem sido desenvolvida como um processo rápido, simples, não causa danos ambientais, mínima produção de efluentes e que proporciona altos valores de conteúdos de ésteres. O processo de purificação do produto após a transesterificação é mais simples quando comparado com a tecnologia com álcalis, além de não utilizar nenhum tipo de catalisador (WARABI et al.; 2004; KUSDIANA, SAKA, 2001; SAKA, KUSDIANA, 2001).

De acordo com Kusdiana e Saka (2004), em altas pressões, o mecanismo de transesterificação do óleo vegetal e álcool supercrítico ocorre através da molécula de álcool que ataca o átomo de carbono do grupo carbonila do triacilglicerídeo formando um complexo intermediário. Então, ocorre a transferência do metóxido com a formação do éster e do diacilglicerídeo. O diacilglicerídeo é convertido, similarmente, em éster e monoacilglicerídeo. A reação de transesterificação completa-se quando o monoacilglicerídeo é transesterificado em éster e glicerina.

De acordo com Saka e Kusdiana (2001) e Ding et al. (2011), quando o álcool está no estado supercrítico, existe a formação de uma única fase entre o álcool e o óleo, o que não ocorre nos processos convencionais. Este fato ocorre devido à diminuição da constante dielétrica e do parâmetro de solubilidade do álcool no estado supercrítico, e o conseqüente aumento da solubilidade mútua do sistema óleo – álcool, que estão relacionados com a temperatura e pressão. O álcool em condições supercríticas conseguiu solubilizar substâncias não polares como óleo e gorduras. A Tabela 2.5 mostra algumas propriedades do metanol em estado supercrítico e em condições ambientais.

Tabela 2.5 - Propriedades físico-químicas do metanol em estado supercrítico e em condições ambientais.

<b>Propriedade</b>	<b>Condições ambientes (25°C e 0,1013 MPa)</b>	<b>Condições supercríticas (250°C e 20 MPa)</b>
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,7915	0,2720
Produto iônico (log K <sub>w</sub> )	-0,77	Não disponível
Constante dielétrica	32,6	7,2
Viscosidade (Pa.s)	0,00054	0,000058
Número de pontes de hidrogênio	1,93	< 0,7
Parâmetro de solubilidade (MPa) <sup>0,5</sup>	7,1	4,1

Fonte: Adaptado de Kusdiana e Saka (2004).

A Tabela 2.6 apresenta as temperaturas e pressões críticas do metanol e etanol (DEMIRBAS, 2005; DEMIRBAS, 2009a).

Tabela 2.6 - Temperatura crítica e pressão crítica do metanol e etanol.

<b>Álcool</b>	<b>Temperatura crítica (°C)</b>	<b>Pressão crítica (MPa)</b>
Metanol	239	8,1
Etanol	243	6,4

Fonte: Adaptado de Demirbas (2005); Demirbas (2009a).

Demirbas (2009b) descreve uma comparação da transesterificação do método catalítico com metanol e o método com metanol supercrítico para produção de biodiesel, que está apresentada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Comparação da transesterificação do método catalítico com metanol e o método com metanol supercrítico para produção de biodiesel.

	<b>Método catalítico com metanol</b>	<b>Método com metanol supercrítico</b>
Catalisador	Alcalino (NaOH ou KOH)	Nenhum
Temperatura da reação (°C)	30 – 65	250 – 300
Pressão da reação (MPa)	0,1	10 – 25
Tempo da reação (minutos)	60 – 360	7 – 15
Conteúdo de ésteres (% m/m)	96	98
Compostos para remoção	Metanol, catalisador, glicerol	Metanol

Fonte: Adaptado de Demirbas (2009b).

O aumento da temperatura na reação de transesterificação em condições supercríticas demonstra uma influência favorável na conversão de ésteres. O aumento da razão molar óleo/álcool, também, aumenta do conteúdo de éster (KUSDIANA, SAKA, 2001).

A temperatura tem grande influência na velocidade da reação. Por exemplo, numa reação com razão molar óleo/metanol de 1:42 e pressão de 28 MPa, a velocidade da reação aumenta em sete vezes quando a temperatura é aumentada de 210 para 280 °C. Embora, a temperatura aumente a velocidade de reação, a utilização de temperatura demasiadamente elevadas conduz a um efeito negativo, a degradação dos ácidos graxos insaturados (SAWANGKEAW et al., 2010).

He et al. (2007) mencionam que quando o metanol está no estado supercrítico, sua constante dielétrica e polaridade diminuem e aumenta o poder de solubilização, expresso pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand. A teoria da solvência de Hildebrand define que o parâmetro de solubilidade é a raiz quadrada da densidade de energia de coesão entre as moléculas, ou seja, é a quantidade de energia por unidade de volume de um líquido, sendo expressa por um valor numérico que indica a capacidade de solvência de um solvente específico (PRAUSNITZ et al., 1999). Desta forma, em condições supercríticas a solubilidade mútua óleo-metanol aumenta, sendo tal fato decisivo para utilização de elevadas razões molares óleo/álcool e pressão, acarretando em aumento da velocidade de reação.

O aumento da pressão no sistema reacional acaba afetando nas propriedades do álcool. Os álcoois supercríticos conseguem atuar como reagentes e catalisadores ácidos devido aumento do produto iônico, parâmetro importante para reações químicas (BRÖLL et al., 1999). A densidade do fluido é aumentada, ocorrendo mais colisão entre as moléculas de óleo e álcool e aumentando a velocidade da reação.

A razão molar óleo:álcool também tem influência nas reações conduzidas em condições supercríticas. O aumento da razão molar ocasiona o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos e também reduz a temperatura crítica. Na Tabela 2.8 verifica-se as temperaturas e pressões críticas (da mistura) em relação a diferente razões molares de óleo de coco e metanol.

Tabela 2.8 - Temperaturas e pressões críticas em relação a diferentes razões molares de óleo de coco e metanol.

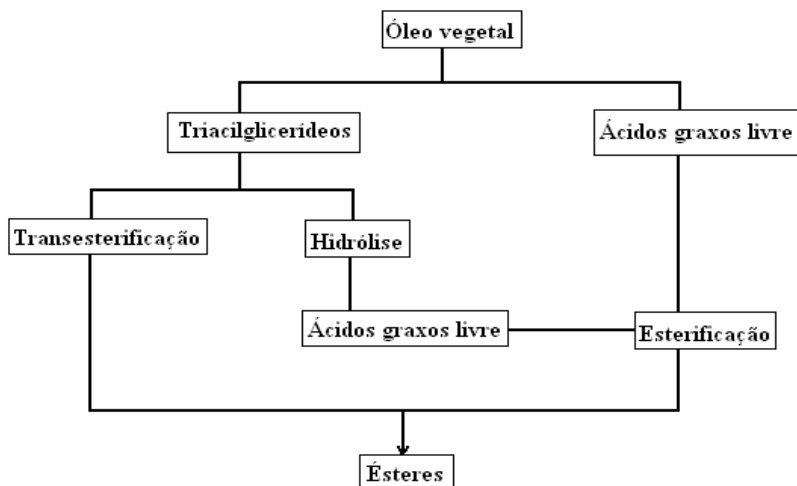
<b>Razão molar óleo de coco:metanol</b>	<b>Temperatura crítica (°C)</b>	<b>Pressão crítica (MPa)</b>
1:0	629	0,6
1:6	396	3,8
1:12	346	5,1
1:24	306	6,2
1:42	282	6,9

Fonte: Adaptado de Boer e Bahri (2011).

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

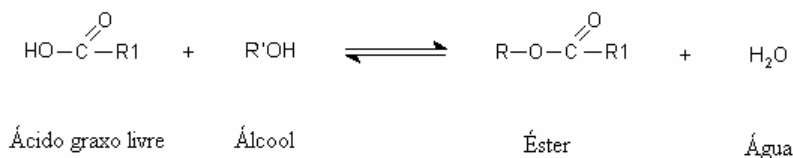
O método de transesterificação supercrítica é mais tolerante à presença de ácidos graxos livres e de água que a técnica de catálise alcalina convencional e, conseqüentemente, adequada à transesterificação de óleos residuais ou que contenham, naturalmente, alto teor de ácidos graxos. A presença de água geralmente tem um efeito positivo na formação de ésteres no método de transesterificação com álcool supercrítico (SAWANGKEAW et al., 2010). De acordo com Kusdiana e Saka (2004), nesse sistema reacional ocorreram três tipos de reações: transesterificação, hidrólise dos triacilglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos. Na Figura 2.7 verifica-se os mecanismos paralelos para formação de ésteres a partir de um óleo vegetal. E na Figura 2.8 demonstra a reação de esterificação de ácidos graxos livres.

Figura 2.7 - Esquema do mecanismos paralelos para reação de formação de ésteres.



Fonte: Adaptado de Kusdiana e Saka (2004).

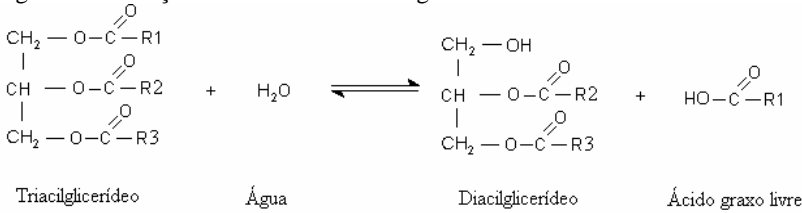
Figura 2.8 - Reação de esterificação do ácido graxo livre.



Fonte: Adaptado de Saka et al. (2006).

Tan et al. (2010b) verificaram que os ácidos graxos livres não produzem nenhum efeito indesejável no conteúdo de ésteres na transesterificação do óleo de palma em metanol supercrítico, já que estes ácidos graxos podem ser esterificados pelo metanol produzindo ésteres. Na esterificação ocorre a produção de água (produto secundário). Essa água também auxiliaria a hidrolisar os triacilglicerídeos e consequentemente aumentar o conteúdo de ésteres da reação. A Figura 2.9 demonstra a reação de hidrólise do triacilglicerídeo. Com a conversão do triacilglicerídeo em diacilglicerídeo, ocorre a conversão do diacilglicerídeo em monoacilglicerídeo e finalmente o monoacilglicerídeo para glicerol e ácido graxo livre.

Figura 2.9 - Reação de hidrólise do triacilglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Moquin e Temelli (2008).

De acordo com Moquin e Temelli (2008), a temperatura tem influência sobre a velocidade da reação de hidrólise. Este efeito é devido ao aumento de solubilidade da água no óleo vegetal com o aumento da temperatura.

Na literatura existem vários trabalhos que relatam a reação de transesterificação de óleos com álcoois em condições sub e supercríticas. Nesses estudos são verificadas as influências de temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool, tipo de álcool, tempo, teor de água e ácidos graxos, decomposição, adição de cosolvente, conversão e conteúdo de ésteres com utilização de vários tipos de matérias primas em diferentes conformações de reatores.

De acordo com Demirbas (2009a), na produção de ésteres a partir da reação de transesterificação do óleo de linhaça com metanol e etanol em condições sub e supercríticas foram verificados os efeitos da temperatura e do tempo de reação. Observou-se ainda que o aumento da temperatura favorece significativamente o conteúdo de ésteres e que a produção de ésteres foi afetada pelo tempo de reação. Em condições supercríticas, o autor obteve conteúdos de ésteres de 88 – 98 % (m/m) de ésteres metílicos em 8 – 12 minutos de reação.

Silva et al. (2010) realizaram a reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico em modo contínuo, onde avaliaram a influência da temperatura (250 – 325 °C), da pressão (10 – 20 MPa), da razão molar óleo/etanol (1:10 – 1:40) e a adição de cosolvente na reação. Observaram que, com o aumento da temperatura e do tempo de residência, houve acentuada melhoria no conteúdo de ésteres e na taxa de reação, ou seja, o consumo de triacilglicerídeos foi favorecido pela temperatura. Também observaram que ocorreu um aumento dos conteúdos de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. O aumento da pressão favoreceu o conteúdo de ésteres. Na reação com temperatura de 325 °C e tempo de residência de 45 minutos, o conteúdo de ésteres foi



de 70 % (m/m) para pressão de 20 MPa e 58 % para pressão de 15 MPa. A taxa de consumo de triacilglicerídeos foi mais lenta em condições de baixa pressão, com influência direta na formação de diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerol e ésteres. A pressão afeta na decomposição em ambas as temperatura. Na temperatura de 300 °C e tempo de residência de 45 minutos, a decomposição foi de 0,5 % a 10 MPa e 1,04 % a 20 MPa. Com o aumento da temperatura para 325 °C no mesmo tempo de residência, a decomposição foi de 3,9 % a 10 MPa e 4,8 % a 20 MPa. Com relação à razão molar óleo/álcool verificaram que a variação de 1:10 à 1:40 proporcionou um aumento no conteúdo de ésteres. Na reação com temperatura de 325 °C e tempo de residência de 45 minutos houve um conteúdo de 68 % na razão molar de 1:40, e de 58 % na razão molar de 1:20. O consumo de triacilglicerídeos aumentou com o tempo e com o aumento da proporção da razão molar. A reação na temperatura de 325 °C e 15 MPa, a decomposição foi de 5 % na razão molar de 1:10, 4,8 % na razão 1:20 e 4,2 % na razão 1:40.

Bunyakiat et al. (2006) realizaram a transesterificação do óleo de coco e óleo da amêndoa de palma em metanol supercrítico. A condição ótima para produzir ésteres metílicos de óleo de coco e óleo da amêndoa de palma foram na razão molar óleo/metanol de 1:42, tempo de 400 segundos, temperatura de 350 °C e pressão de 19 MPa. Nessa condição obteve-se conversão em ésteres ao redor de 95 e 96 % em massa para o óleo de coco e óleo da amêndoa de palma, respectivamente. Também observaram que a pressão não influenciou na produção de ésteres metílicos na faixa de 10 a 19 MPa.

Madras et al. (2004) produziram biodiesel com metanol e etanol supercrítico e verificaram a conversão de 96 % e 100 %, respectivamente, em temperatura de 400 °C. A conversão de biodiesel com etanol foi maior devido à maior solubilidade deste último em comparação com metanol.

Kusdiana e Saka (2004) investigaram o efeito da água no conteúdo de ésteres metílicos da transesterificação do óleo de colza em metanol supercrítico. Nos métodos que utilizaram catalisadores, a presença de água teve um efeito negativo no conteúdo dos ésteres metílicos.

Vieitez et al. (2008) verificaram a eficiência da reação de transesterificação em modo contínuo do óleo de soja em etanol supercrítico. As reações foram conduzidas em temperatura de 350 °C, pressão de 20 MPa e razão molar óleo/etanol de 1:40, onde foram avaliados os efeitos da adição de água e da vazão de alimentação. Os autores verificaram que o óleo de soja tem 50,8 % de ácido linoléico

(*c,c*-C18:2). A reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico ocasionou diferenças no conteúdo de ácidos graxos com redução dos poli-insaturados e aparecimento de isômeros *trans*, ausentes no óleo original. A decomposição foi favorecida em menores tempos de residência e menor concentração de água. A condição com menor decomposição, 5,7 %, foi na vazão de alimentação de 2,5 mL.min<sup>-1</sup> e 7,5 % de água adicionada. Já a maior decomposição, 29,5 %, ocorreu na vazão de alimentação de 0,8 mL.min<sup>-1</sup> e 2,5 % de água adicionada.

Vieitez et al. (2009) observaram o efeito da temperatura e da adição de água na transesterificação contínua do óleo de soja em etanol supercrítico e também determinaram a decomposição dos ésteres. Os autores verificaram que o aumento da temperatura ocasionou uma redução do teor de ácidos graxos insaturados, principalmente C18:2 e C18:3, e aparecimento dos seus correspondentes isômeros *trans*, ausentes no óleo original. Nas temperaturas de 250 e 275 °C, o perfil de ácidos graxos foi muito semelhante ao óleo original. Quando compararam as reações sem e com 5 % de água adicionada, observaram que nas temperaturas de 275, 300 e 325 °C e em todas as vazões de alimentação houve um significativo aumento no conteúdo de ésteres nas reações com adição de água, sugerindo que a água adicionada aumenta o conteúdo de ésteres. Verificaram que a degradação foi favorecida por maiores tempos de residência e altas temperaturas. De acordo com os autores, esse fato era esperado devido aos reagentes estarem expostos a condições drásticas. Quando as reações foram conduzidas em temperaturas menores que 300 °C ocorreu degradação menor que 5 %. A água adicionada também levou a valores menores de degradação e favoreceu o desaparecimento dos triacilglicerídeos. Na temperatura de 350 °C e vazões de alimentação de 0,8 e 1 mL.min<sup>-1</sup>, os conteúdos de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos foram menores. Nessas condições, provavelmente ocorreu a degradação dos ácidos graxos e não um resultado baixo de conteúdo em ésteres.

Vieitez et al. (2011a) investigaram a eficiência da produção contínua de biodiesel a partir de óleo de mamona em condições supercríticas com etanol. Verificaram a influência dos parâmetros de água adicionada, temperatura, pressão e vazão de alimentação na reação, além de verificar a decomposição. Obtiveram conteúdo de ésteres etílicos de 74,2 %, na reação conduzida na temperatura de 300 °C, pressão de 20 MPa, 5 % de água adicionada e vazão de alimentação de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. Nesse estudo, a adição de água afetou favoravelmente a reação de conversão de ésteres. Para a temperatura verificaram que, com o aumento, ocorreu uma redução do conteúdo de ésteres. Nas reações

conduzidas em temperatura de 300 °C, o maior valor de decomposição (23 %) foi obtido na vazão de alimentação de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>. A variação de temperatura de 300 para 325 °C ocasionou um significativo aumento da decomposição. E para a temperatura de 375 °C, a degradação ficou ao redor de 90 %. Os autores concluíram que as insaturações dos ácidos graxos do óleo de mamona são mais vulneráveis.

Demirbas (2009c) realizou uma investigação da transesterificação catalítica alcalina com KOH e supercrítica com metanol para produção de biodiesel com óleo de fritura. Nas reações catalíticas verificou-se a influência da temperatura, razão molar óleo/álcool, tempo de residência e porcentagem de catalisador adicionado. No óleo de fritura realizou-se um aquecimento para eliminação da água, e um pré-tratamento (esterificação) para remoção dos ácidos graxos livres. Na transesterificação catalítica ocorreu um aumento no conteúdo de ésteres metílico com o aumento da razão molar, temperatura e concentração de catalisador. O valor máximo de conteúdo foi ao redor de 87 %. Para o método com metanol supercrítico, os aumentos da temperatura, do tempo de reação e da razão molar óleo/metanol também ocasionaram um aumento no conteúdo de ésteres. O conteúdo máximo de ésteres foi ao redor de 99 %. O método com metanol supercrítico possui vantagens como: (a) não requer catalisador; (b) não é sensível a água e ácidos graxos livres – eliminando uma etapa de pré-tratamento e consequentemente custo de operação; (c) os ácidos graxos livres são transesterificados simultaneamente; (d) a utilização de óleo de fritura acarreta a diminuição do custo do biodiesel.

Demirbas (2002) realizou a transesterificação do óleo de algodão, açafrão, girassol, avelã, papoula e colza, com metanol supercrítico. Observou-se o conteúdo de ésteres metílicos em função da razão molar óleo/álcool e da temperatura da reação. O autor verificou que a viscosidade dos ésteres metílicos produzidos a partir dos óleos vegetais é ligeiramente maior que a do diesel de petróleo. Esse fato faz com que ocorra uma melhora na lubrificação do motor. O aumento da temperatura da reação influenciou favoravelmente a transesterificação dos óleos.

Trentin et al. (2011b) verificou a influência da temperatura, pressão, razão molar óleo/etanol, adição de cosolvente (CO<sub>2</sub>) na reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico. Também observaram a influência do diâmetro interno de dois reatores microtubos (0,775 e 0,571 mm). Os resultados demonstram que a temperatura, pressão e adição de cosolvente tiveram efeito positivo na produção dos ésteres. Na reação conduzida na temperatura de 325 °C, 20 MPa, razão

molar de 1:20 e razão mássica  $\text{CO}_2$ :substrato de 0,2:1 alcançaram conteúdo de ésteres em torno de 60 % (m/m). O reator com menor diâmetro interno (0,571 mm) obteve conteúdos mais elevados quando comparado ao reator com maior diâmetro interno (0,775 mm), na mesma condição reacional.

Silva et al. (2011) investigaram a produção de ésteres a partir da transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico com a utilização de diferentes configurações de reatores. Os experimentos eram realizados em reatores microtubo, em configuração de dois reatores que operavam em série, e outro reator com reciclo. Em ambos os processos as condições das reações foram mantidas em temperatura de 300 °C, pressão de 20 MPa e razão mássica óleo/etanol de 1:1. Verificaram que existe um aumento significativo no conteúdo de ésteres em relação a um processo com uma fase e também houve diminuição da decomposição. Nos processos com os dois reatores em série e um reator em reciclo alcançaram conteúdos de ésteres de 77 e 88 % (m/m), respectivamente.

Warabi et al. (2004) verificaram a reatividade da transesterificação dos triacilglicerídeos e da esterificação dos ácidos graxos livres em um processo com álcool supercrítico. Nas reações utilizaram óleo de colza e álcoois como metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol, numa razão molar óleo/álcool de 1:42 e temperatura de 300 °C. Os autores observaram que na transesterificação dos triacilglicerídeos a velocidade foi mais lenta em relação à esterificação dos ácidos graxos, em qualquer um dos álcoois estudados. Este fato pode ser explicado pela maior solubilidade dos ácidos graxos, principalmente os insaturados, no álcool, quando comparado aos triacilglicerídeos, fazendo com que a reação ocorra com mais facilidade. Também verificaram que os ácidos graxos saturados, como ácido palmítico e esteárico, tiveram reatividade ligeiramente inferior que os ácidos graxos insaturados como oléico, linoléico e linolênico. Os autores constataram também que o álcool em condições supercríticas atua como um catalisador ácido, atuando positivamente na velocidade da reação.

Vieitez et al. (2011b) realizaram a transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico e verificaram o conteúdo de ésteres e a decomposição. Os autores avaliaram a temperatura (250 – 375 °C), a vazão de alimentação (0,8 - 2,5 mL.min<sup>-1</sup>) e adição de água (0 – 10 %) na reação, fixaram os valores de pressão em 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 3:40. De acordo com os autores, o biodiesel produzido na temperatura de 250 °C obteve mudanças insignificantes no perfil de ácidos graxos em relação ao óleo de soja original. Durante a variação da

temperatura houve o aparecimento do *t*-C18:3 e *t*-C18:2, e conseqüentemente desaparecimento do *c*-C18:3 e *c*-C18:2, respectivamente. Esse fato foi devido a dois processos: isomerização e decomposição. A água adicionada na reação teve um efeito forte sobre a cinética. Foram observados dois mecanismos reacionais, a hidrólise do triacilglicerídeo seguida da esterificação do ácido graxo. Observaram-se valores altos de conteúdos de ésteres nas reações com temperaturas de 250 e 300 °C, situação contrária para temperaturas de 350 e 375 °C (condições drásticas). Na reação sem adição de água, temperatura de 375 °C e vazão de alimentação de 0,8 mL.min<sup>-1</sup> obtiveram 28 % de decomposição. Para as reações conduzidas com adição de água observaram-se uma redução pequena na decomposição.

Kusdiana e Saka (2001) descreveram uma cinética da reação de transesterificação do óleo de colza com metanol supercrítico e observaram o efeito da temperatura e da razão molar na produção dos ésteres metílicos. Verificaram que o aumento da temperatura e da razão molar óleo/álcool aumenta o conteúdo de ésteres. Mas em reações conduzidas em temperaturas elevadas com 400 °C apareceram picos novos no cromatograma, de compostos diferentes de ésteres, com indicação da degradação térmica. A razão molar óleo/álcool teve efeito positivo devido ao aumento da área de contato entre o álcool e o triacilglicerídeo. Saka e Kusdiana (2001) investigaram a transesterificação do óleo de colza em metanol supercrítico. Verificaram que o pré-aquecimento do óleo em uma temperatura de 350 °C por 240 segundos e razão molar óleo/metanol de 1:42 foi suficiente para conversão de 95 % em ésteres.

Silva et al. (2007) verificaram a influência da temperatura, pressão, tempo, razão molar óleo/etanol na transesterificação contínua do óleo de soja em condições supercríticas. Verificaram que o aumento da temperatura e da razão molar ocasionou um aumento na conteúdo de ésteres. Na faixa de pressão estudada (7 a 20 MPa) observaram pequena influência deste parâmetro. Obtiveram conteúdo de 80 % em ésteres na reação com temperatura de 350 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40 e 15 minutos de reação.

Song et al. (2008) produziram biodiesel através do óleo de palma em metanol supercrítico. Estes autores verificaram a influência da temperatura (200 - 400 °C), da razão molar óleo/metanol (1:30 a 1:80) e tempo de reação (0,5 a 20 minutos) e fixaram a pressão em 40 MPa. Observaram que o conteúdo de ésteres metílicos aumentou com o aumento da temperatura. No entanto, em temperaturas acima de 350 °C ocorreu redução do conteúdo de ésteres devido à decomposição térmica

do óleo de palma ou do biodiesel. Nas reações com razão molar óleo/metanol de 1:45, conseguiram alcançar conversões de 94 % em 5 minutos. Para razão molar 1:60, o maior conteúdo de ésteres ocorreu com 4 minutos. Gui et al. (2009) produziram biodiesel 100 % renovável a partir de óleo de palma e etanol e utilizaram o método de transesterificação supercrítica.

Vieitez et al. (2010) investigaram a transesterificação contínua do óleo de soja refinada e bruto em metanol e etanol supercrítico. As reações foram realizadas em um reator tubular, e observaram-se a influência da temperatura (na faixa de 250 a 350 °C) e da adição de água (na concentração de 0 a 10 %), onde foram fixados os parâmetros de pressão em 20 MPa, razão molar óleo/álcool em 1:40. Na metanólise e na etanólise do óleo de soja refinado verificaram que a temperatura tem influência na conversão de ésteres e na degradação. Em temperaturas acima de 300 °C houve um aumento nos valores de degradação. Obtiveram maiores conteúdos na metanólise quando comparado com a etanólise nas mesmas condições reacionais, mas na etanólise a degradação foi inferior. A adição de água na reação teve um efeito positivo no conteúdo de ésteres e na redução da degradação em comparação com condições anidras. Para as reações com o óleo de soja bruto, verificaram conteúdos menores em relação ao óleo refinado. De acordo com os autores, este fato pode ser atribuído à presença de compostos menores como pigmentos e hidroperóxidos.

Aimaretti et al. (2009) produziram biodiesel a partir de óleo de soja refinado em metanol supercrítico e verificaram que nas condições reacionais utilizadas não produziu praticamente nenhum subproduto (glicerol). Esse fato leva a uma simplificação do procedimento de refinação do biodiesel.

Outros trabalhos também verificam a influência da temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e tempo na transesterificação de óleos com álcoois em condições supercríticas como He et al. (2007), Varma e Madras (2007), Song et al. (2008), Tan et al. (2009), Shin et al. (2012a) Shin et al. (2012b), entre outros.

## 2.5 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE

A partir da revisão da literatura, procurou-se descrever as principais técnicas de produção de biodiesel, como foco na rota de transesterificação. Verificou-se também que se pode utilizar outras fontes alternativas de matérias primas para produção de biodiesel,

principalmente no Brasil, que possui uma flora diversificada, como: girassol, mamona, dendê, pinhão manso, nabo forrageiro, algodão, amendoim, canola, gergelim, babaçu e macaúba.

A utilização de óleo de fritura na produção de biodiesel tem um apelo ambiental e social, pois o óleo de fritura é resíduo indesejável. E através da transesterificação desse produto conseguiu-se gerar energia e dar um destino ambientalmente correto a esse resíduo. Assim, a retirada desse poluente do meio ambiente e seu uso como fonte alternativa para produção de biodiesel traz vantagens, como não competir com alimento, reciclagem de um poluente e uma possível redução do custo de processo.

A palmeira de macaúba possui grande potencial para produção de óleo, com uma produtividade de 1500 a 5000 kg de óleo.ha<sup>-1</sup>, mas o óleo de soja, com produtividade menor, continua sendo a matéria prima mais utilizada no Brasil para produção de biodiesel. Com o domínio tecnológico da produção de biodiesel através do óleo do fruto de macaúba, em nível agrônômico e industrial, tal óleo poderá se constituir em uma fonte alternativa interessante no Brasil.

Entre os métodos de produção de biodiesel, a transesterificação em condições supercríticas, sem catalisador, tem sido desenvolvido como um processo rápido e com altos conteúdos de ésteres.

A leitura do estado da arte demonstra a flagrante ausência de informações experimentais referentes à utilização do óleo do fruto de macaúba e também do óleo de fritura para produção de biodiesel, em especial a utilização do método de transesterificação não catalítica, método supercrítico, com metanol e etanol em condições supercríticas, justificando assim a proposição e realização do presente trabalho, apresentando, desta forma, relevância científica e tecnológica.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na obtenção da matéria prima, reagentes utilizados, bem como a descrição do aparato experimental utilizado para realização das reações de transesterificação. Também serão descritos os métodos de caracterização do óleo de fritura e do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e o procedimento experimental utilizado na produção do biodiesel através da metanólise e etanólise em condições supercríticas (destes alcoóis) do óleo de fritura e macaúba. A caracterização do biodiesel do óleo de fritura e do óleo de macaúba, quantificação dos ésteres de ácidos graxos, e a decomposição do biodiesel ocorrido nos processos serão apresentados no presente capítulo. Os resultados do planejamento experimental para determinação da influência das variáveis de processo como temperatura, pressão, teor de água e razão molar óleo/álcool serão também apresentados.

#### 3.1 MATERIAL

##### 3.1.1 Obtenção da matéria prima

O óleo de fritura de soja utilizado foi adquirido em uma panificadora de Erechim/RS, acondicionado em frasco de plástico de 10 L e armazenado em temperatura ambiente. O óleo de fritura foi filtrado na panificadora e não apresentava nenhum resíduo de alimento quando analisado no laboratório.

O óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) foi adquirido da Unidade de Beneficiamento do Coco de Macaúba – UBCM de Montes Claros/MG. Tal óleo foi obtido através de prensagem da polpa do fruto da palmeira de macaúba. O óleo foi filtrado e posteriormente acondicionado em frasco de plástico de 10 L com armazenamento em temperatura ambiente.

Em cada um dos óleos foram realizadas as análises de teor de ácidos graxos livres, índice de saponificação, determinação da densidade, índice de peróxido e teor de água. Tanto o óleo de fritura quanto o óleo de macaúba foram utilizados no sistema reacional para o processo de transesterificação em condições supercríticas dos álcoois.



### 3.1.2 Reagentes

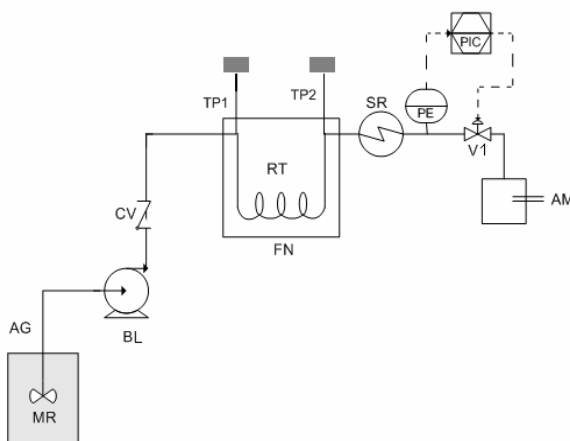
Metanol e etanol, ambos da marca Merck com 99,9 % de pureza, foram utilizados nas reações de transesterificação e água destilada foi utilizada no sistema reacional para transesterificação dos óleos.

Os reagentes utilizados na etapa de caracterização dos óleos de fritura e de macaúba foram de grau analítico, conforme exigência das metodologias empregadas em cada determinação. Para as análises cromatográficas, os reagentes foram todos de grau analítico, em consonância com as exigências de cada metodologia.

### 3.1.3 Equipamento para transesterificação contínua de óleos vegetais

O equipamento utilizado neste trabalho baseia-se no trabalho de Silva et al. (2007 e 2010), Vieitez et al. (2008), Bertoldi et al. (2009) e Trentin et al. (2011a), com pequenas modificações referentes à não adição de CO<sub>2</sub> ao sistema reacional. O sistema experimental consiste de um reator tubular, com alimentação da mistura reacional de óleo e álcool e opera em condições de altas pressões e temperaturas, sem adição de catalisador. O diagrama esquemático do equipamento utilizado neste trabalho está representado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado nas reações de transesterificação não catalítica.



Onde:

**MR** - Mistura reacional constituída de óleo, álcool e água. Esses reagentes estavam em proporções molares previamente determinadas.

**AG** - Agitador mecânico (marca Fisatom, modelo 712, São Paulo, São Paulo, Brasil), utilizado para homogeneizar e agitar a mistura reacional. Esse agitador foi inserido em frasco que continha a mistura reacional.

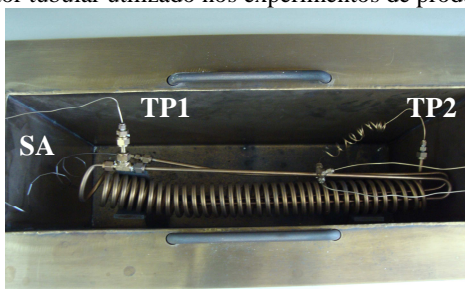
**BL** - Bomba de alta pressão de líquidos (CLAE), marca Accuflo - Digital Séries III (Sioux Falls, Dakota do Sul, Estados Unidos). A bomba opera com vazão constante de  $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  a  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e pressão de 0 a 41,4 MPa. Essa é usada para deslocamento da mistura reacional para a zona de reação e também para manter a pressão do sistema.

**CV** - Válvula de via única, *check-valve* (marca HOKE, modelo 6133F2Y, Spartanburg, Carolina do Norte, Estados Unidos) com função de manter o fluxo em apenas um sentido.

**FN** - Forno da marca JUNG com potência de 5 kW com controlador e indicador de temperatura, também da marca JUNG, modelo J200, Blumenau, Santa Catarina, Brasil, que indica a temperatura para realização da reação. Dentro do forno encontrava-se o reator tubular.

**RT** - As reações foram feitas em reator tubular (volume de 70 mL), constituído de tubo sem costura de parede de 1/4" de diâmetro externo, em aço inox 316 (marca Sandvik, Estocolmo, Suécia), conexão tipo tubo (marca Swagelok, Cleveland, Ohio, Estados Unidos), conexão tipo T (marca Swagelok, Cleveland, Ohio, Estados Unidos) e zona de pré-aquecimento em tubo (1/16") de aço inox 316 (marca Sandvik, Estocolmo, Suécia), conforme a Figura 3.2.

Figura 3.2 - Reator tubular utilizado nos experimentos de produção de biodiesel.



**TP1 e TP2** - Termopares de isolamento mineral tipo K (marca Salcas, São Paulo, São Paulo, Brasil), devidamente calibrados com referência a termopar calibrado por Salcas Laboratório de Termometria, certificado pela RBC (Rede Brasileira de Calibração). Esses se encontravam posicionados na entrada e saída do reator, por conexão tipo T (marca Swagelok, Cleveland, Ohio, Estados Unidos), ligados a um indicador de temperatura (marca NOVUS, modelo N1500, São Paulo, São Paulo, Brasil).

**SR** - Sistema de resfriamento. O resfriamento do biodiesel acontece após a saída do mesmo de dentro do forno, pela passagem por um banho com água a temperatura ambiente. O resfriamento tem a finalidade de cessar a reação e diminuir a temperatura da amostragem.

**PE** - Sensor de pressão, marca SMAR e modelo A5 (Sertãozinho, São Paulo, Brasil), atua na faixa de 0,21 a 24,82 MPa. O sensor está ligado ao sistema reacional através de uma conexão do tipo T, marca Swagelok (Cleveland, Ohio, Estados Unidos), com finalidade de transmitir a pressão da linha para o PIC.

**PIC** - Controlador e indicador de pressão (marca NOVUS, modelo N1100, São Paulo, São Paulo, Brasil). O controlador tem função de receber o sinal do sensor e transmiti-lo ao atuador da válvula eletropneumática, que fez o monitoramento e manteve a pressão desejada no sistema.

**V1** - Válvula eletropneumática. Tem função de aplicar e controlar a pressão no sistema. Essa válvula da Emerson Process Management (Sorocaba, São Paulo, Brasil), serie Fisher Baumann 51000, com atuador tipo 16 e posicionador eletropneumático 3661, também teve a função de despressurização do sistema.

**AM** - Local de coleta da amostra de biodiesel.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado nas reações de transesterificação não catalítica.



## 3.2 MÉTODOS

### **3.2.1 Análises de caracterização do óleo de fritura e óleo de macaúba**

A descrição dos procedimentos utilizados para caracterização do óleo de fritura e óleo de macaúba estão no Apêndice A.

#### 3.2.1.1 Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez do óleo de fritura e óleo de macaúba foi utilizada a metodologia descrita pela AOAC Official Method 940.28, através de titulação da amostra com hidróxido de sódio 0,25 N. Os dados de índice de acidez estão expressos em mg de KOH.g<sup>-1</sup>

#### 3.2.1.2 Índice de saponificação

Utilizou-se a metodologia da AOAC Official Method 920.160 para verificação do índice de saponificação dos óleos. Esse método utiliza a titulação para determinar esse índice, representado por mg KOH requerido para saponificar 1 g de óleo.

#### 3.2.1.3 Determinação da densidade

Os valores de densidade em temperatura ambiente (25 °C) do óleo de fritura e de macaúba foram obtidos através do equipamento marca Anton Paar e modelo DMA 4500, Density Meter.

#### 3.2.1.4 Índice de peróxido

Os valores do índice de peróxido do óleo de fritura e de macaúba foram determinados a partir do método da AOAC Official Method 965.33, que consiste na titulação da solução padrão de tiosulfato de sódio. O índice de peróxido equivale ao miliequivalente de peróxido por kg de óleo.

#### 3.2.1.5 Teor de água

Para determinar o teor de água nas amostras de óleos utilizou-se a metodologia da AOAC Official Method 984.20, com os aparatos e

reagentes para titulação de Karl Fischer, o equipamento marca Mettler Todelo e modelo DL 50 Graphix.

### 3.2.1.6 Quantificação de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos

O procedimento de determinação dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos foi de acordo com a norma EN 14105 (2003). Essas determinações foram realizadas no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai. No Apêndice A e item A.1 possui a descrição do procedimento analítico.

### 3.2.1.7 Determinação do perfil de ácidos graxos

A determinação do perfil de ácidos graxos seguiu as norma da AOCS Ce 2-66, sendo a análise realizada com um cromatógrafo gasoso. O resultado para perfil de ácido graxo são expressos em relação a porcentagem da área do pico. Essa análise foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai. No Apêndice A e item A.2 possui a descrição do procedimento analítico.

### 3.2.1.8 Análise qualitativa das classes dos lipídeos por cromatografia delgada

A determinação qualitativa das classes dos lipídeos foi realizado conforme Jachmanián et al. (2002), sendo utilizado a metodologia de cromatografia delgada. Essa análise foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai. No Apêndice A e item A.3 possui a descrição do procedimento analítico.

### 3.2.1.9 Determinação de polímeros de triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência

A determinação de polímeros de triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi realizada conforme Vieitez (2010), com utilização do método da AOCS Cd 22-91. Essa determinação realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no

Uruguai. No Apêndice A e item A.4 possui a descrição do procedimento analítico.

### 3.2.1.10 Determinação de composto polares e não polares

Na determinação de composto polares e não polares utilizou-se o método 2.507 da IUPAC, a separação é realizada através de cromatografia. Essa análise foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai. No Apêndice A e item A.5 possui a descrição do procedimento analítico.

## 3.2.2 Procedimento experimental

As reações de transesterificação foram realizadas em um reator tubular, especificado anteriormente. A mistura reacional, razão molar de óleo e álcool, era pré-determinada, conforme planejamento experimental. Esses reagentes eram mantidos sob agitação constante para homogeneização da mistura. A mistura reacional foi bombeada com uma vazão volumétrica constante até o completo enchimento do reator tubular. Realizava-se então o aquecimento do forno, pelo controlador, até a temperatura da reação requerida. A temperatura foi controlada e monitorada através dos termopares acoplados na entrada e na saída do reator.

Quando a mistura reacional percorreu o reator, essa passava por um sistema de resfriamento e posterior coleta das amostras em frascos de vidro, de 10 mL, previamente pesados. A coleta foi realizada depois de estabelecidas temperatura e pressão da reação e decorridos 1,5 tempos de residência da mistura na zona reacional. A amostra de biodiesel coletada era encaminhada para evaporação do álcool não reagido das amostras. Na evaporação utilizou-se uma estufa a vácuo, marca Quimis e modelo Q819V2, na temperatura de 65 °C e 0,05 MPa de vácuo até obtenção de peso constante nas amostras.

## 3.2.3 Influência da pressão, temperatura, razão molar óleo/álcool e teor de água na produção de biodiesel

### 3.2.3.1 Produção de biodiesel a partir de óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e em etanol supercrítico

Nas reações de produção de biodiesel com óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e etanol supercrítico foi investigada a influência da pressão, temperatura, razão molar óleo/álcool e teor de água no conteúdo em ésteres. A influência da pressão foi avaliada para os valores de 10, 15 e 20 MPa, ao passo que para a variável temperatura os seguintes valores foram investigados 300, 325 e 350 °C, enquanto que para a razão molar óleo/álcool foram adotados os valores de 1:20, 1:30 e 1:40 tanto para metanol quanto etanol. Já para o parâmetro teor de água foram adotados os valores de 0, 5 e 10 % de água adicionada (m/m), a partir da massa molar média da mistura determinou-se a massa total óleo, álcool e água para uma dada condição experimental de razão molar. As seguintes vazões de alimentação do sistema reacional ao reator foram utilizadas: 1; 1,5; 2; 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>. Para verificação de influência destes parâmetros em relação ao conteúdo de ésteres foi realizado um planejamento de experimentos com 2 níveis e 4 variáveis, ou seja, um fatorial completo 2<sup>4</sup>, com triplicata do ponto central, totalizando 19 experimentos. A Tabela 3.1 apresenta o planejamento experimental fatorial completo 2<sup>4</sup> com as variáveis de temperatura, pressão, teor de água e razão molar óleo/álcool para óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e em etanol supercrítico.

Tabela 3.1 - Planejamento experimental fatorial completo 2<sup>4</sup> com as variáveis: temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e teor de água para óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e em etanol supercrítico.

Parâmetros	Níveis		
	- 1	0	+ 1
Temperatura (°C).	300	325	350
Pressão (MPa)	10	15	20
Razão molar (óleo/álcool)	1:20	1:30	1:40
Teor de água (%)	0	5	10

Os valores avaliados de temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e teor de água foram definidos de acordo com estudos anteriores realizados pelo grupo de trabalho de Silva et al. (2007, 2010 e 2011), Vieitez et al. (2008, 2009, 2010 e 2011a,b), Bertoldi et al. (2009) e Trentin et al. (2011a,b) e através da literatura de Kusdiana e Saka (2001 e 2004) e Minami e Saka (2006).

Para o óleo de macaúba, além do planejamento apresentado acima, foram realizadas reações de metanólise e etanólise nas condições de:

- Temperatura de 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30, teor de água de 5 % e nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>;
- Temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:40, teor de água de 0 % e nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>.

No caso da transesterificação do óleo de macaúba realizou-se também reações com temperatura de 375 °C, com o objetivo de verificar possível ocorrência do fenômeno de degradação dos ácidos graxos.

A massa molar do óleo de fritura e de macaúba foi determinada com base no teor de ácidos graxos dos óleos, e com esses valores calculou-se a razão molar óleo/álcool utilizadas na reações. A massa molar do metanol e etanol utilizada para os cálculos foram de 32,04 e 46,07 g.gmol<sup>-1</sup>, respectivamente, valores estes amplamente conhecidos da literatura.

A condição que obteve o maior conteúdo de ésteres foi realizada análise estatística dos dados, usando o método de análise de variância (ANOVA), com o auxílio do software STATISTICA 8.0.

### **3.2.4 Análise para caracterização do biodiesel**

#### **3.2.4.1 Quantificação dos ésteres de ácidos graxos**

A quantificação dos ésteres de ácidos graxos foi realizado através de cromatografia gasosa e as as condições cromatográficas foram de acordo com a norma EN 14103 (2001). A descrição do método e o cálculo para determinação do conteúdo de ésteres da amostra estão no Apêndice A item A.6.

#### **3.2.4.2 Decomposição**

Conforme Vieitez et al. (2008), para determinação da decomposição dos ácidos graxos metílicos e etílicos, as amostras foram tratadas com BF<sub>3</sub>/MeOH (AOCS, 1990) para derivatização completa de todos os ácidos graxos (mono-, di- e triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres etílicos) em seus correspondentes ésteres metílicos. Após a derivatização, as amostras foram analisadas conforme condições cromatográficas descritas pela EN 14103 (2001). A análise de degradação foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da



Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai. No Apêndice A item, A.7 consta a equação utilizada para determinação da decomposição.

### 3.2.5 Determinação da eficiência da conversão

Para a determinação do potencial de conversão dos óleos utilizou-se a mesma metodologia descrita no item 3.2.1.9 (determinação de perfil de ácidos graxos) com uma diferença. Após a adição da solução metanólica de  $\text{BF}_3$  14 % e retirada do tubo do banho com água. Adicionou-se 2 mL de solução padrão de heptadecanoato de metila com concentração de  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$  e em vez de heptano. As outras partes da metodologia são idênticas como análise cromatográfica, equipamento e condições cromatográficas de temperatura. Nesse método todos os ácidos graxos foram convertidos nos seus correspondentes ésteres. A convertibilidade foi determinada a partir da porcentagem da área obtida na análise de cromatografia gasosa, com utilização do heptadecanoato de metila como padrão interno, a equação 3.1 demonstra o cálculo:

$$\text{Convertibilidade (\%)} = \left( \frac{\sum A - A_{\text{PI}}}{A_{\text{PI}}} \times \frac{C_{\text{PI}} \times V_{\text{PI}}}{M_A} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

- $\sum A$ : Área total do cromatograma;
- $A_{\text{PI}}$ : Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);
- $C_{\text{PI}}$ : Concentração do padrão interno na amostra injetada ( $\text{mg.mL}^{-1}$ );
- $V_{\text{PI}}$ : Volume do padrão interno (mL);
- $M_A$ : Massa do óleo (mg).

Para avaliar a eficiência real do processo é conveniente transformar a produção de ésteres em “eficiência da conversão”, que é definida na equação 3.2.

$$\text{Eficiência da conversão (\%)} = \frac{\text{Conteúdo de éster}}{\text{Convertibilidade}} \times 100 \quad (3.2)$$

Com o valor de convertibilidade máxima dos óleos conseguiu-se especificar a eficiência da conversão nas reações, através de um valor "teórico" de conteúdos de ésteres máximos para os óleos e uma conversão "real" tanto na metanólise e etanólise em condições supercríticas. Essa análise foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai.

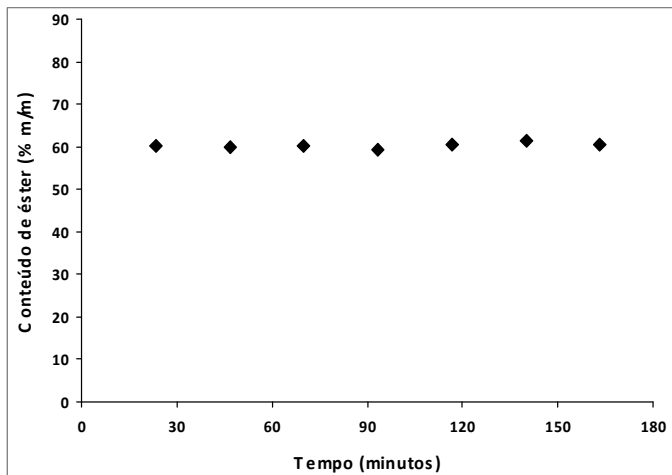
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização físico-química, perfil de ácidos graxos, quantificação dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, compostos polares e não polares, polímeros e convertibilidade do óleo de fritura e do óleo de macaúba. Também será demonstrada a estabilidade operacional do sistema reacional utilizado nos experimentos de produção do biodiesel. Além disso, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos com o óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e etanol supercríticos. Para uma visualização adequada do efeito dos parâmetros temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e teor de água, os dados foram disponibilizados na forma de figuras. Os valores de conteúdos de ésteres e os desvios padrões determinados em cada experimento constam em Tabelas na seção do Apêndice C.

### 4.1 ESTABILIDADE OPERACIONAL DO SISTEMA REACIONAL

A estabilidade do sistema reacional (entendida aqui como reprodução temporal ou constância do teor de ésteres para uma dada condição de operação) utilizada na reação de transesterificação dos óleos de fritura e de macaúba em metanol e etanol supercríticos foi determinada. Para tal, a seguinte condição da reação foi adotada: óleo de fritura e etanol supercrítico na temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar óleo/etanol de 1:30, teor de água de 5 % e vazão de alimentação de 3 mL.min<sup>-1</sup>. A Figura 4.1 demonstra a boa estabilidade do reator. Os tempos para coleta das amostras foram: 23 min, 46 min, 70 min, 83 min, 116 min, 140 min e 163 min. A Figura 4.1 mostra uma boa estabilidade do sistema reacional nos tempos verificados, uma vez que o teor de ésteres variou de um mínimo de 59,3 a um valor máximo de 61,5 %.

Figura 4.1 - Estabilidade operacional do sistema reacional na reação de transesterificação do óleo de fritura e etanol supercrítico a 325 °C, 15 MPa, razão molar de óleo/etanol de 1:30, teor de água de 5% e vazão de alimentação de 3 mL.min<sup>-1</sup>.



## 4.2 ÓLEO DE FRITURA

### 4.2.1 Caracterização do óleo de fritura

#### 4.2.1.1 Caracterização físico-química do óleo de fritura

O óleo de fritura foi caracterizado com relação ao teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, densidade e índice de saponificação. Na Tabela 4.1 estão as características físico-químicas do óleo de fritura.

Tabela 4.1 - Características físico-química do óleo de fritura.

<b>Características físico-química</b>	<b>Valores ± desvio padrão</b>
Teor de água (%)	0,6 ± 0,2
Índice de acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	1,89 ± 0,04
Índice de peróxido (*)	0,75 ± 0,05
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> à 25 °C)	0,92 ± 0,04
Índice de saponificação (**)	202 ± 3

\* miliequivalente de peróxido.kg<sup>-1</sup>

\*\* mg KOH requeridos para saponificar 1 g de óleo

A análise de teor de água no óleo de fritura via Karl Fischer resultou em um teor de água de 0,6 %. Demirbas (2009c) utilizou óleo de fritura para produção de biodiesel com teor de 0,4 % de água.

A determinação do índice de acidez do óleo tem o objetivo de expressar o estado de conservação do mesmo. Com o aquecimento e pela ação da luz ocorre a decomposição dos triacilglicerídeos, que é acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (MORETTO et al., 2002). Conforme explicitado na Tabela acima, o óleo apresentou índice de acidez de 1,89 mg de KOH.g<sup>-1</sup>. De acordo com o fornecedor, o óleo de fritura foi utilizado por 1 dia, não tendo apresentando por esta razão um valor elevado de acidez. Demirbas (2009c) reporta a utilização de óleo de fritura para produção de biodiesel com acidez de 1,32 mg de KOH.g<sup>-1</sup>.

De acordo com Moretto et al. (2002), o índice de peróxido indica o grau de oxidação do óleo ou da gordura, ou seja, um indicador sensível do estágio inicial da oxidação e da deterioração do sabor e odor. O índice de peróxido para o óleo de fritura foi de 0,75 miliequivalente de peróxido.kg<sup>-1</sup>. O valor de densidade medido, 0,92 g.cm<sup>-3</sup> à 25 °C, está dentro da faixa de densidade do óleo de soja refinado, 0,91 a 0,92 g.cm<sup>-3</sup>, definido pela ANVISA.

Cechi (1999) relata que o índice de saponificação indica a quantidade relativa de ácidos graxos de baixo e alta massa molar. Esse valor é inversamente proporcional à massa molar dos ácidos graxos. Ou seja, quanto menor a massa molar do ácido graxo maior será o índice de saponificação. O óleo de fritura apresentou um índice de saponificação de 202 mg de KOH requeridos para saponificar 1 g de óleo. Esse valor determinado é semelhante ao reportado no trabalho de Demirbas (2009c), que verificou um índice de saponificação para o óleo de fritura de 188 mg de KOH requerido para saponificar 1 g de óleo.

#### 4.2.1.2 Caracterização do perfil de ácidos graxos do óleo de fritura

A Tabela 4.2 apresenta o perfil de ácidos graxos do óleo de fritura utilizado nas reações de transesterificação em metanol e etanol supercríticos. Os resultados para perfil de ácidos graxos são expressos em porcentagem mássica.

Tabela 4.2 - Perfil de ácidos graxos do óleo de fritura.

<b>Ácidos graxos (n° de carbono: n° de duplas ligações)</b>	<b>Conteúdo (% m/m)</b>
Ácido palmítico (16:0)	11,6
Ácido palmitoléico (16:1)	0,15
Ácido esteárico (18:0)	3,85
Ácido oléico (18:1)	25,5
Ácido linoléico (18:2)	51,9
Ácido linolênico (18:3)	4,75
Ácido araquídico (20:0)	0,7
<b>Total</b>	<b>98,45</b>

Observa-se, através da Tabela, a predominância do ácido linoléico (18:2), 51,9 %, no óleo de fritura, seguido do ácido oléico (18:1), 25,5 %, e do ácido palmítico (16:0), 11,6 %. Também pode ser verificada presença, em menor quantidade, do ácido linolênico (18:3) com 4,75 %, ácido esteárico (18:0) com 3,85 %, ácido araquídico (20:0) com 0,7 % e ácido palmitoléico (16:1) com 0,15 %.

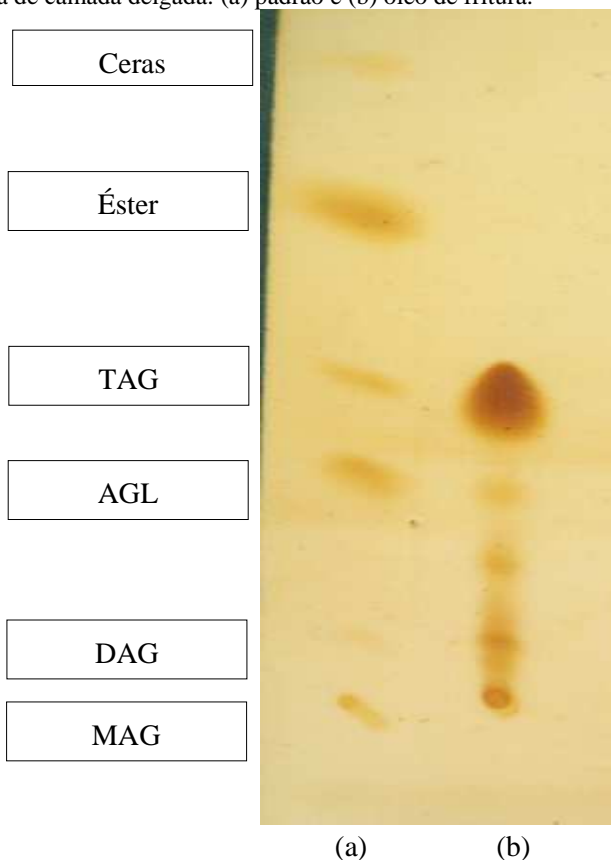
Vieitez et al. (2008) determinaram o perfil de ácidos graxos do óleo de soja refinado e obtiveram valores de 50,8 % para o ácido linoleico (18:2), 27,7 % para o ácido oléico (18:1), 10,8 % para o ácido palmítico (16:0), 4,4 % para o ácido linolênico (18:3) e 3,8 % para o ácido esteárico (18:0). Quando se realizou a comparação do perfil de ácidos graxos do óleo de fritura de soja e do óleo de soja refinado observa-se pouca diferença entre os valores.

Através da determinação do perfil de ácidos graxos no óleo de fritura e com os valores de massa molar dos ácidos graxos relatados no trabalho de Hoekman et al. (2012), determinou-se a massa molar média do óleo de fritura, 868,48 g.mol<sup>-1</sup>. O valor verificado ficou semelhante ao reportado por Silva (2009) para o óleo de soja refinado, 871,91 g.mol<sup>-1</sup>.

#### 4.2.1.3 Identificação qualitativa das classes lipídicas do óleo de fritura

Determinou-se qualitativamente as classes lipídicas do óleo de fritura por cromatografia de camada delgada e o resultado pode ser observado na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Identificação das classes lipídicas do óleo de fritura por cromatografia de camada delgada: (a) padrão e (b) óleo de fritura.



Na Figura 4.2, a primeira coluna apresenta os padrões para monoacilglicerídeo (MAG), diacilglicerídeo (DAG), triacilglicerídeo (TAG), ácidos graxos livres (AGL), ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e ceras. Na segunda coluna verifica-se as classes lipídicas presentes no óleo. Para o óleo de fritura observa-se a presença de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, ácidos graxos livres e, principalmente, triacilglicerídeos. A mancha de maior intensidade foi a referente aos triacilglicerídeos, o que indica que esta classe de compostos estaria presente em maior quantidade no óleo. Não se verifica a presença de ésteres de ácidos graxos nem ceras no óleo. Como

o óleo de fritura apresentou uma acidez baixa pode-se observar uma menor intensidade da mancha de ácidos graxos livres.

#### 4.2.1.4 Determinação dos compostos polares e não polares no óleo de fritura

A cromatografia em coluna permite separar o óleo em frações polar e não polar, sendo o resultado determinado pela porcentagem (m/m) dos compostos. A partir da determinação do teor de compostos polares totais, incluindo os ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, é possível verificar a degradação do óleo. Os resultados obtidos na determinação dos compostos polares e não polares estão apresentados na Tabela 4.3. Verifica-se que os compostos não polares (triacilglicerídeos) apresentam predominância (81,7 %) em relação aos polares (17,3 %). Esse fato demonstra que o óleo de fritura é um óleo pouco utilizado, ou seja, manteve praticamente as características originais quanto ao teor de triacilglicerídeos do óleo original.

Tabela 4.3 - Compostos polares e não polares do óleo de fritura.

<b>Óleo de fritura</b>	<b>Valores</b>
Massa total (g)	1,0181
Massa dos compostos polares (g)	0,1759
Massa dos compostos não polares (g)	0,8319
Compostos polares (%)	17,3
Compostos não polares (%)	81,7
Resíduo (%)	1,0
<b>Total (%)</b>	<b>100,0</b>

Para verificação da adequada separação dos compostos polares e não polares realizou-se a identificação qualitativa das classes lipídicas por cromatografia de camada delgada (Figura 4.3). Observa-se que na fração polar verifica-se a presença de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, ácidos graxos livres e, aparentemente, pequena quantidade de triacilglicerídeos. Para a fração não polar existe somente a presença dos triacilglicerídeos. Essa análise indica que houve separação das frações polares e não polares do óleo de fritura.



Figura 4.3 - Identificação por cromatografia de camada delgada das classes lipídicas da fração polar e não polar do óleo de fritura: (a) padrão, (b) fração polar e (c) fração não polar.



#### 4.2.1.5 Determinação quantitativa dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos do óleo de fritura

Os valores quantitativos (teores) dos monoacilglicerídeos (MAG) e diacilglicerídeos (DAG) presentes no óleo de fritura estão

apresentados na Tabela 4.4, determinação esta realizada por cromatografia gasosa.

Tabela 4.4 - Quantificação dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos presentes no óleo de fritura.

<b>Composto</b>	<b>Valores (% , m/m)</b>
MAG	0,2
DAG	6,9
<b>Total</b>	<b>7,1</b>

Os resultados acima confirmam a presença minoritária de monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, não tendo sido possível a quantificação dos triacilglicerídeos devido sua elevada concentração, como pode ser verificado através da cromatografia de camada delgada. Portanto, há um impedimento da técnica. Outro impedimento foi a quantificação dos ácidos graxos livres, devido à sua baixa concentração no óleo, que pode ser comprovada pelo índice de acidez.

#### 4.2.1.6 Determinação de polímeros de triacilglicerídeos do óleo de fritura

Verificou-se teor de 2,6 % de polímeros no óleo de fritura, indicando que houve pouca formação de polímeros durante o tempo e a temperatura de utilização do óleo de soja na panificadora. Vieitez (2010) verificou 1,9 % de polímeros na reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico na condição reacional com temperatura de 350 °C, pressão de 20 MPa, vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup> e sem adição de água. No Apêndice B verifica-se o cromatograma referente à determinação de polímeros.

#### 4.2.1.7 Determinação da convertibilidade do óleo de fritura

De acordo com Ruiz-Méndez et al. (2008), o óleo pode sofrer várias alterações durante o tratamento térmico, devido a reações oxidativas, hidrolíticas e térmicas. Entre essas alterações ocorre a formação de polímeros, dímeros, triacilglicerídeos oxidados, etc. Esses compostos formados não são convertidos em ésteres e,

consequentemente, a conversão máxima alcançável será menor que 100 %. Pelo valor de convertibilidade é possível obter o conteúdo máximo de ésteres que o óleo poderá atingir, utilizando o método de conversão quantitativa com  $\text{BF}_3$ . Para o óleo de fritura verificou-se, pelo emprego desta análise, que o teor máximo possível de conversão de triacilglicerídeos em ésteres é de 92,1 %.

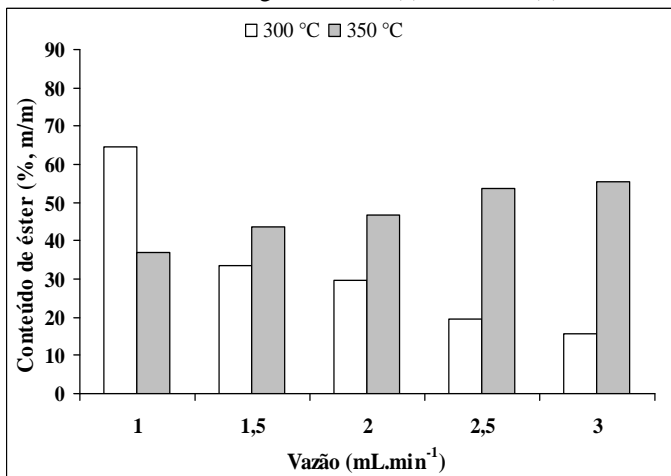
#### **4.2.2 Transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico**

Na transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico investigou-se o efeito da temperatura, vazão, pressão, razão molar óleo/metanol e teor de água adicionada. As faixas de estudo foram as seguintes: temperatura de 300 a 350 °C, pressão de 10 a 20 MPa, razão molar óleo/metanol de 1:20 a 1:40 e teor de água adicionada de 0 a 10 %.

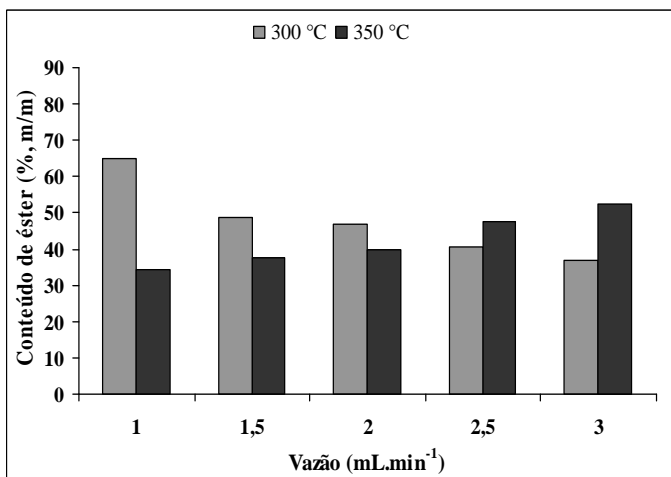
##### **4.2.2.1 Efeito da temperatura**

A partir dos conteúdos de ésteres resultantes da reação de transesterificação supercrítica do óleo de fritura e metanol verificou-se o efeito da temperatura (em 300 e 350 °C), fixando os parâmetros de processo pressão, razão molar óleo/metanol e teor de água, conforme apresentado nas Figuras 4.4 a 4.7.

Figura 4.4 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

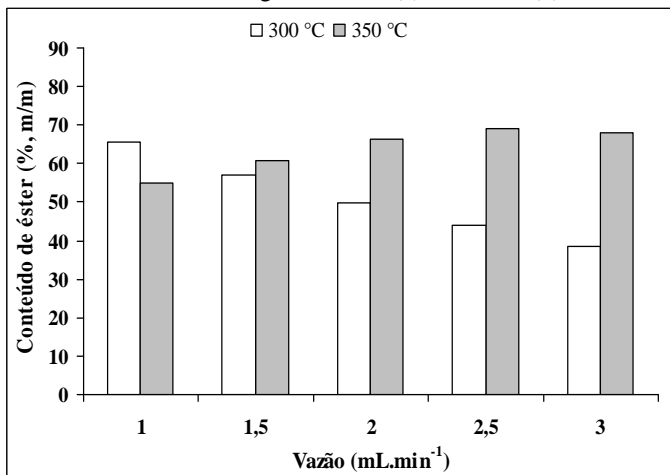


(a) 10 MPa

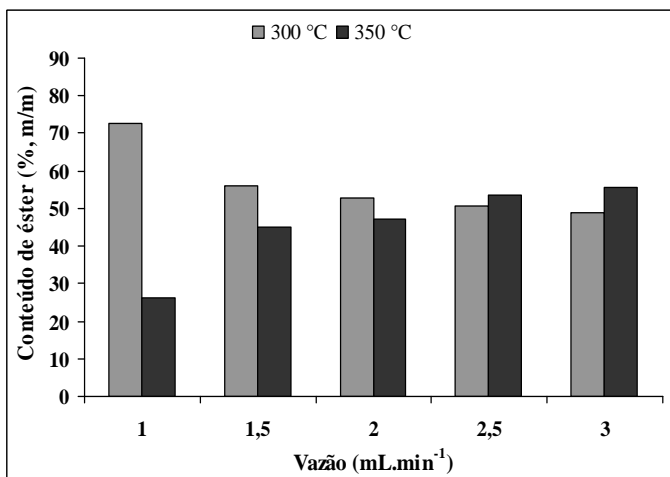


(b) 20 MPa

Figura 4.5 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os demais parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

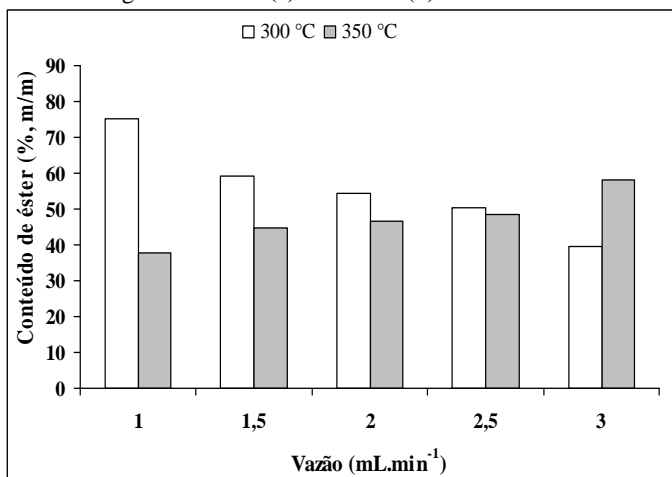


(a) 10 MPa

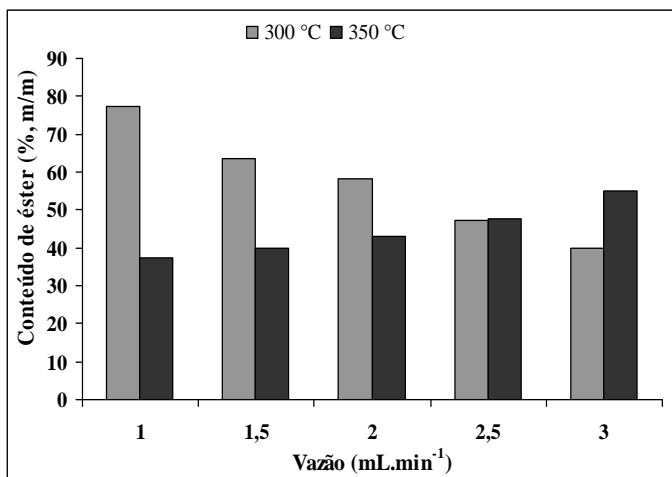


(b) 20 MPa

Figura 4.6 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão. Demais parâmetros fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

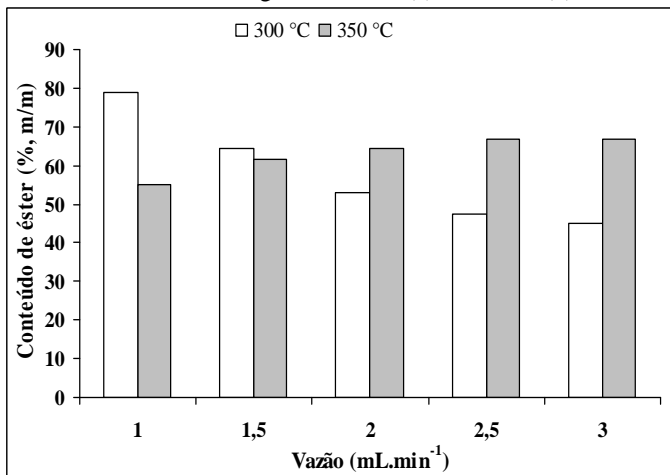


(a) 10 MPa

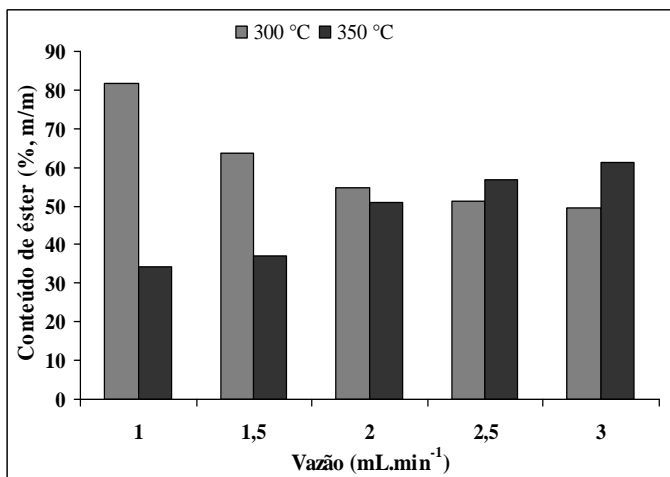


(b) 20 MPa

Figura 4.7 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.



(a) 10 MPa



(b) 20 MPa

Nas Figuras compreendidas de 4.4 a 4.7 verifica-se que, para as reações conduzidas com temperatura de 300 °C, ocorre a redução do conteúdo de ésteres com o aumento da vazão (menor tempo de

exposição) e os valores máximos de conteúdo de ésteres são obtidos na vazão de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tal fato está de acordo com Vieitez et al. (2009), que realizaram a transesterificação contínua do óleo de soja refinado em etanol supercrítico, que observaram que nas temperaturas de 250 e 300 °C e com a redução do tempo de residência (maiores vazões) ocorreu uma redução do conteúdo de ésteres.

Para as reações conduzidas na temperatura de 350 °C verifica-se um aumento dos valores de conteúdo de ésteres com o aumento da vazão (menor tempo de exposição e residência), os máximos valores de conteúdos de ésteres foram alcançados na vazão de  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nessa temperatura e menores vazões existe o favorecimento da degradação dos ésteres e dos ácidos graxos. Este fato também está de acordo com o observado por Vieitez et al. (2009), que relatam que quando a reação é conduzida em temperaturas superiores 300 °C ocorre degradação maior que 5 %.

Já He et al. (2007) verificaram a influência do tempo de residência no conteúdo em ésteres na transesterificação do óleo de soja com metanol supercrítico, para as temperatura de 240, 260, 280, 300, 320 e 340 °C. Os autores observaram que para as reações conduzidas com temperaturas inferiores a 300 °C ocorria um aumento no conteúdo de ésteres com o aumento do tempo de residência (menores vazões). Para as reações com temperatura de 300 °C e acima desse valor verificaram aumento no conteúdo de ésteres nos tempos de residência baixos como 12 e 16 minutos. Após esses tempos de residência ocorria redução do conteúdo de ésteres de ácidos graxos insaturados, principalmente C18:2 e C18:3.

Quando compara-se as reações conduzidas com temperatura de 300 e 350 °C, tanto na pressão de 10 MPa quanto 20 MPa, observa-se que os maiores valores de conteúdos de ésteres ocorrem na temperatura de 300 °C e vazões de 1 e  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , com exceção da Figura 4.5(a). Na Figura 4.5(a) verifica-se que o aumento de temperatura acarretou num aumento do conteúdo de ésteres, fato não observado nas outras reações. O aumento de temperatura ocasiona um aumento da velocidade de reação, conseqüentemente, aumento no conteúdo de éster, mas temperatura elevadas podem conduzir a degradação dos ácidos graxos e ésteres formados.

A temperatura de 350 °C foi considerada uma condição drástica para a reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico, possivelmente em função da degradação dos ácidos graxos e ésteres, fenômeno responsável por baixos valores de conteúdos de ésteres em altas temperaturas e menores vazões. Vieitez et al. (2008)



verificou a degradação ocorrida na transesterificação contínua do óleo de soja com metanol supercrítico e obteve 29,5 % de degradação na reação com temperatura de 350 °C, pressão de 20 MPa, razão molar 1:40, 2,5 % de água adicionada e vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.

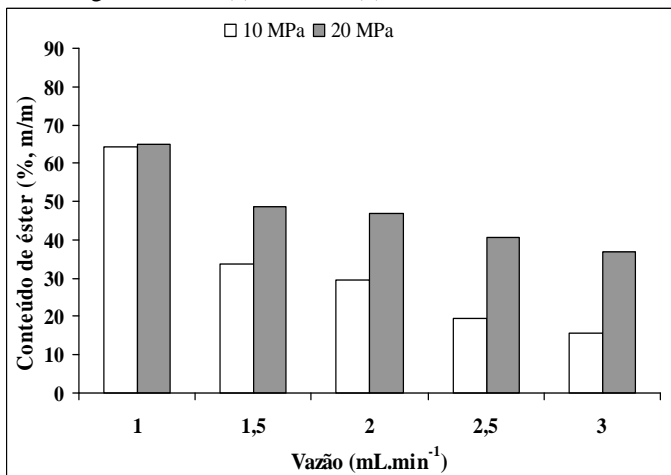
Quando compara-se todos os resultados obtidos de conteúdo de ésteres verifica-se que os valores máximos ocorreram na temperatura de 300 °C, 20 MPa e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> com valores de 64,9, 72,8, 77,4 e 81,8 % para as Figuras 4.4(b), 4.5(b), 4.6(b) e 4.7(b), respectivamente. Entre as reações realizadas, o maior valor de conteúdo foi de 81,8 %, produzido na reação com temperatura de 300 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40, teor de água de 10 % e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>. A partir deste conteúdo máximo de ésteres verifica-se que a eficiência da conversão foi de 88,8 %.

Imahara et al. (2008) estudaram a exposição dos ésteres metílicos de ácidos graxos em várias temperaturas e pressões e verificaram que ocorreu decomposição dos ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturados, principalmente C18:2 (linoleato) e o C18:3 (linolenato), na reação conduzida a 350 °C e 43 MPa. Os autores recomendam que o tratamento com metanol supercrítico deve ocorrer em temperaturas inferiores a 300 °C visando manter alta qualidade do biodiesel produzido. Tan et al. (2009) mencionam que reações de transesterificação do óleo de palma em metanol supercrítico conduzidas em temperaturas acima de 360 °C ocorreu a degradação dos ésteres metílicos e dos triacilglicerídeos. Vieitez et al. (2011b) verificaram que em reações de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico conduzidas acima de 300 °C ocorre uma redução drástica dos ésteres etílicos poli-insaturados, principalmente em vazões menores. Lee et al. (2012) investigaram a reação de transesterificação do óleo de canola usando metanol supercrítico e relatam que a vantagem de utilizar esse método em condições brandas seria evitar a degradação térmica dos ésteres.

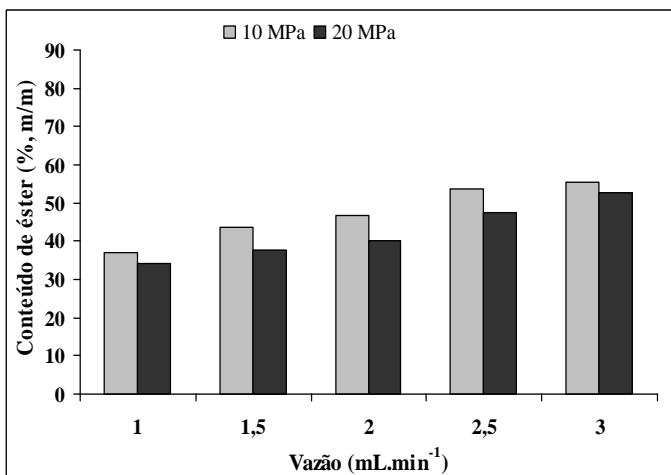
#### 4.2.2.2 Efeito da pressão

Avaliou-se o efeito da pressão (10 e 20 MPa) no conteúdo de ésteres produzidos na reação de transesterificação do óleo de fritura com metanol supercrítico, fixando os parâmetros temperatura, razão molar óleo/metanol e teor de água, conforme as Figuras 4.8 a 4.11.

Figura 4.8 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; fixando os demais parâmetros razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

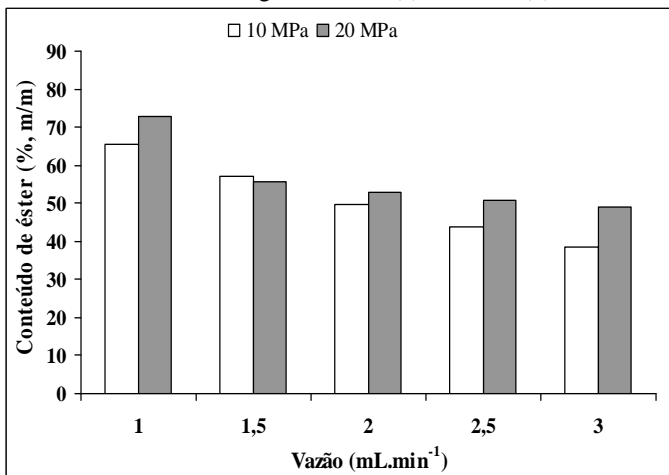


(a) 300 °C

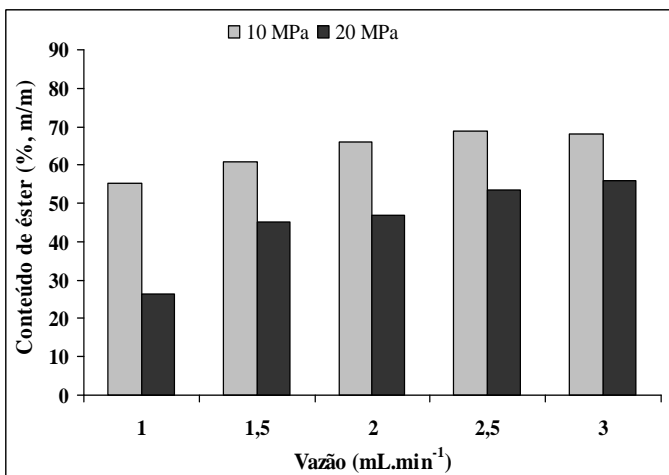


(b) 350 °C

Figura 4.9 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

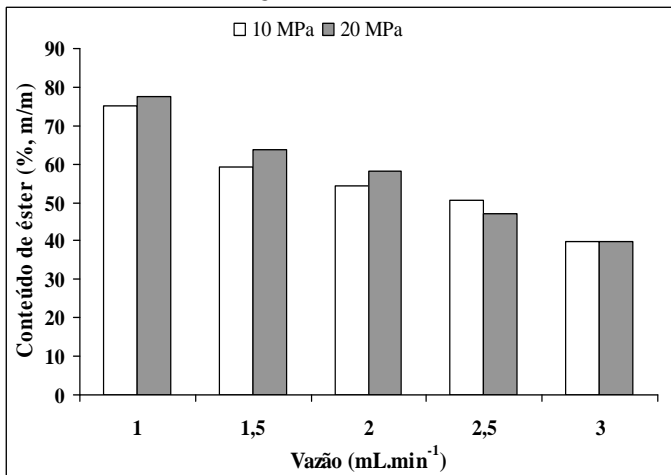


(a) 300 °C

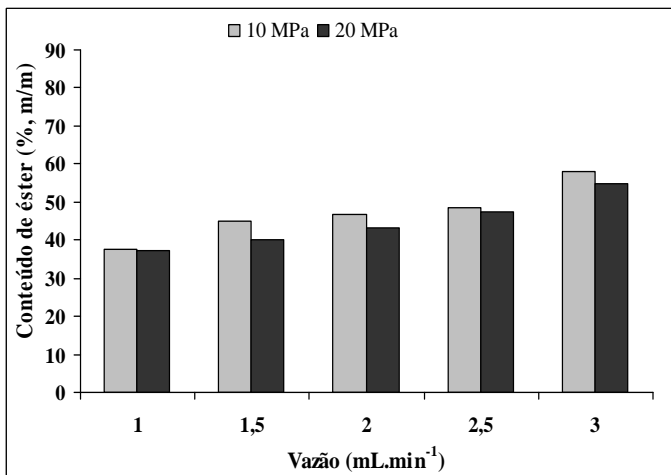


(b) 350 °C

Figura 4.10 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

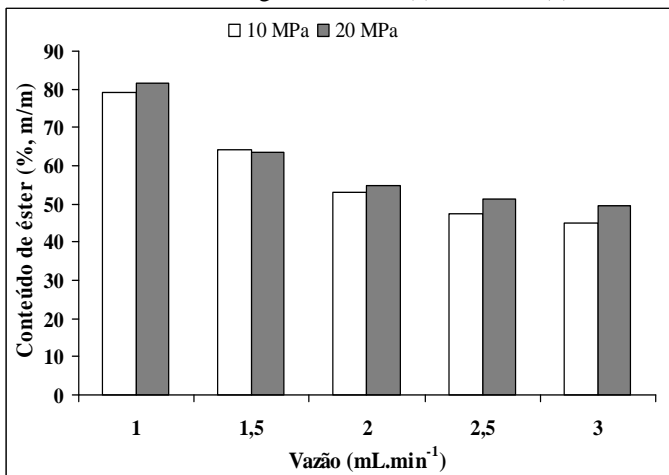


(a) 300 °C

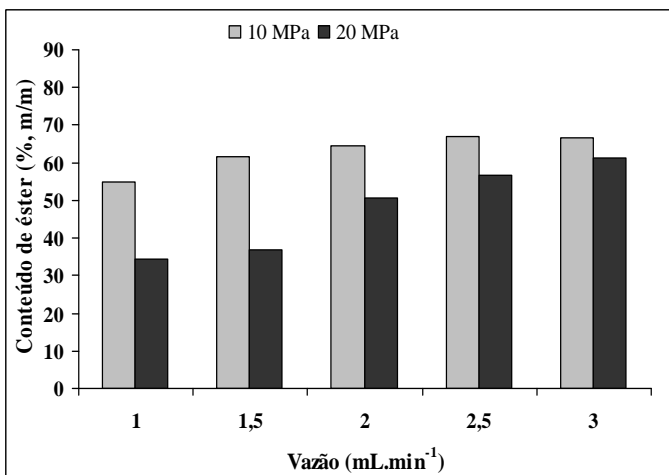


(b) 350 °C

Figura 4.11 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

As Figuras 4.8(a), 4.9(a), 4.10(a) e 4.11(a) apresentam os valores de conteúdo de ésteres em função da pressão na temperatura de 300 °C. Verifica-se que o aumento da pressão de 10 para 20 MPa acarretou um

efeito positivo no conteúdo de ésteres, tendo havido, portanto, o favorecimento da reação de transesterificação, existe algumas exceções. A pressão tem um efeito positivo, aumento do conteúdo de éster, devido aumentar o produto iônico, densidade e poder de solubilização do álcool no óleo. Essas mudanças nas propriedades do álcool em condições supercríticas acarretam num aumento das colisões entre as moléculas de óleo e álcool e velocidade de reação.

Já nas reações conduzidas a 350 °C, Figuras 4.8(b), 4.9(b), 4.10(b) e 4.11(b), observa-se um efeito negativo da pressão. Com o aumento da pressão para 20 MPa verifica-se uma redução no conteúdo de ésteres. Nesses sistemas reacionais com temperatura de 350 °C e pressão de 20 MPa ocorreu provavelmente um favorecimento da degradação dos ésteres e ácidos graxos.

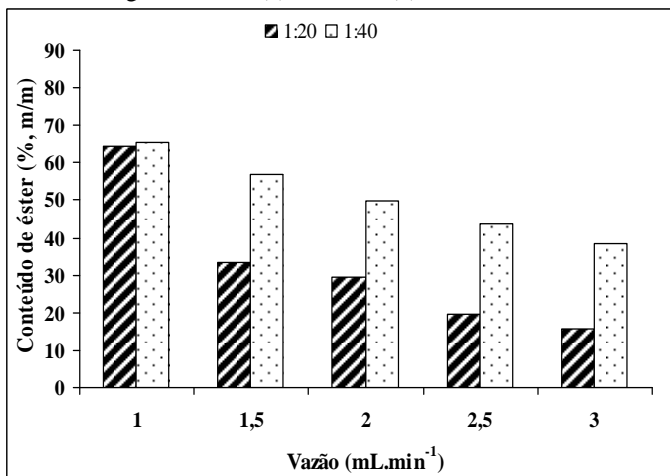
Os resultados alcançados na temperatura de 300 °C estão de acordo com He et al. (2007), que descrevem o efeito pronunciado da pressão no conteúdo de ésteres metílicos na reação de transesterificação do óleo de soja em condições supercríticas. Em todas as temperatura estudadas por eles (faixa de 240 a 340 °C), a variação da pressão de 10 a 40 MPa teve um efeito positivo no conteúdo de ésteres. Para reações conduzidas na temperatura de 240 °C, razão molar de 1:40 e tempo de residência de 25 minutos tais autores verificaram conteúdos de ésteres em torno de 25 % (10 MPa) e 33 % (40 MPa). Para 300 °C, alcançaram conteúdos de ésteres ao redor de 43 % (10 MPa), 71 % (23 MPa) e 77 % (40 MPa) e na temperatura de 340 °C, os conteúdos de ésteres foram ao redor de 40 % (10 MPa), 60 % (23 MPa) e 64 % (40 MPa). Cabe observar que os conteúdos de ésteres alcançados por esses autores na temperatura de 300 °C são maiores que na temperatura de 340 °C em todas as pressões estudadas por eles. Esse fato também foi observado no presente trabalho, na transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico.

Silva et al. (2007) investigaram a influência da pressão na transesterificação do óleo de soja refinado em etanol supercrítico. Para a reação conduzida a temperatura de 350 °C e razão molar de 1:40 obtiveram conteúdos de ésteres de 67 e 62 % nos tempos de 7,5 e 9,5 minutos na pressão de 10 MPa, respectivamente. Na pressão de 20 MPa estes autores relatam conteúdos de ésteres de 66 e 81 % nos tempos de 10 e 21 minutos, respectivamente.

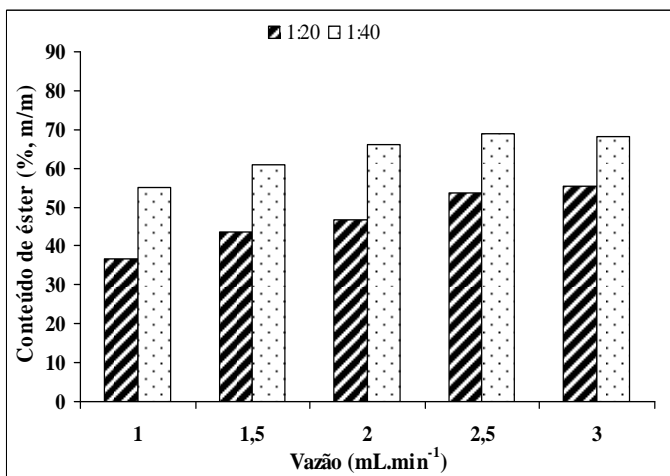
#### 4.2.2.3 Efeito da razão molar

As Figuras 4.12 a 4.15 apresentam o efeito da razão molar óleo/metanol na transesterificação do óleo de fritura com metanol supercrítico, fixando os parâmetros temperatura, pressão e teor de água.

Figura 4.12 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão. Outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

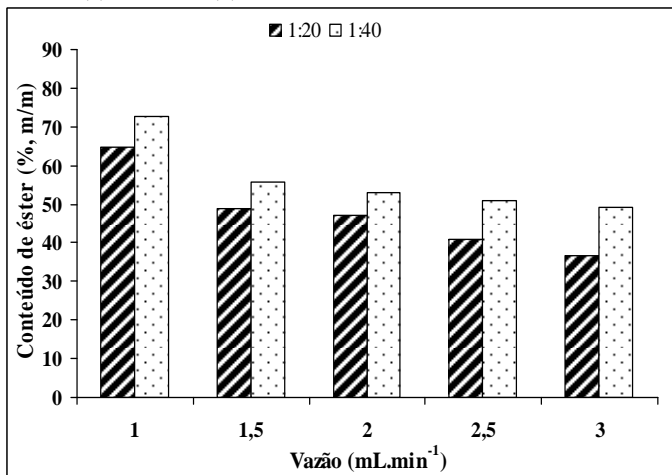


(a) 300 °C

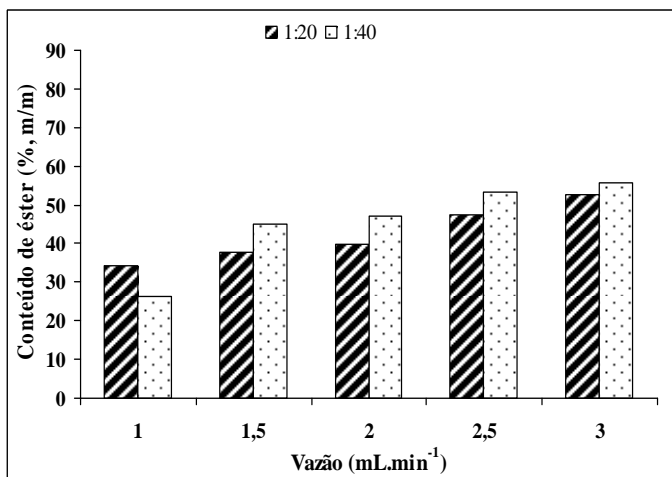


(b) 350 °C

Figura 4.13 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão. Demais parâmetros fixados em 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



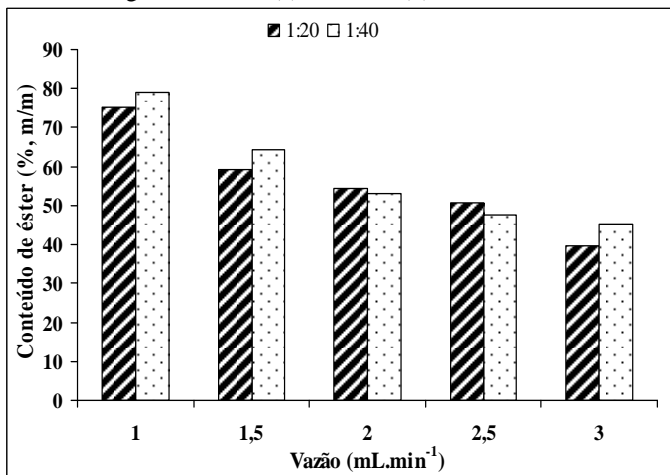
(a) 300 °C



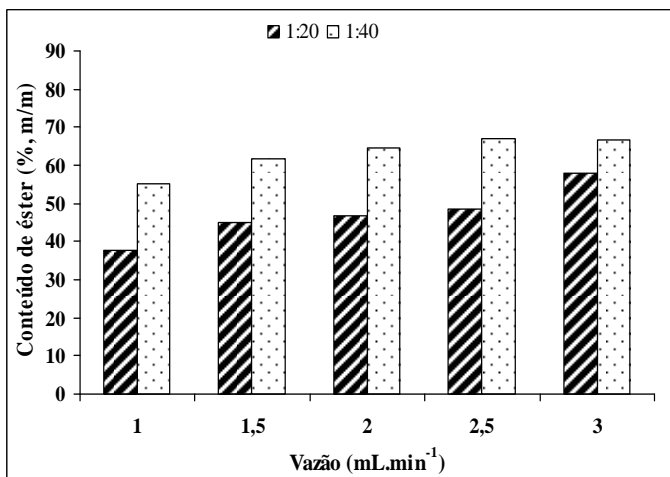
(b) 350 °C



Figura 4.14 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

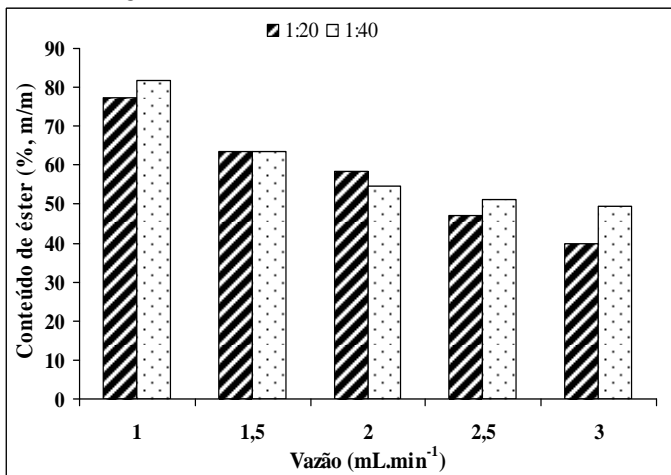


(a) 300 °C

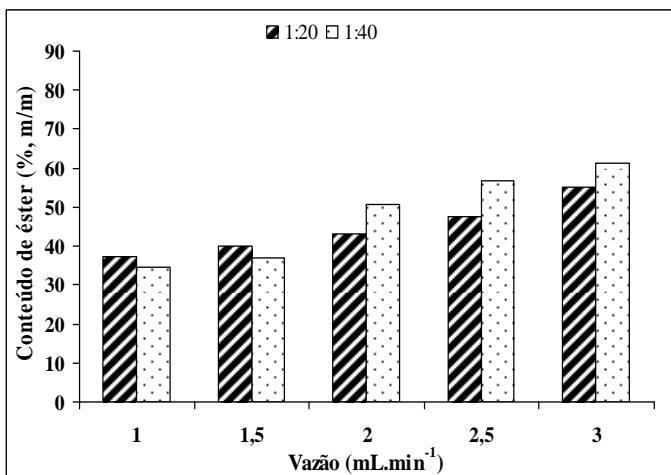


(b) 350 °C

Figura 4.15 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

Através das Figuras 4.12 a 4.15 pode-se observar que a variação da razão molar óleo/metanol de 1:20 para 1:40 apresenta um efeito positivo na metanólise do óleo de fritura. Pode-se exemplificar esse

efeito positivo pela Figura 4.12(a), onde os conteúdos de ésteres obtidos foram 64,4, 33,6, 29,7, 19,4 e 15,6 % para razão molar de 1:20 e 65,5, 57, 49,7, 43,8 e 38,4 % para razão molar de 1:40 nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

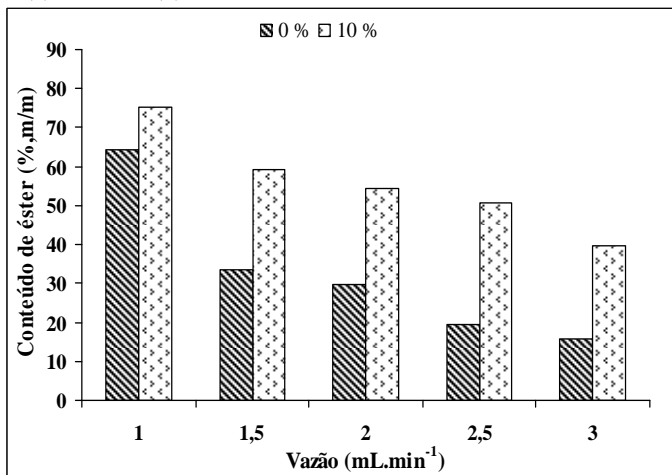
A utilização de elevados valores de razões molares de óleo:álcool na transesterificação em condições supercríticas resulta num aumento do poder de solubilização do óleo no álcool conduzindo, também, a um aumento da velocidade de reação.

Esse efeito positivo da razão molar em relação ao conteúdo de ésteres também foi verificado por Kusdiana e Saka (2001), Bunyakiat et al. (2006), He et al. (2007), Song et al. (2008), Tan et al. (2009) e Demirbas (2009c). Demirbas (2009c) menciona que a razão molar óleo/metanol é uma variável muito importante na reação de transesterificação supercrítica do óleo de girassol usado com metanol. Valores altos de razão molar resultam em elevados conteúdos de ésteres. O autor utilizou nas reações de transesterificação razão molar óleo/metanol de 1:41, ou seja, um excesso de álcool com objetivo de deslocar a reação no sentido da formação dos produtos. Varma de Madras (2007) estudaram o efeito da razão molar óleo/metanol na transesterificação do óleo de mamona na temperatura de 300 °C, 20 MPa e 40 minutos e obtiveram conteúdo de ésteres de 50, 72 e 90 % na razão molar 1:10, 1:20 e 1:40, respectivamente.

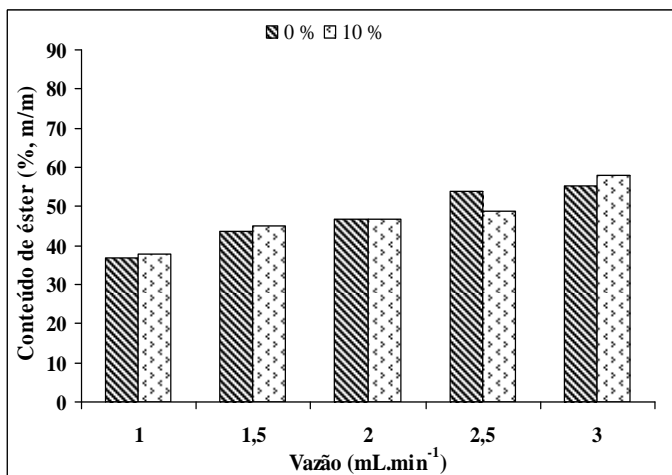
#### 4.2.2.4 Efeito do teor de água adicionada

O efeito do teor de água adicionada (0 e 10 %) foi avaliado em função do conteúdo de ésteres obtido da transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico, fixando os parâmetros temperatura, pressão e razão molar óleo/metanol (Figuras de 4.16 – 4.19).

Figura 4.16 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em 10 MPa e razão molar de 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

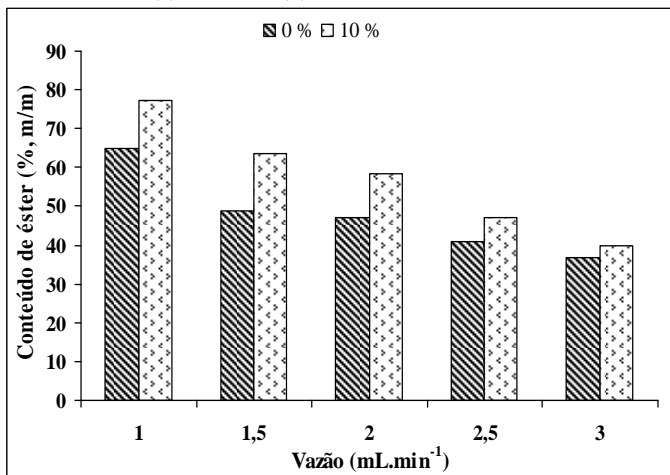


(a) 300 °C

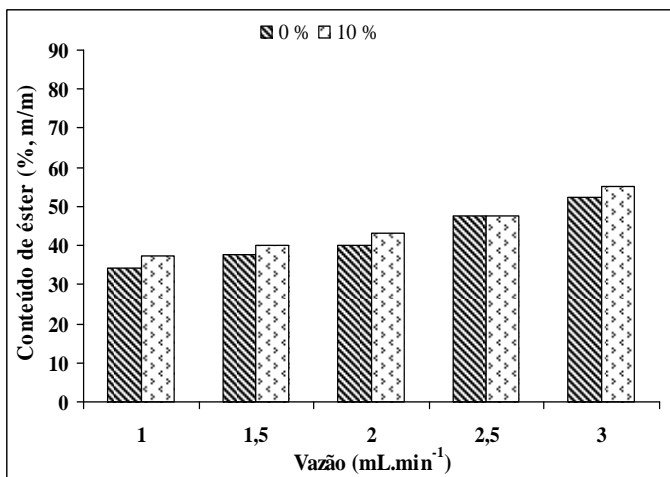


(b) 350 °C

Figura 4.17 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar de 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

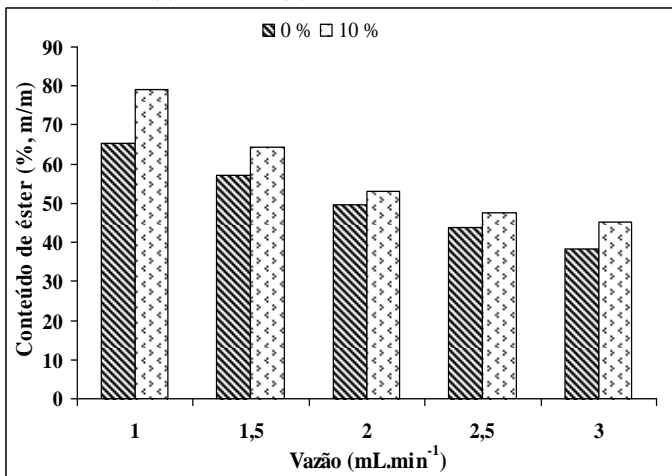


(a) 300 °C

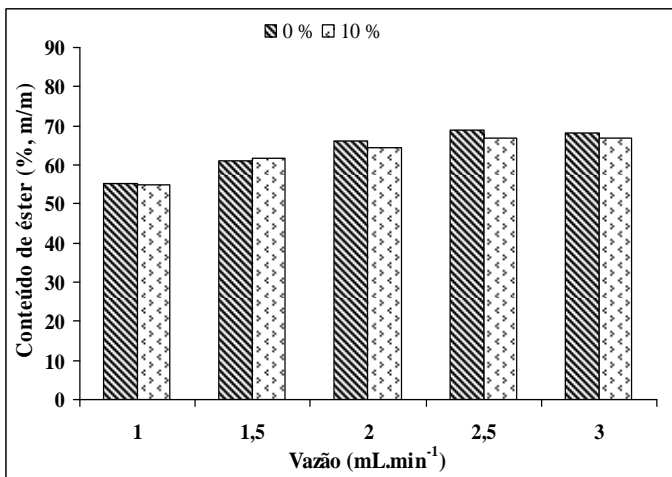


(b) 350 °C

Figura 4.18 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e razão molar de 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

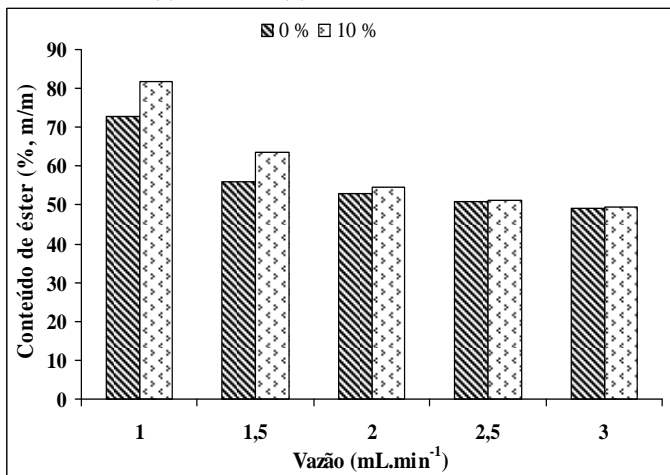


(a) 300 °C

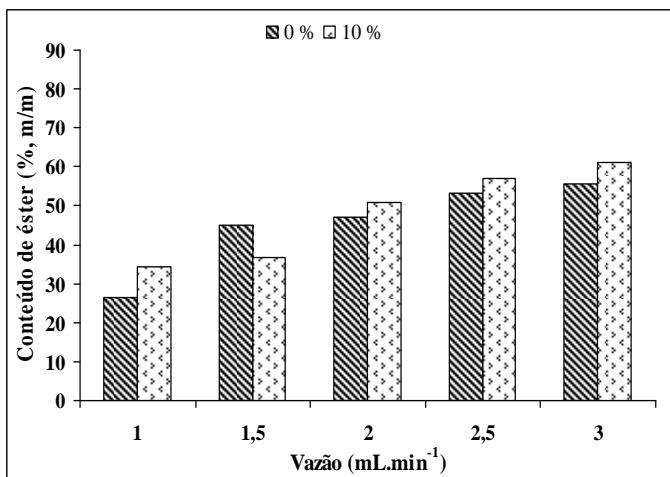


(b) 350 °C

Figura 4.19 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar de 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

Através das Figuras 4.16 a 4.19 observa-se um aumento dos valores de conteúdo de ésteres quando houve a adição de água no sistema reacional, demonstrando o efeito positivo dessa variável no

conteúdo de ésteres, principalmente na temperatura de 300 °C. Esse efeito positivo pode ser exemplificado através das Figuras 4.16 (a), 4.17(a), 4.18(a) e 4.19(a) e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>, para o sistema anidro foram obtidos conteúdos de ésteres de 64,4, 64,9, 65,5 e 72,8 %, com a adição de 10 % de água verificou-se aumento do conteúdo de ésteres para 75,2, 77,4, 79 e 81,8 %, respectivamente.

A água pode atuar como um catalisador ácido em condições supercríticas, mais forte que o metanol, aumentando o conteúdo de ésteres. Também ocorre três tipos de reações, simultaneamente, num sistema com óleo, água e álcool em condições supercríticas, que são: a transesterificação e hidrólise do triacilglicerídeo e a esterificação dos ácidos graxos, ocasionando num aumento de conteúdo de ésteres.

Nas reações conduzidas com temperatura de 350 °C, a adição de água teve um efeito moderadamente positivo. Ou seja, em algumas reações obteve-se um aumento do conteúdo de ésteres no sistema reacional com 10 % de água, mas esses valores não foram tão expressivos como nas reações na temperatura de 300 °C, já em outras reações observa-se uma pequena redução do conteúdo de ésteres. A água pode ter um efeito inibitório sobre a oxidação dos lípidos e dos ésteres em altas temperaturas, fato descrito por Vieitez et al. (2010). A partir dos dados, verifica-se que nas reações com temperatura de 350 °C, provavelmente, ainda houve a predominância da degradação dos éster e ácidos graxos. Ou seja, a reação de degradação foi mais atuante do que o efeito inibitório que a água pode ter sobre os triacilglicerídeos e ésteres.

O conteúdo máximo de ésteres obtido foi 81,8 %, produzido na reação com temperatura de 300 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40, teor de água de 10 % e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>, ou seja, com eficiência da conversão de 88,8 % na reação.

Vieitez et al. (2011a) verificaram que a adição de água na reação de transesterificação em condições supercríticas tem um efeito positivo no conteúdo de ésteres quando compara-se reações anidras com reações com adição de 5 e 10 % de água, onde foram fixados os parâmetros de temperatura, pressão em 20 MPa e razão molar em 1:40.

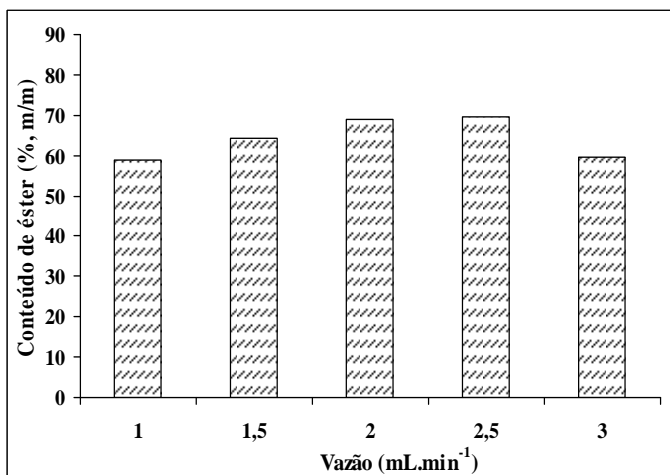
Outro estudos, como o de Kusdiana e Saka (2004) e Vieitez et al. (2011b), relatam que a adição de água não tem efeito significativo no conteúdo de ésteres na transesterificação de óleos com álcool em condições supercríticas, ocorrendo somente alterações no mecanismo de reação.

A Figura 4.20 apresenta os resultados da reação de transesterificação conduzida na temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar óleo/metanol de 1:30 e teor de água de 5 %. Observa-



se que os conteúdos de ésteres foram de 59, 64,2, 69, 69,7 e 59,6 % nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. O conteúdo máximo alcançado na temperatura de 325 °C foi de 69,7 %, com uma eficiência de conversão de 75,7 %. A reação com conteúdo máximo de ésteres ocorreu na temperatura de 300 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 10 % que alcançou conteúdos de 81,8, 63,6, 54,7, 51,3 e 49,5 % nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados de conteúdo de ésteres na temperatura de 325 °C e nas vazão de 1,5 a 3 mL.min<sup>-1</sup> foram maiores que na temperatura de 300 °C.

Figura 4.20 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico na temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água adicionada de 5 %.



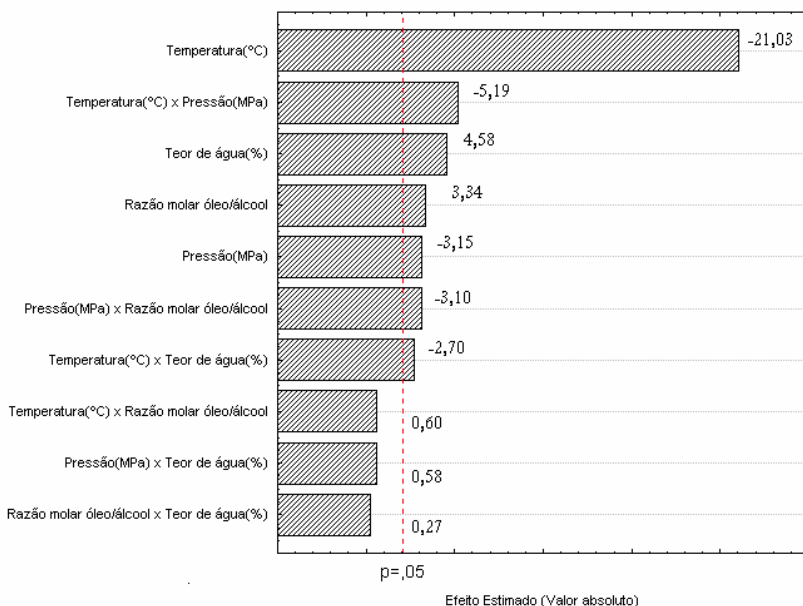
#### 4.2.2.5 Análise estatística

A vazão que obteve o maior conteúdo de ésteres na transesterificação do óleo de fritura em metanol supercrítico foi em 1 mL.min<sup>-1</sup>. Nessa vazão foi realizado a análise estatística dos dados (Figura 4.21 a 4.23), usando o método ANOVA, com o auxílio do software STATISTICA 8.0.

Na Figura 4.21 apresenta-se o gráfico de Pareto para estimativa de efeitos das variáveis. Observa-se que a temperatura ( $p=0,000000$ ), teor de água ( $p=0,000131$ ), razão molar óleo/álcool ( $p=0,002817$ ) e pressão ( $p=0,004454$ ) tiveram efeito significativo em relação ao

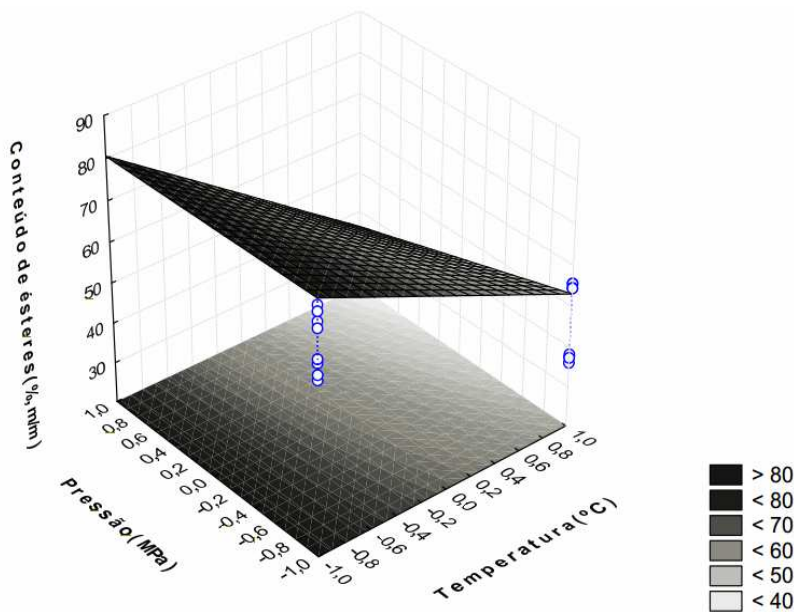
conteúdo de ésteres. As interações temperatura e pressão ( $p=0,000029$ ), pressão e razão molar óleo/álcool ( $p=0,004989$ ) e temperatura e teor de água ( $p=0,012582$ ) também tiveram efeito significativo com 95 % de confiança sobre o conteúdo de ésteres, as outras interações não tiveram efeitos significativos. A temperatura é o parâmetro com o maior efeito e atuando negativamente no conteúdo de ésteres.

Figura 4.21 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.



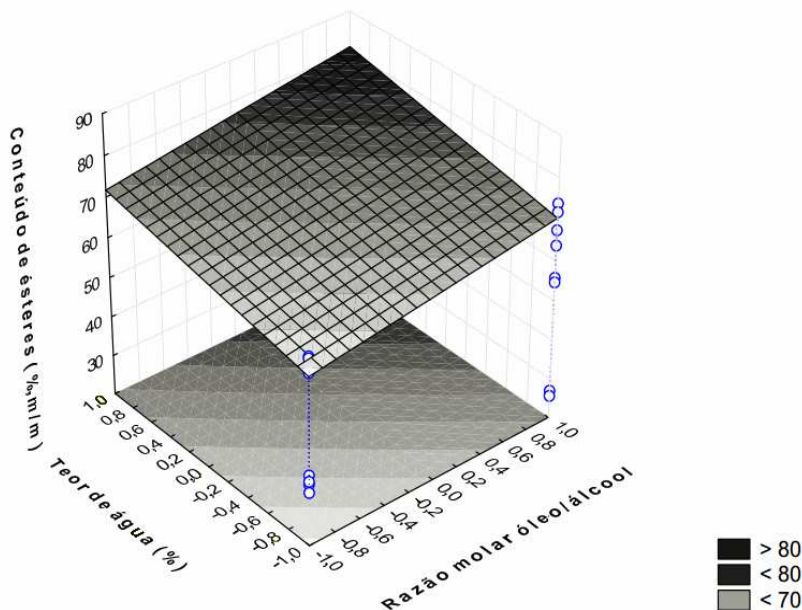
Na Figura 4.22 verifica-se o gráfico de superfície de resposta que representa o comportamento do conteúdo de ésteres em função da temperatura e pressão, sendo fixado a razão molar óleo/álcool e teor de água nos níveis +1. A temperatura e a pressão tem efeito negativo em relação ao conteúdo de ésteres, ou seja, com o aumento da temperatura e da pressão ocorre um redução do conteúdo de ésteres.

Figura 4.22 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar e teor de água nos níveis +1.



Através da Figura 4.23, gráfico de superfície de resposta, verifica-se o comportamento do conteúdo de ésteres em função da razão molar óleo/álcool e do teor de água, sendo fixado a temperatura e a pressão nos níveis -1. Verifica-se que com o aumento da razão molar e do teor de água houve um aumento no conteúdo de ésteres.

Figura 4.23 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura e pressão nos níveis -1.



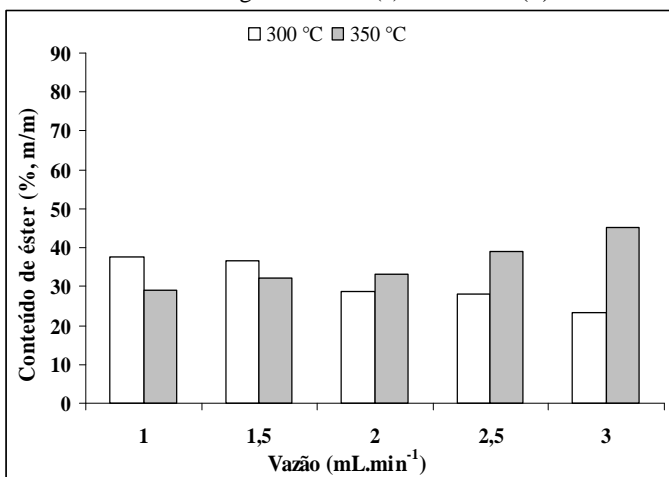
### 4.2.3 Transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico

Na transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico foi investigada a influência da temperatura, pressão, razão molar óleo/etanol e teor de água. A faixa de estudo estava compreendida para temperatura na faixa de 300 a 350 °C, pressão de 10 a 20 MPa, razão molar óleo/etanol de 1:20 a 1:40 e teor de água adicionada de 0 a 10 %.

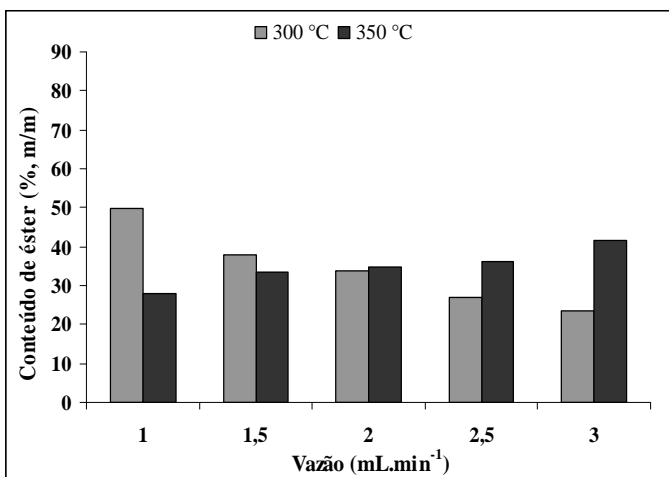
#### 4.2.3.1 Efeito da temperatura

As Figuras 4.24 a 4.27 apresentam a influência da temperatura na transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico. As temperaturas estudadas foram 300 e 350 °C e os outros parâmetros como pressão, razão molar óleo/etanol e teor de água foram fixados.

Figura 4.24 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

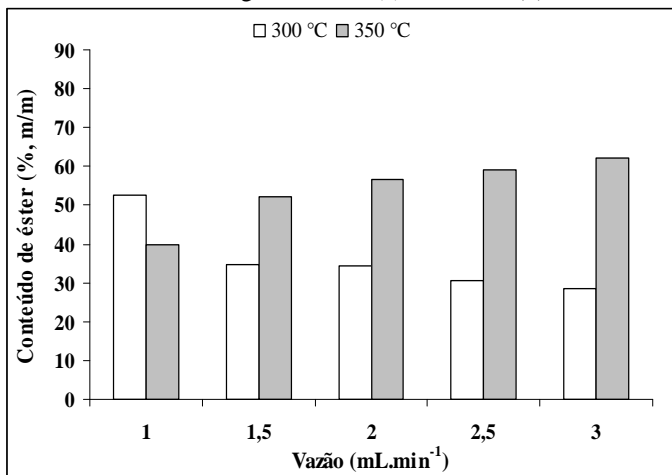


(a) 10 MPa

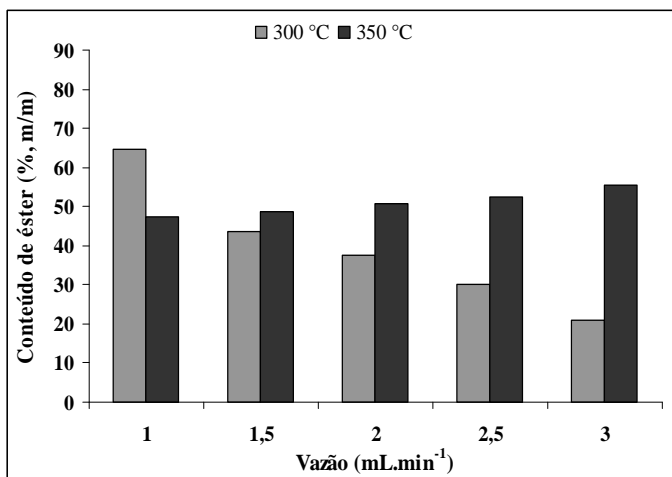


(b) 20 MPa

Figura 4.25 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

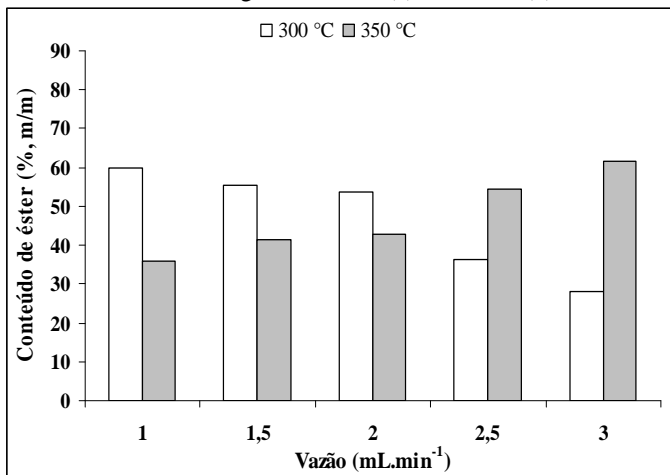


(a) 10 MPa

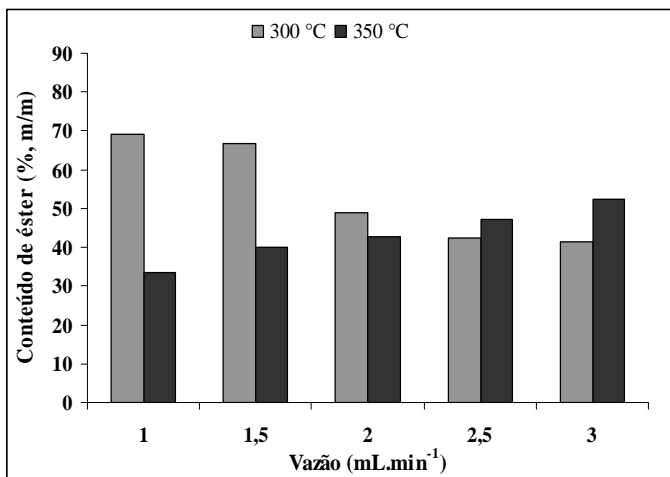


(b) 20 MPa

Figura 4.26 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

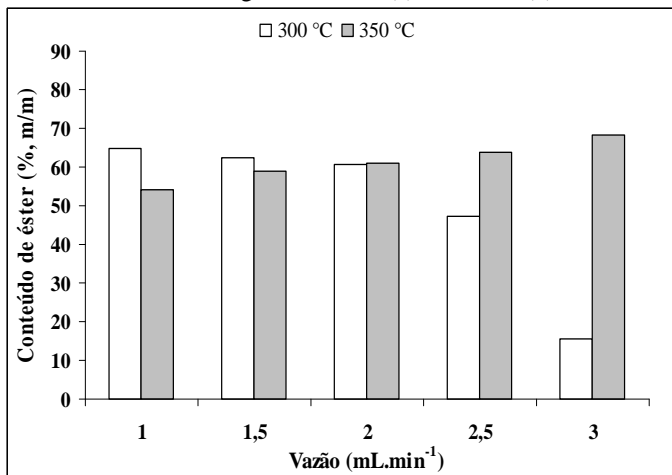


(a) 10 MPa

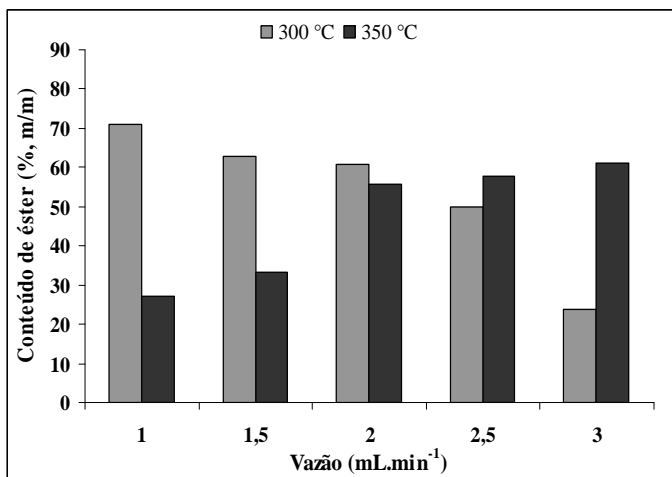


(b) 20 MPa

Figura 4.27 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.



(a) 10 MPa



(b) 20 MPa

Através das Figuras 4.24 a 4.27 verifica-se a influência da vazão e da temperatura no conteúdo de ésteres da transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico. Na temperatura de 300 °C observa-se que



o aumento da vazão (de 1 a 3 mL.min<sup>-1</sup>) acarreta numa redução dos conteúdos de ésteres. Nessa temperatura, os maiores conteúdos de ésteres ocorreram na vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>, maior tempo de exposição. Esse fato está de acordo com o relatado por Vieitez et al. (2009), que verificaram redução dos conteúdos de ésteres nas reações conduzidas com temperaturas de 250 e 300 °C e com o aumento da vazão.

Para a temperatura de 350 °C observa-se um efeito contrário, com o aumento da vazão verifica-se um aumento no conteúdo de ésteres, sendo os maiores conteúdos de ésteres obtidos na vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup>. Esse fato ocorreu provavelmente devido ao favorecimento da degradação dos ésteres e ácidos graxos influenciado pela temperatura e menores vazões. Este comportamento verificado na temperatura de 350 °C foi justificável quando comparados com Vieitez et al. (2009). Os autores concluíram que a temperatura deve ser mantida abaixo de 300 °C para evitar a degradação maior que 5 % na reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico.

A partir das Figuras 4.24(a), 4.25(a), 4.26(a) e 4.27(a), nas condições com pressão de 10 MPa, verifica-se que os conteúdos de ésteres máximos ocorrem na temperatura de 350 °C e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup>, demonstrando que houve um favorecimento da conversão em ésteres em relação a variação da temperatura de 300 para 350 °C. O aumento da temperatura na transesterificação em condições supercríticas resultam num aumento da velocidade de reação (aumentando o conteúdo de ésteres). Mas temperatura demasiadamente elevadas ocasionam a degradação dos ésteres formados, ácidos graxos e triacilglicerídeos.

Nas Figuras 4.24(b), 4.25(b), 4.26(b) e 4.27(b), pressão de 20 MPa, observa-se que os conteúdos máximos de ésteres foram obtidos na temperatura de 300 °C e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>, os valores obtidos foram de 49,9, 64,7, 69,1 e 70,9 %, respectivamente. Para as reações com temperatura de 350 °C e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup> verificam-se conteúdos de 41,5, 55,6, 52,4, 61,1 %, respectivamente. Nas reações conduzidas com pressão de 20 MPa observa-se um efeito negativo da variação da temperatura de 300 para 350 °C em relação aos conteúdos de ésteres. Vieitez et al. (2011b) também verificaram que, com o aumento da temperatura de 300 para 350 °C, ocorre uma redução do conteúdo de ésteres.

O valor máximo de conteúdo de ésteres alcançado neste trabalho na transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico foi de 70,9 % na reação com temperatura de 300 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 10 %, implicando em uma eficiência da conversão de 77 %.

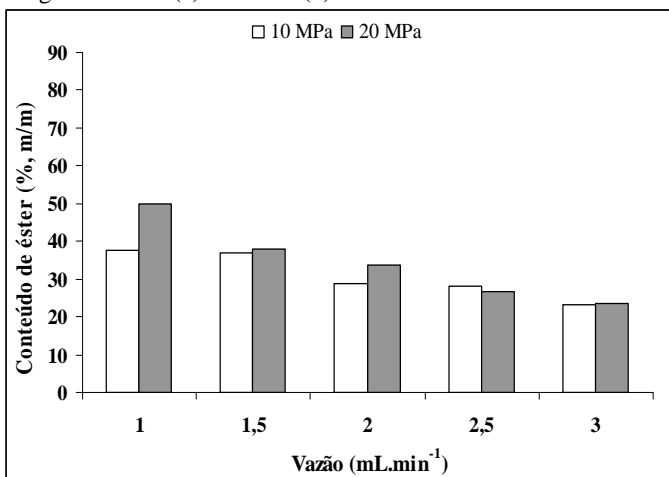
Vieitez et al. (2011b) avaliaram o efeito da temperatura e da vazão na transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico, nas temperaturas de 250, 300, 350 e 375 °C, fixando a pressão em 20 MPa, a razão molar em 3:40, variando a concentração de água adicionada ao sistema (0, 5 e 10 %). Quando as reações foram conduzidas nas temperaturas de 250 e 300 °C, o conteúdo de ésteres se situaram ao redor de 97 %. Com o aumento da temperatura para 350 e 375 °C houve uma redução em 15 e 30 % no teor para a vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Também verificaram que o conteúdo de ésteres aumentava com o aumento da vazão ou redução do tempo de exposição dos ácidos graxos, principalmente em condições drásticas como 350 e 375 °C. Nessas temperaturas elevadas ocorreu a degradação dos ésteres em compostos não polares.

Vieitez et al. (2011a) descreveram que nas reações de transesterificação do óleo de mamona em etanol supercrítico e temperatura de 375 °C, com e sem adição de água, obtiveram conteúdos de ésteres menores que 17 %, demonstrando efeito negativo da temperatura. Com a determinação da decomposição nas reações conduzidas a 375 °C verificaram valores próximo de 90 %, ou seja, praticamente todos os ácidos graxos sofreram decomposição.

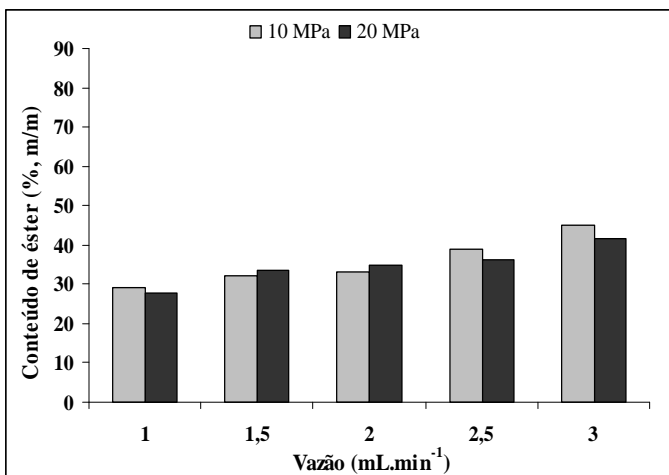
#### 4.2.3.2 Efeito da pressão

As Figuras 4.28 a 4.31 apresentam o efeito da pressão na transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico, com os parâmetros temperatura, razão molar óleo/etanol e teor de água fixados.

Figura 4.28 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

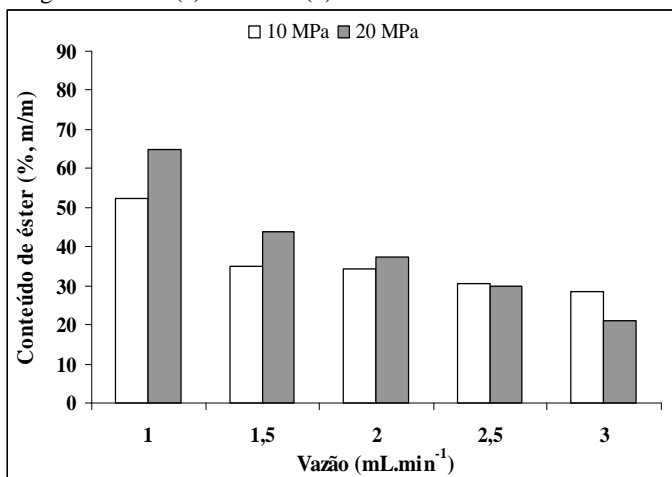


(a) 300 °C

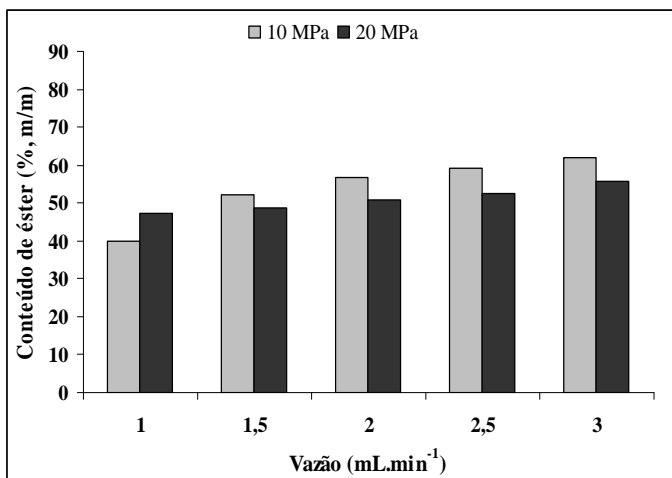


(b) 350 °C

Figura 4.29 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

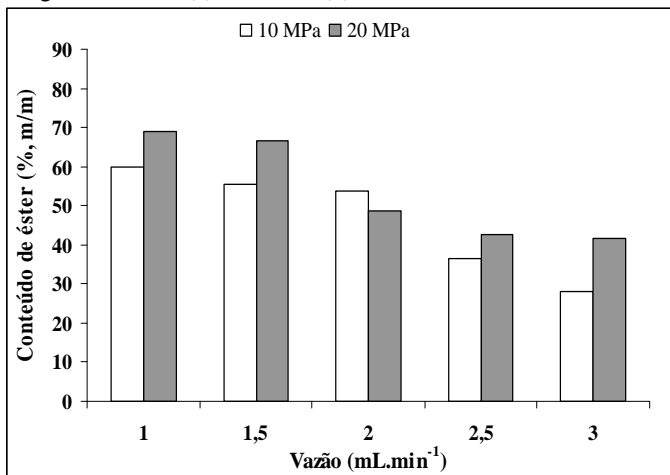


(a) 300 °C

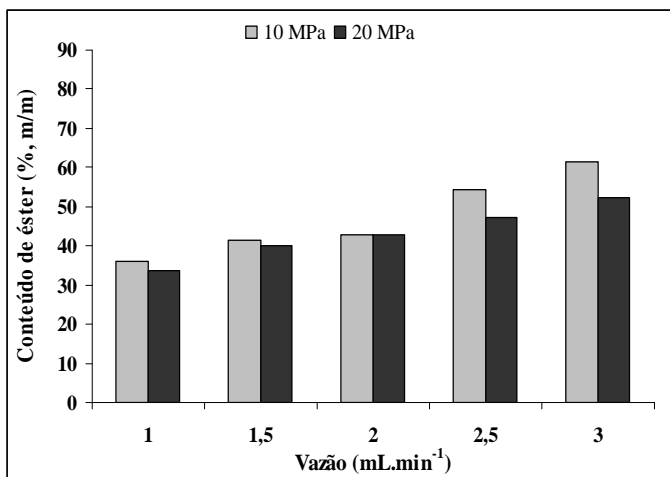


(b) 350 °C

Figura 4.30 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

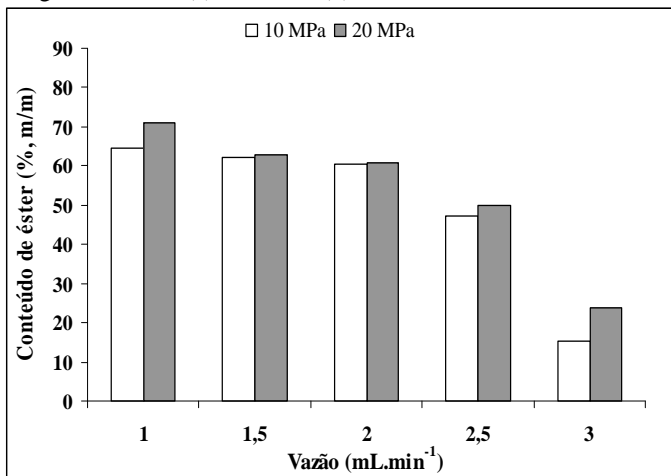


(a) 300 °C

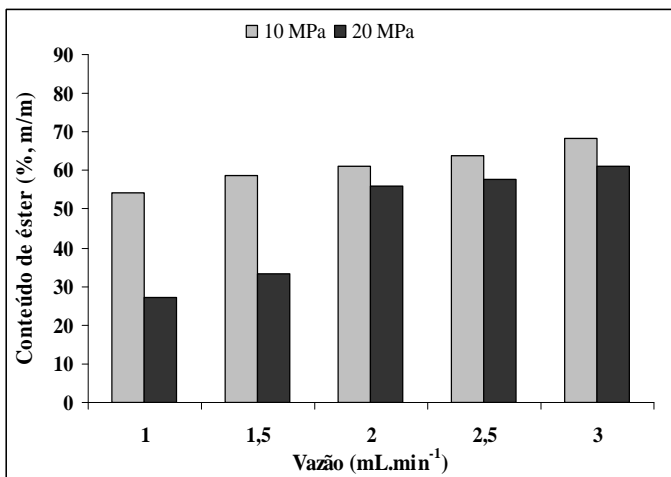


(b) 350 °C

Figura 4.31 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

Nas Figuras 4.28(a), 4.29(a), 4.30(a) e 4.31(a), temperatura de 300 °C, verifica-se o efeito positivo da pressão de 10 para 20 MPa, principalmente nas vazão de 1 e 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. Para as outras vazões

observa-se pouca diferença entre os conteúdos de ésteres. Nessa sequência de Figuras verifica-se conteúdos de ésteres máximos de 49,9, 64,7, 69,1 e 70,9 % na vazão de  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e pressão de 20 MPa, respectivamente. Para pressão de 10 MPa verifica-se conteúdos de 37,5, 52,4, 60 e 64,7 % na mesma vazão e sequência de Figuras. A partir destes valores verifica-se o efeito positivo da pressão nas reações com temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  em relação ao conteúdo de ésteres.

Com a elevação da pressão ocorre mudanças nas propriedades do álcool em estado supercrítico, como aumento da densidade, produto iônico e poder de solubilização, aumentando a colisão entre as moléculas, a velocidade de reação e, conseqüentemente, o conteúdo de ésteres.

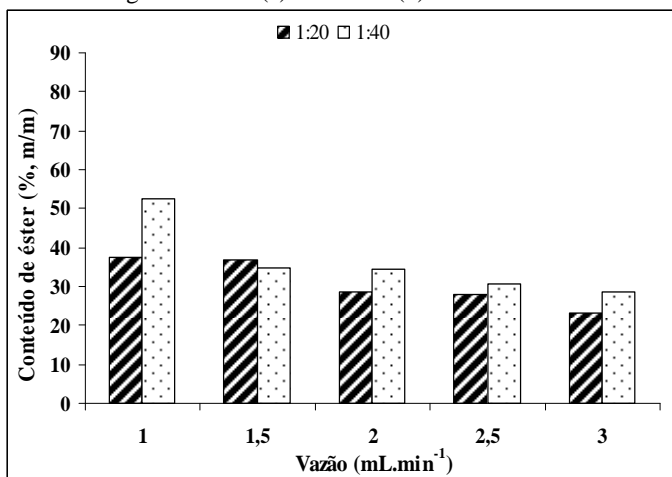
Observa-se um efeito negativo da variação da pressão de 10 para 20 MPa nas Figuras 4.28(b), 4.29(b), 4.30(b) e 4.31(b), temperatura de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , principalmente nas vazões de 2,5 e  $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nas vazões menores (maior tempo de exposição) existe um favorecimento da degradação dos ácidos graxos e ésteres e, como constatado, houve uma pequena diferença entre os conteúdos de ésteres em decorrência da variação de pressão, com exceção da Figura 4.31(b).

Silva et al. (2010) determinaram o valor de decomposição na transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico. A reação foi conduzida na razão molar de 1:20 com variação da pressão em 10, 15 e 20 MPa e a temperatura em 300 e  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Verificaram que na temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  obtiveram decomposição de 0,5 % (m/m) a 10 MPa e 1,04 % a 20 MPa, num tempo de residência de 45 minutos. Para temperatura de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as decomposições foram de 3,9 e 4,8 % (m/m) para a pressão de 10 e 20 MPa com tempo de residência de 45 minutos, respectivamente.

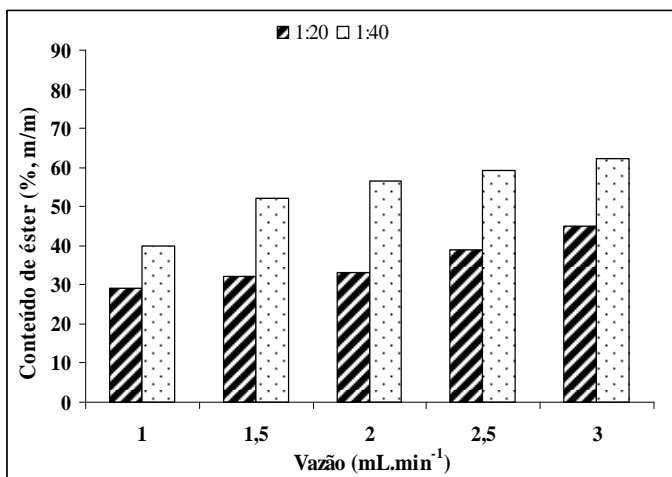
#### 4.2.3.3 Efeito da razão molar

As Figuras 4.32 a 4.35 apresentam a influência da razão molar óleo/etanol na transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico, fixando a temperatura, pressão e teor de água adicionada.

Figura 4.32 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



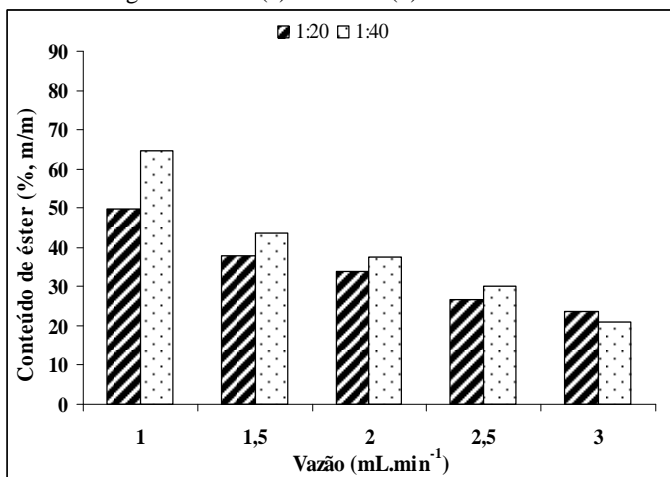
(a) 300 °C



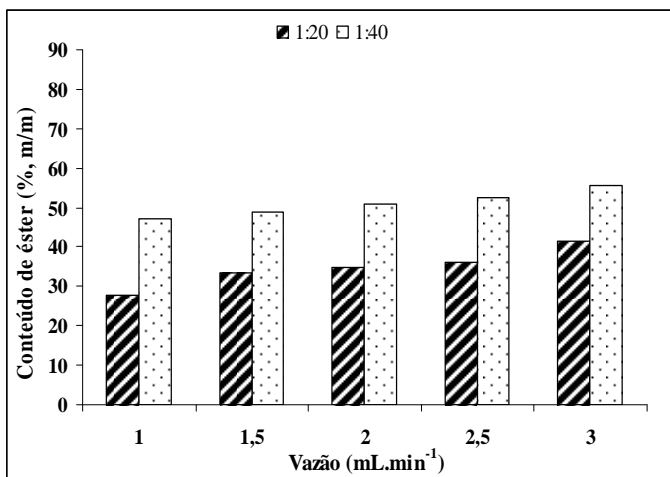
(b) 350 °C



Figura 4.33 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

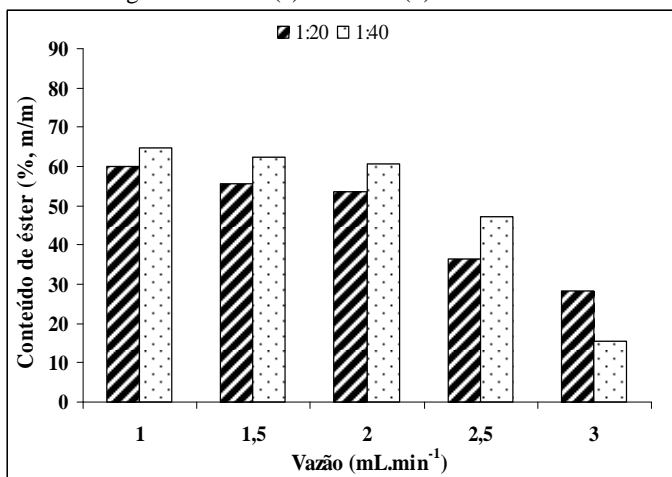


(a) 300 °C

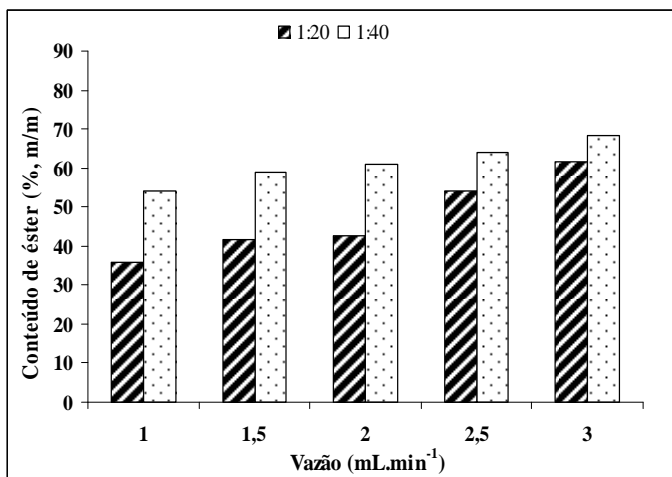


(b) 350 °C

Figura 4.34 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

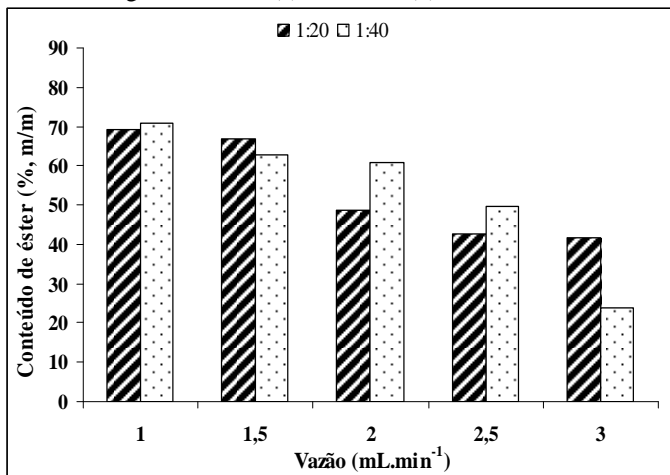


(a) 300 °C

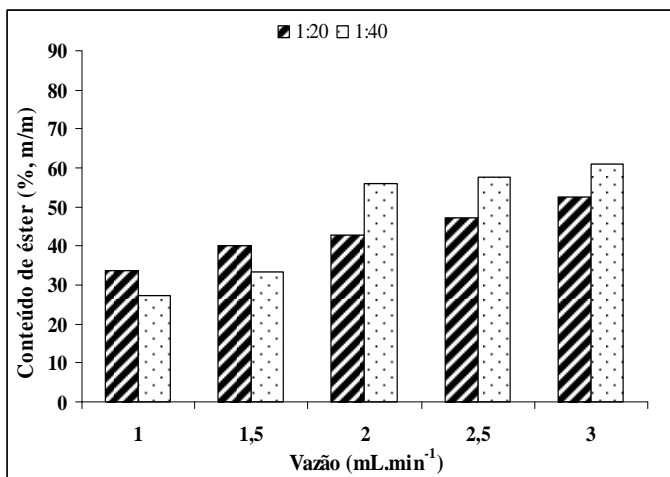


(b) 350 °C

Figura 4.35 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

A partir das Figuras 4.32 a 4.35 verifica-se que a variação da razão molar óleo/etanol de 1:20 para 1:40 apresenta um efeito positivo

no conteúdo de ésteres na transesterificação, principalmente na temperatura de 350 °C.

A razão molar de óleo para álcool é uma das variáveis que afetam o conteúdo de ésteres na transesterificação em condições supercríticas, devido ao fato que o aumento na razão molar permitiu um maior contato entre os substratos e conseqüentemente favorecendo a reação de conversão, além de aumentar o poder de solubilização do álcool no óleo. Quando no sistema reacional existe um excesso de álcool em relação ao óleo ocorre o deslocamento da reação no sentido dos produtos, os ésteres.

Nas Figuras 4.32(a), 4.33(a), 4.34(a) e 4.35(a) e vazão de 2 mL.min<sup>-1</sup> obteve-se conteúdo de 28,7, 33,9, 53,7 e 48,9 % para razão molar de 1:20, respectivamente. Para a razão molar óleo/etanol de 1:40 observa-se conteúdos de 34,3, 37,4, 60,6 e 60,8 % na mesma vazão e seqüência de Figuras, respectivamente.

Para as Figuras 4.32(b), 4.33(b), 4.34(b) e 4.35(b), com temperatura de 350 °C e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup> verifica-se conteúdo de ésteres de 45 para 62,1 %, de 41,5 para 55,6 %, de 61,6 para 68,2 % e de 52,4 para 61,1 % com a variação de 1:20 para 1:40, respectivamente. Em algumas reações essa variação se tornou negativa como nos casos das Figuras 4.33(a), 4.34(a) e 4.35(a) e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup> e 4.35(b) e vazões de 1 e 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. Os conteúdos de ésteres alcançados estão semelhantes a Silva et al. (2010 e 2007).

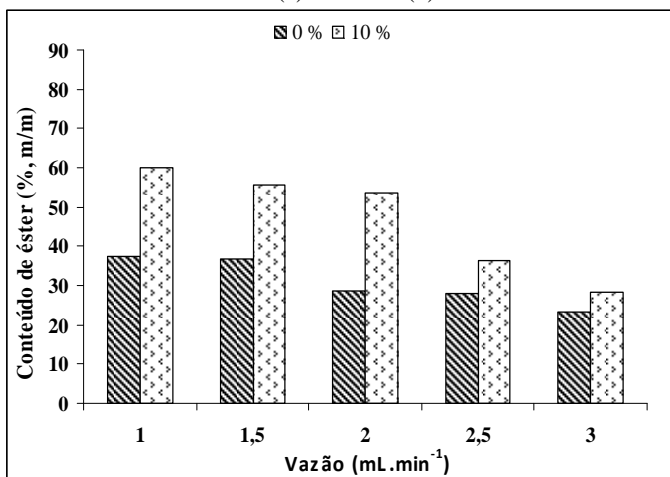
Silva et al. (2010) verificaram o efeito da variação da razão molar (de 1:10 para 1:40) na reação do óleo de soja em etanol supercrítico. Para temperatura de 300 °C e 20 MPa obtiveram conteúdos de ésteres de 40, 52 e 58 % para a razão molar de 1:10, 1:20 e 1:40 num tempo de residência de 45 minutos, respectivamente.

Silva et al. (2007) relatam que a variação da razão molar de 1:10 até 1:40 acarretou numa diferença mais acentuada dos conteúdos de ésteres. Os autores descrevem que a razão molar 1:40 é adequado para conduzir a transesterificação em condições supercríticas, nessa razão molar obtiveram em torno de 80 % de conteúdo na temperatura de 350 °C e 15 minutos.

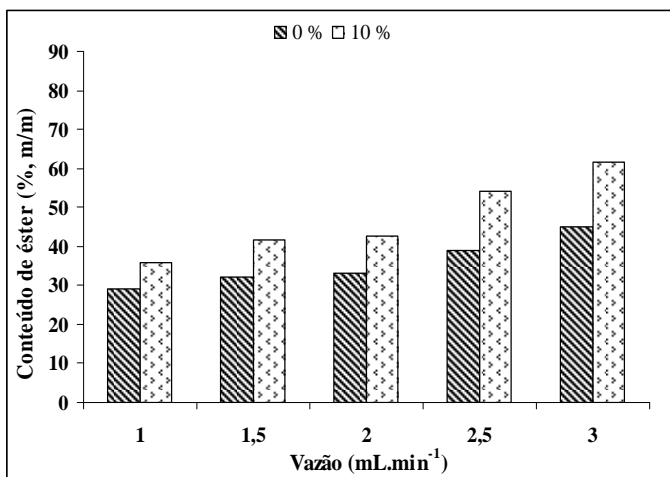
#### 4.2.3.4 Efeito do teor de água adicionada

O efeito do teor de água adicionada ao sistema reacional é apresentado nas Figuras 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39, fixando a temperatura, pressão e razão molar óleo/etanol.

Figura 4.36 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

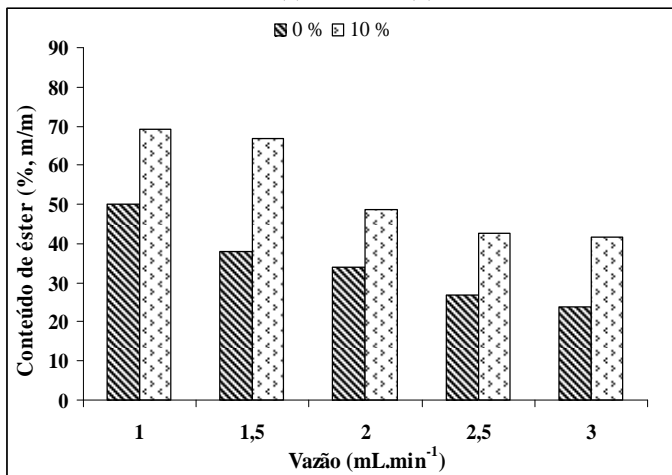


(a) 300 °C

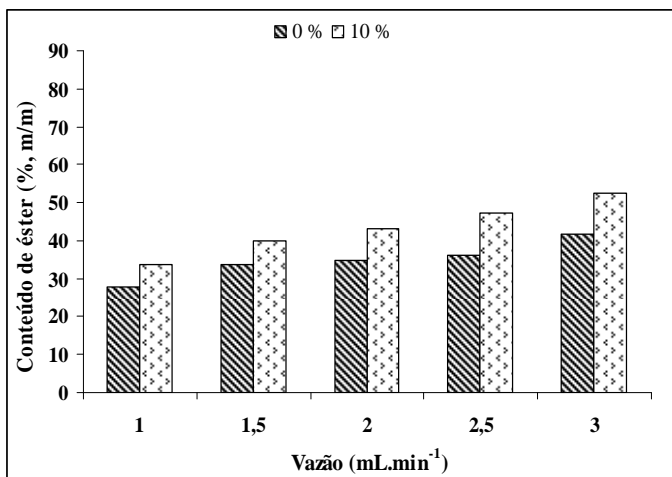


(b) 350 °C

Figura 4.37 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

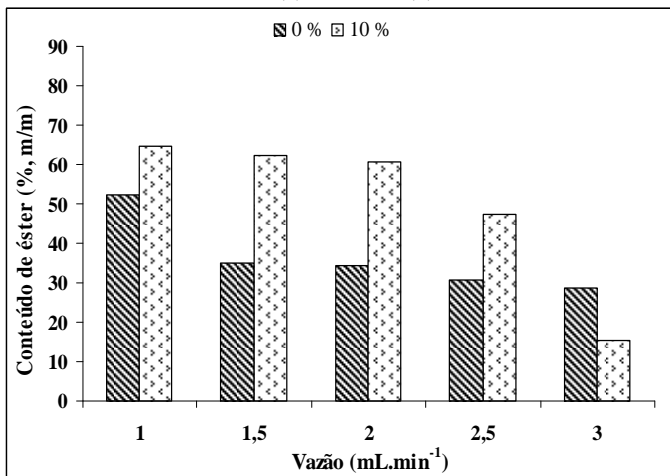


(a) 300 °C

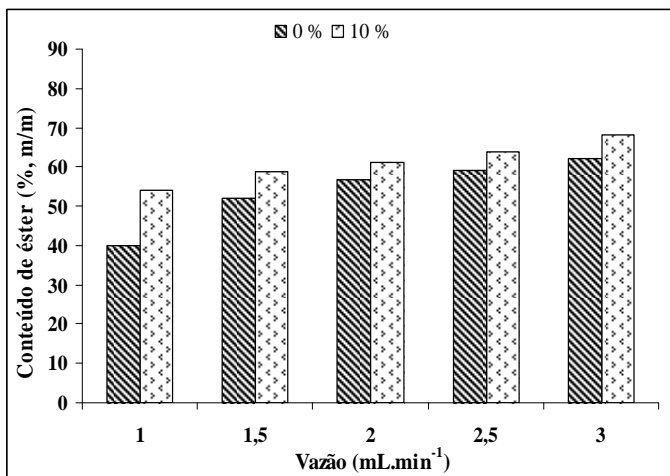


(b) 350 °C

Figura 4.38 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

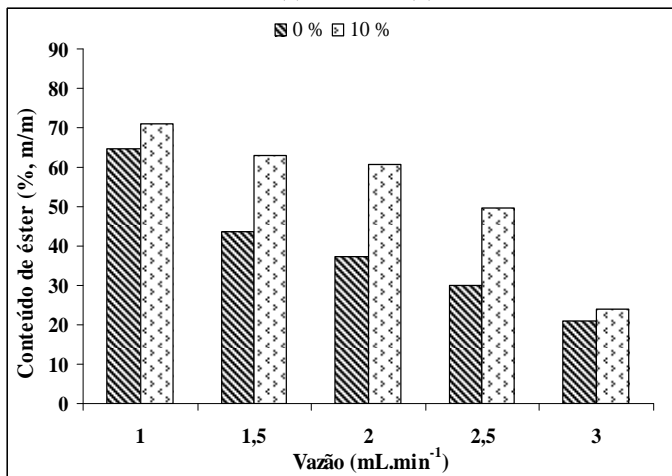


(a) 300 °C

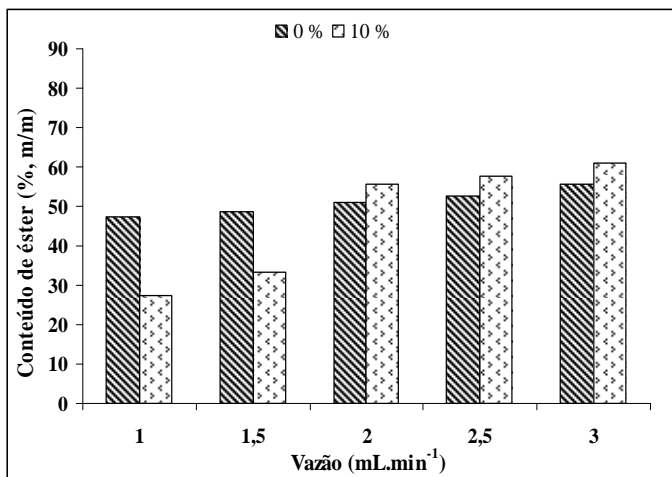


(b) 350 °C

Figura 4.39 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

Através das Figuras 4.36 a 4.39 observa-se um efeito positivo em relação ao valor de conteúdo de ésteres quando foi adicionado 10 % de água ao sistema reacional, com exceção dos experimentos da Figura



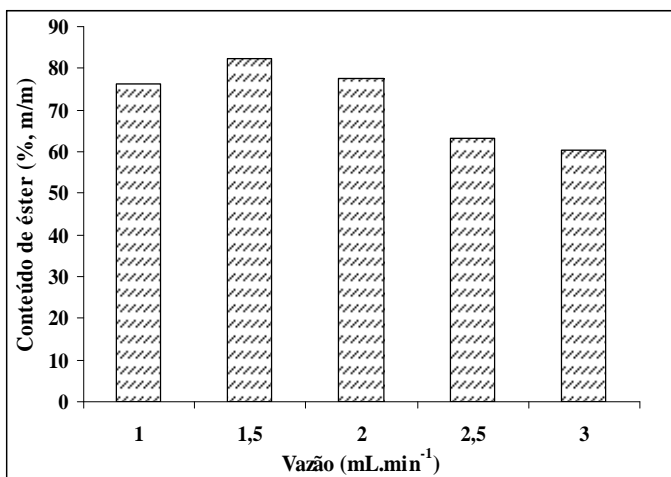
4.38(a) e vazão de  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e 4.39(b) e nas vazões de 1 e  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Quando a água está presente no meio reacional ocorrem mecanismos paralelos, que são: a transesterificação e hidrólise dos triacilglicerídeos seguida pela rápida esterificação dos ácidos graxos, favorecendo a reação de conversão de ésteres (aumentando o conteúdo de ésteres). A água, também, atua como um catalisador ácido em condições supercríticas e tem um efeito inibitório sobre a oxidação dos triacilglicerídeos, ésteres e ácidos graxos. Mas em temperaturas elevadas estes efeitos não são observados devido a predominância da reação de degradação, como na Figura 4.39(b) vazões de 1 e  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os resultados verificados estão de acordo com aqueles reportados por Vieitez et al. (2009 e 2010).

Vieitez et al. (2009) relatam que a adição de água acarreta um aumento significativo no conteúdo de ésteres nas temperaturas de 325, 300 e 275 °C e em todas as vazões estudadas. Para a temperatura de 300 °C verificaram conteúdos de ésteres em torno de 15, 45 e 58 % na adição de 0, 5 e 10 % e vazão de  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Vieitez et al. (2010) adicionaram 10 % de água na transesterificação do óleo de soja em metanol e etanol supercrítico. Na reação com temperatura de 350 °C e sem adição de água alcançaram conteúdos de ésteres em torno de 56, 64, 63, 53 e 49 % nas vazões de 0,8, 1, 1,5, 2 e  $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. E com 10 % de água adicionada verificaram conteúdos de ésteres em torno de 67, 75, 77, 71 e 70 % nas vazões de 0,8, 1, 1,5, 2 e  $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. De acordo com os autores a adição de água na reação apresentou um efeito favorável no conteúdo de ésteres. A água, também, reduziu a decomposição dos ácidos graxos, tanto na metanólise quanto etanólise. Os maiores valores de decomposição foram obtidos na temperatura de 350 °C e principalmente em vazões de 0,8 e  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para a vazão de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , verificaram decomposição de 36 e 27 % para a reação com e sem água, respectivamente.

Na Figura 4.40 observa-se os resultados da transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico em temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar óleo/etanol de 1:30 e teor de água de 5 %. Para tal condição experimental obteve-se 76,4, 82,2, 77,4, 63,1 e 60,3 % de conteúdo de ésteres nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Nessa condição obteve-se eficiência de conversão de 82,9, 89,2, 84, 68,5 e 65,5 % nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Nas reações anteriores com etanol supercrítico, verificou-se conteúdos de ésteres máximos em torno de 70 %, como por exemplo na condição a 300 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40, teor de água de 10 % e vazão de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  que obteve conteúdo de 70,9 %. Na

Figura 4.40 verifica-se conteúdo de ésteres superiores nas vazões de 1 a 2 mL.min<sup>-1</sup> em relação aos outras condições reacionais.

Figura 4.40 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico na temperatura de 325 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água adicionada de 5 %.

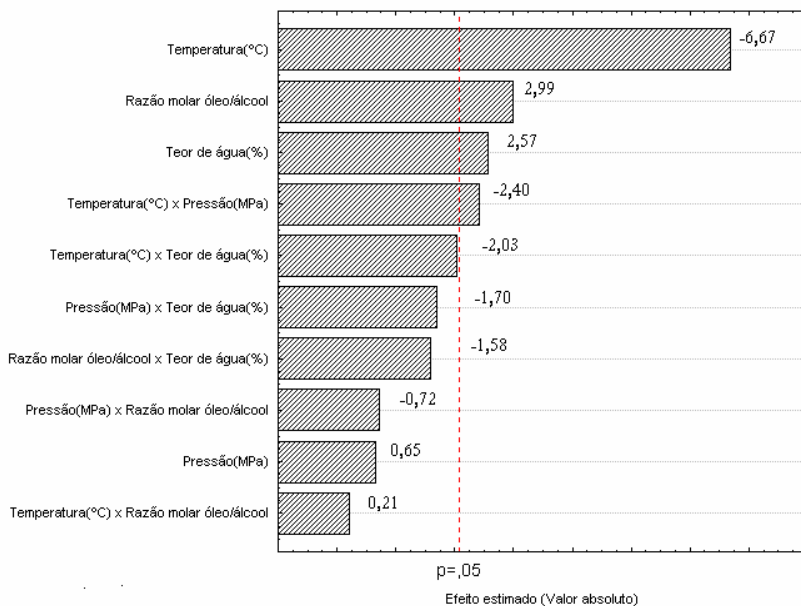


#### 4.2.3.5 Análise estatística

O maior conteúdo de ésteres da transesterificação do óleo de fritura em etanol supercrítico foi obtido na vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Nessa vazão foi realizado a análise estatística dos dados (Figura 4.41 a 4.43), usando o método ANOVA, com o auxílio do software STATISTICA 8.0.

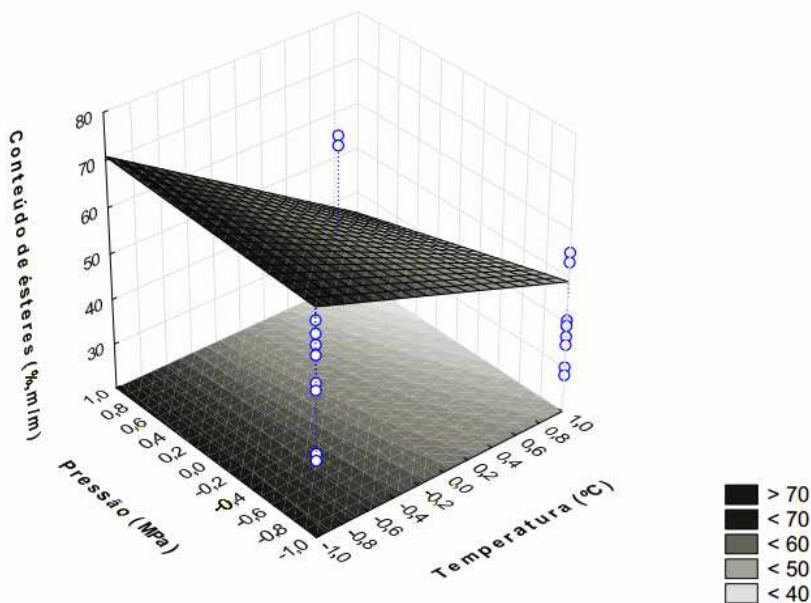
Na Figura 4.41 observa-se o gráfico de Pareto para estimativa de efeitos das variáveis. Observa-se que a temperatura ( $p=0,000001$ ), razão molar óleo/álcool ( $p=0,006533$ ) e teor de água ( $p=0,016854$ ) tiveram efeito significativo em relação ao conteúdo de ésteres. A interação temperatura e pressão ( $p=0,024428$ ) também teve efeito significativo. O parâmetro pressão ( $p=0,519102$ ) não teve efeito significativo com 95 % de confiança sobre o conteúdo de ésteres.

Figura 4.41 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.



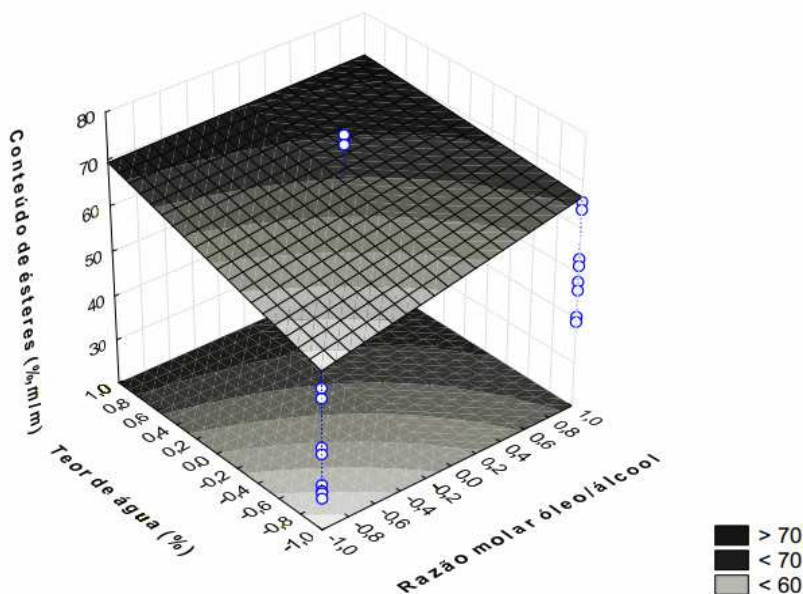
Na Figura 4.42 verifica-se o gráfico de superfície de resposta que representa o comportamento do conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado a razão molar óleo/álcool e teor de água no níveis +1. A temperatura tem efeito negativo em relação ao conteúdo de ésteres, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre um redução do conteúdo de ésteres.

Figura 4.42 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar e teor de água nos níveis +1.



Através da Figura 4.43, gráfico de superfície de resposta, verifica-se o comportamento do conteúdo de ésteres em função da razão molar óleo/álcool e do teor de água, sendo fixado a temperatura no nível -1 e a pressão no nível +1. Observa-se que a variação da razão molar óleo/álcool de 1:20 para 1:40 e o aumento do teor de água de 0 para 10 % na reação acarretou num aumento no conteúdo de ésteres, efeito positivo.

Figura 4.43 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura no nível -1 e pressão no nível +1.



#### 4.2.4 Comparação entre a transesterificação em metanol e etanol supercrítico do óleo de fritura

As Figuras 4.44 a 4.47 apresenta uma compilação referente aos conteúdos de ésteres (% m/m) em função da temperatura, pressão e álcool utilizado (metanol e etanol) na transesterificação do óleo de fritura em condições supercríticas, fixados os parâmetros razão molar óleo:álcool e teor de água adicionada.

Figura 4.44 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:20 e teor de 0 % de água adicionada.

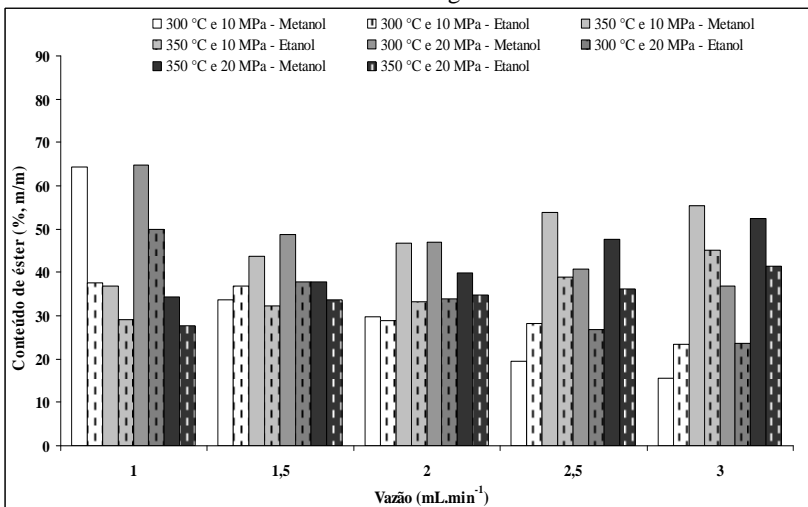


Figura 4.45 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:40 e teor de 0 % de água adicionada.

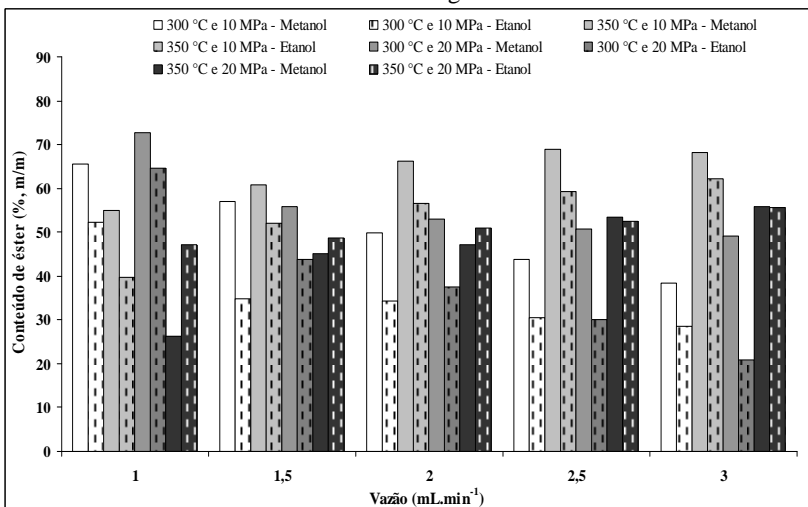


Figura 4.46 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:20 e teor de 10 % de água adicionada.

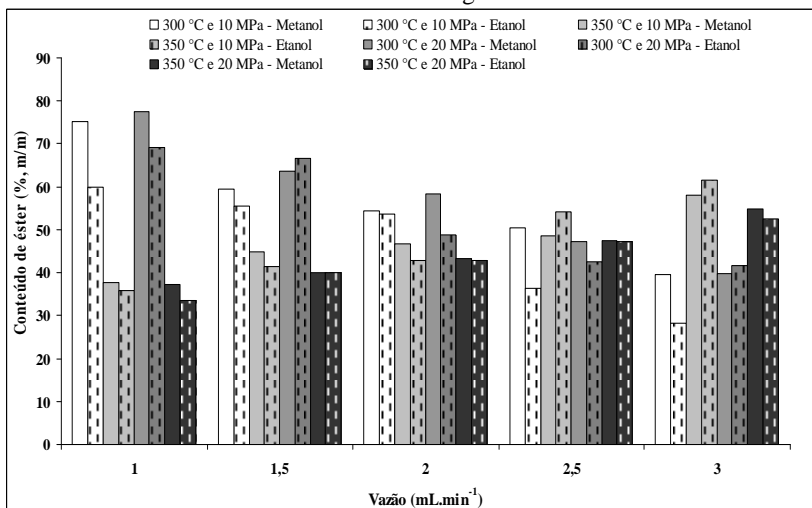


Figura 4.47 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:40 e teor de 10 % de água adicionada.

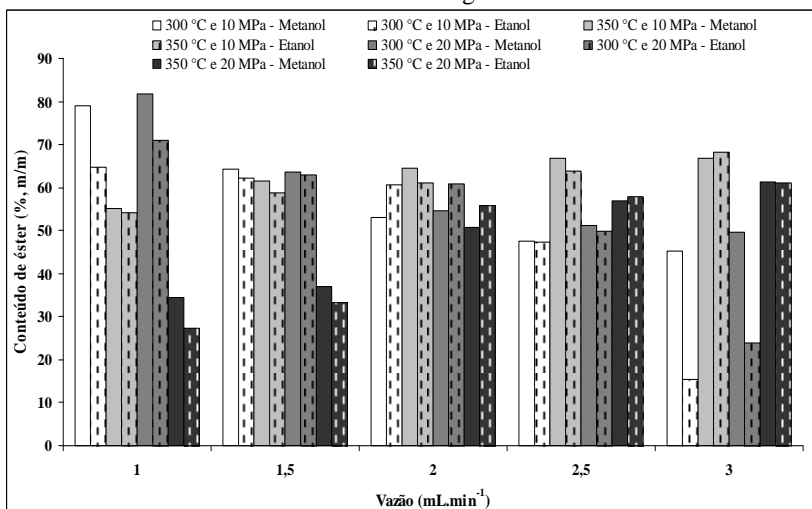
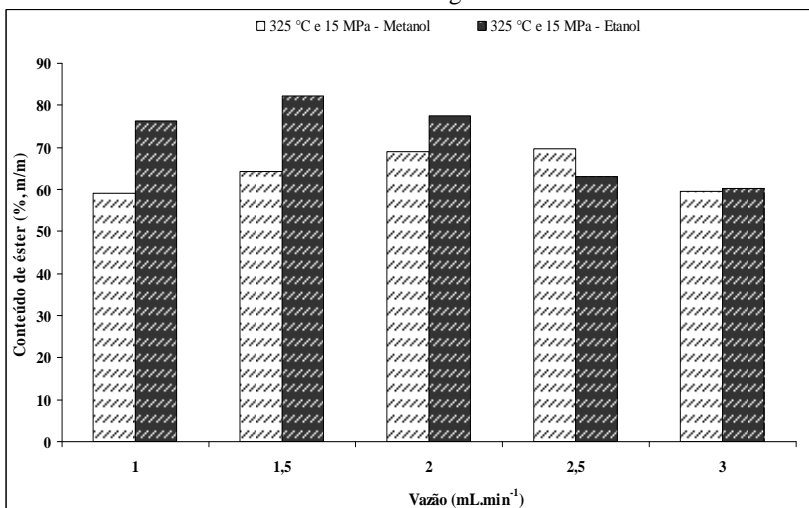


Figura 4.48 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de fritura com razão molar óleo/álcool de 1:30 e teor de 5 % de água adicionada.



Nas Figuras 4.44 a 4.47 verifica-se que os conteúdos de ésteres são maiores nas reações com metanol quando comparados com o etanol. Os resultados sugerem que o metanol em condições supercríticas atuou de maneira mais eficiente que o etanol tanto na presença de 10 % de água e na sua ausência. Esses resultados estão de acordo com os reportados por Warabi et al. (2004) e Vieitez et al. (2010).

Warabi et al. (2004) observaram a reatividade de vários tipos de álcoois na reação de transesterificação do óleo de colza em condições supercríticas; os parâmetros fixados foram a temperatura em 300 °C e a razão molar em 1:42. O conteúdo máximo de ésteres (100 %) foi obtido com 15 minutos de reação com o metanol, já para o etanol e 1-propanol necessitou-se 45 minutos para alcançar esse conteúdo de ésteres. Em condições semelhantes, o 1-butanol e 1-octanol apresentaram conteúdos de ésteres de 85 e 62 %, respectivamente. Tais autores concluíram que os álcoois de cadeia mais curta conduziram a maiores conteúdos de ésteres em tempos menores de reação e que o álcool em condições supercríticas atua como uma espécie de catalisador ácido que melhora a velocidade da reação.

Vieitez et al. (2010) compararam a transesterificação do óleo de soja com metanol supercrítico em relação ao etanol supercrítico e



verificaram que, comparativamente ao etanol, o metanol levou a maiores conteúdos de ésteres nas mesmas temperaturas e vazões.

Na Figura 4.48 verifica-se, no entanto, um comportamento oposto: na temperatura de 325 °C, 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5%, os conteúdos de ésteres são maiores na etanólise que na metanólise. Na etanólise do óleo de fritura, o conteúdo máximo de ésteres (82,2 %) foi obtido nessa condição à 325 °C, tendo sido a condição ótima para produção de ésteres etílicos. Para a metanólise obteve-se no máximo 69,7 % de conteúdo de ésteres e na reação com temperatura de 300 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40, 10 % de água e 1 mL.min<sup>-1</sup> verificou-se 81,8 % de conteúdo, essa última condição foi considerada a condição ótima.

Através destes conteúdos máximos de ésteres alcançados na metanólise (81,8 %) e etanólise (82,2 %), com uma eficiência de conversão de 88,8 % para o metanol e 89,2 % para o etanol, verifica-se que é possível alcançar conteúdo de ésteres bastante semelhantes tanto na etanólise quanto metanólise. Como o Brasil produziu vinte e oito milhões de metros cúbicos de etanol anidro e hidratado em 2010 (BRASIL, 2011), essa matéria prima pode ser melhor explorada na produção de biodiesel, embora até o momento, no Brasil, a rota metílica é a que vem sendo utilizada em larga escala. Ressalte-se que, além do etanol ser produzido no próprio país, ele é um produto agrícola, renovável e biologicamente menos ofensivo ao meio ambiente, configurando um biocombustível de origem 100 % renovável, o que não ocorre na rota metílica.

## 4.3 ÓLEO DE MACAÚBA

### 4.3.1 Caracterização do óleo de macaúba

#### 4.3.1.1 Caracterização físico-química do óleo de macaúba

O óleo de macaúba foi caracterizado através das análises de teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, densidade e índice de saponificação. A Tabela 4.5 apresenta as características físico-química do óleo de macaúba.

Tabela 4.5 - Características físico-química do óleo de macaúba.

<b>Características físico-química</b>	<b>Valores <math>\pm</math> desvio padrão</b>
Teor de água (%)	0,94 $\pm$ 0,16
Índice de acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	114,4 $\pm$ 0,4
Índice de peróxido (*)	4,40 $\pm$ 0,04
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> à 25 °C)	0,9273 $\pm$ 0,0007
Índice de saponificação (**)	204 $\pm$ 3

\* miliequivalente de peróxido.kg<sup>-1</sup>

\*\* mg KOH requeridos para saponificar 1 g de óleo

O teor de água obtido para o óleo de macaúba foi de 0,94 %, determinado através da titulação pelo método de Karl Fischer. Amaral (2007) verificou 0,88 % de teor de água no óleo da polpa de macaúba. Já o valor encontrado do índice de acidez no óleo de macaúba foi de 114,4 mg KOH.g<sup>-1</sup>, ou seja, o óleo possuía grande quantidade de ácidos graxos livres. Esse elevado valor de acidez no óleo inviabiliza o emprego da catálise básica clássica (homogênea) na transesterificação do óleo de macaúba. Rodrigues (2007) reporta valores na faixa de 10 - 91 mg KOH.g<sup>-1</sup> de índice de acidez para óleo de macaúba.

Através da determinação do índice de peróxido verifica-se o grau de oxidação do óleo ou gordura, ou seja, a análise é um indicador do estágio inicial da oxidação (MORETTO et al., 2002). Na determinação do índice de peróxido verificou-se o valor de 4,40 miliequivalente de peróxido por kg de óleo de macaúba. Rodrigues (2007) obteve de 16 a 18 miliequivalente de peróxido por kg de óleo da polpa da macaúba, sendo que o autor fazia a determinação logo após a extração do óleo. De acordo com o fornecedor do óleo, o produto passa por um período de até 6 meses de decantação após a prensagem. Então, no momento que realizou-se a análise de peróxido a oxidação do óleo não estava no estágio inicial, por isso, provavelmente, obteve-se um valor baixo para o índice de peróxido.

A densidade obtida para o óleo de macaúba foi de 0,9273 g.cm<sup>-3</sup> à 25 °C, enquanto que Rodrigues (2007) reporta o valor médio de 0,9185 a 0,9253 para densidade relativa (35 °C / 35 °C) do óleo de macaúba. O valor de densidade verificado também está próximo do valor de densidade do óleo de soja refinado, 0,914 - 0,922 g.cm<sup>-3</sup>, definido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Na análise de índice de saponificação verifica-se a quantidade relativa de ácidos graxos de baixa e alta massa molar. Quanto maior o índice de saponificação, menor é a massa molar dos ácidos graxos constituintes (CECHI, 1999). O índice de saponificação encontrado no

óleo de macaúba foi de 204 mg KOH requeridos para saponificar 1 g de óleo. O valor determinado ficou semelhante ao trabalho de Amaral (2007), que determinou 211 mg KOH requeridos para saponificar 1 g de óleo da polpa de macaúba.

#### 4.3.1.2 Caracterização do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba

Para o óleo de macaúba realizou-se a caracterização do perfil de ácidos graxos, apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba.

<b>Ácidos graxos (n° de carbono: n° de duplas ligações)</b>	<b>Conteúdo (% , m/m)</b>
Ácido láurico (12:0)	0,7
Ácido mirístico (14:0)	0,3
Ácido palmítico (16:0)	22,2
Ácido palmitoléico (16:1)	4,2
Ácido esteárico (18:0)	1,9
Ácido oléico (18:1)	57,95
Ácido linoléico (18:2)	9,65
Ácido linolênico (18:3)	0,55
<b>Total</b>	<b>97,45</b>

Através da determinação do perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba verifica-se que o ácido oléico (18:1) apresenta-se como majoritário, seguido do ácido palmítico (16:0), ácido linoléico (18:2), ácido palmitoléico (16:1) e demais componentes minoritários.

Como realizado para o óleo de fritura determinou-se a massa molar média do óleo de macaúba, 861,17 g.mol<sup>-1</sup>, condizente com o valor reportado por Andrade et al. (2006b), 866 g.mol<sup>-1</sup> para o óleo da polpa de macaúba. Tal valor propiciou o cálculo da massa de substratos (óleo e álcool) e de água adicionada nas reações de transesterificação.

#### 4.3.1.3 Identificação qualitativa das classes lipídicas do óleo de macaúba

Com o óleo de macaúba realizou-se a determinação qualitativa das classes lipídicas por cromatografia de camada delgada. O resultado pode ser observado na Figura 4.49. Na primeira coluna da Figura 4.49 apresentam-se os padrões para monoacilglicerídeo (MAG),

diacilglicerídeo (DAG), triacilglicerídeo (TAG), ácidos graxos livres (AGL), ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e ceras. A segunda coluna apresenta os resultados da presença ou ausência dessas classes lipídicas no óleo de macaúba. Para esse óleo verifica-se a presença de monoacilglicerídeo, diacilglicerídeo, triacilglicerídeo e ácidos graxos livres e a ausência de ésteres de ácidos graxos e ceras. Para o óleo de macaúba observa-se uma maior intensidade na mancha de ácidos graxos livres, que sugere uma maior quantidade desses compostos, coerente com o valor elevado de acidez encontrado no óleo.

Figura 4.49 - Identificação das classes lipídicas do óleo de macaúba por cromatografia de camada delgada: (a) padrão e (b) óleo de macaúba.



#### 4.3.1.4 Determinação dos compostos polares e não polares no óleo de macaúba

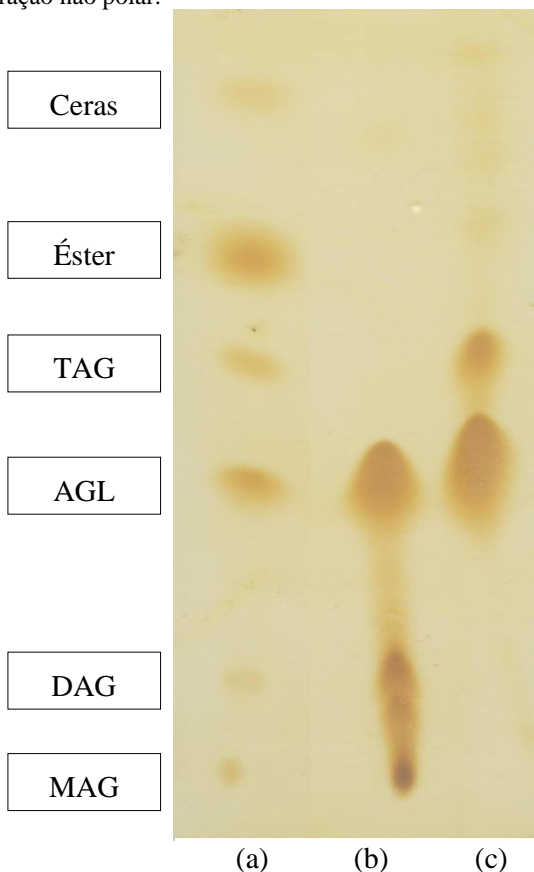
O óleo foi separado em frações polar e não polar visando determinar porcentagem destas através da cromatografia em coluna. A partir dos compostos polares que incluem os ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, é possível mensurar a degradação do óleo. Os resultados obtidos na determinação dos compostos polares e não polares estão apresentados na Tabela 4.7. Verifica-se um resíduo de 11,6 %, valor considerado elevado. Na realização da análise verificou-se um pigmento amarelo, que ficou retido na coluna após eluição dos solventes para separar as frações polares e não polares. Esse fato ocasionou um valor residual elevado.

Tabela 4.7 - Compostos polares e não polares do óleo de macaúba.

<b>Óleo de macaúba</b>	<b>Valores</b>
Massa total (g)	1,0258
Massa dos compostos polares (g)	0,5314
Massa dos compostos não polares (g)	0,3752
Compostos polares (%)	51,8
Compostos não polares (%)	36,6
Resíduo (%)	11,6
<b>Total (%)</b>	<b>100,0</b>

Nas frações polares e não polares realizou-se a análise por cromatografia em camada delgada das classes lipídicas presentes (Figura 4.50). Na Figura observa-se, que na fração não polar, há a presença de triacilgliceróis e ácidos graxos livres. Essa fração deveria conter somente os triacilgliceróis, mas os ácidos graxos livres foram arrastados juntamente. Esse fato ocorreu provavelmente devido à grande concentração destes compostos no óleo de macaúba. Desta forma, a separação dos compostos polares e não polares foi ineficiente para o óleo de macaúba, mas com a realização de estudos mais aprofundados empregando diferentes solventes pode-se aprimorar essa técnica.

Figura 4.50 - Identificação por cromatografia de camada delgada das classes lipídicas da fração polar e não polar do óleo de macaúba: (a) padrão, (b) fração polar e (c) fração não polar.



#### 4.3.1.5 Determinação quantitativa dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos do óleo de macaúba

Também realizou-se a quantificação dos monoacilglicerídeos (MAG), diacilglicerídeos (DAG) e triacilglicerídeos (TAG) do óleo de macaúba por cromatografia gasosa, com resultados apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Quantificação dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos do óleo de macaúba.

<b>Composto</b>	<b>Valores (% m/m)</b>
MAG	3,4
DAG	14,9
TAG	7,4
<b>Total</b>	<b>25,7</b>

Os ácidos graxos livres que estão em alta concentração, como verificado através do índice de acidez, não podem ser expressos devido as suas elevadas concentrações, sendo um impedimento da técnica.

#### 4.3.1.6 Determinação de polímeros de triacilgliceróis do óleo de macaúba

O teor de polímeros foi de 6,1 %, valor indicativo da formação de polímeros durante a produção (extração do óleo) e o armazenamento do óleo na Unidade Beneficiadora de Coco de Macaúba. No Apêndice B verifica-se o cromatograma da determinação de polímeros.

#### 4.3.1.7 Determinação da convertibilidade do óleo de macaúba

Como descrito anteriormente, o óleo pode sofrer várias alterações onde ocorre a formação de polímeros, dímeros, triacilgliceróis oxidado, etc. (RUIZ-MÉNDEZ et al., 2008). Esses compostos formados não podem ser convertidos em ésteres, implicando em um decréscimo real do conteúdo de ésteres da reação. A partir do método de conversão quantitativa com  $\text{BF}_3$  verifica-se o valor máximo de conteúdo de ésteres no óleo, ou seja, o valor de convertibilidade máxima para o óleo, que no caso do óleo de macaúba foi de 80,1 %.

### **4.3.2 Transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico**

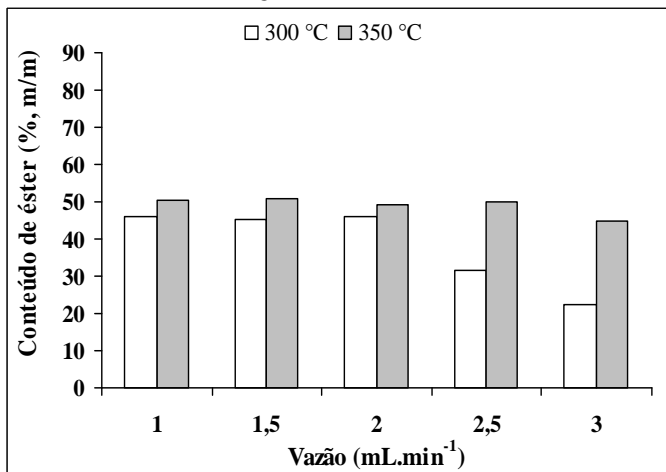
Na transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico avaliou-se o efeito da temperatura, pressão, razão molar óleo/metanol e teor de água adicionada. Para a temperatura a faixa de estudo foi de 300 a 375 °C, para a pressão de 10 a 20 MPa, razão molar de 1:20 a 1:40 e teor de água adicionada de 0 a 10 %.

#### **4.3.2.1 Efeito da temperatura**

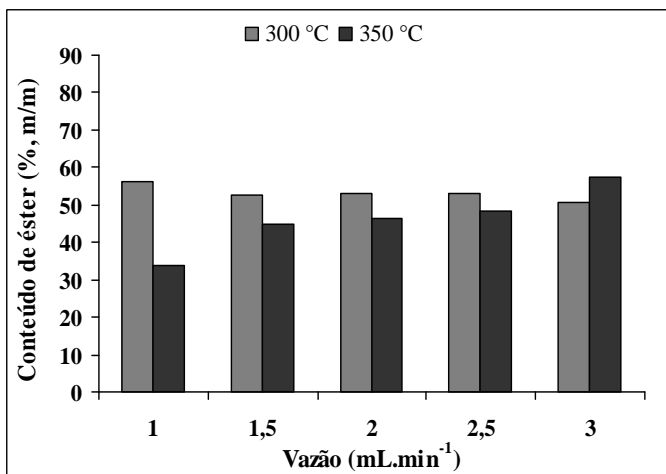
O efeito da temperatura e da vazão na transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico foi avaliado em relação ao conteúdo de ésteres, fixando os parâmetros pressão, razão molar óleo:álcool e teor de água, conforme apresentado nas Figuras 4.51 a 4.54.



Figura 4.51 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

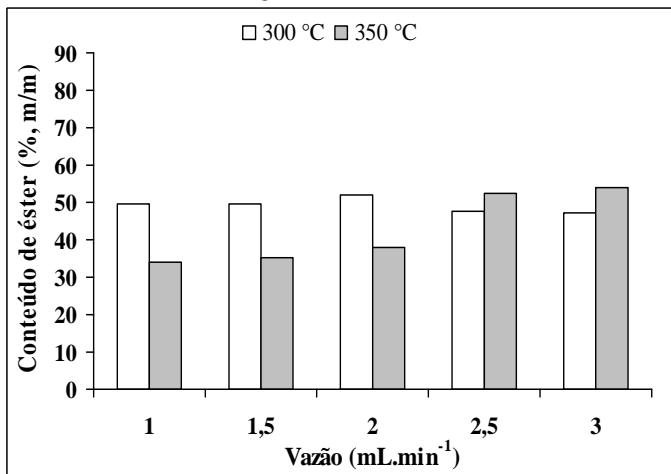


(a) 10 MPa

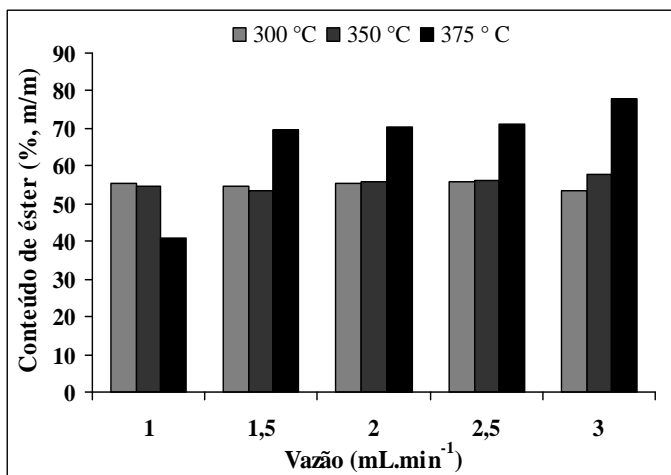


(b) 20 MPa

Figura 4.52 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

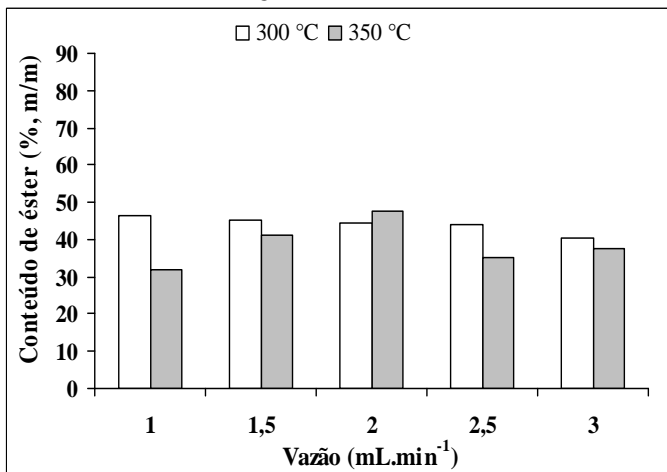


(a) 10MPa

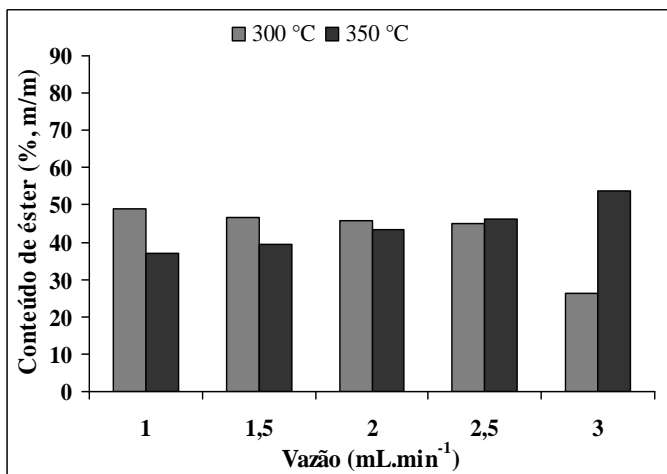


(b) 20 MPa

Figura 4.53 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

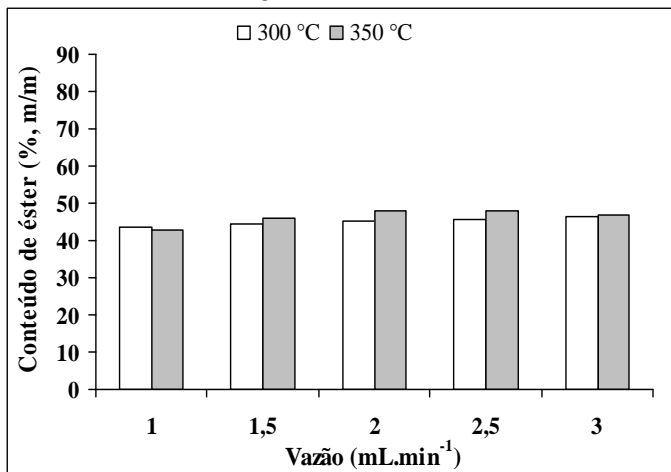


(a) 10 MPa

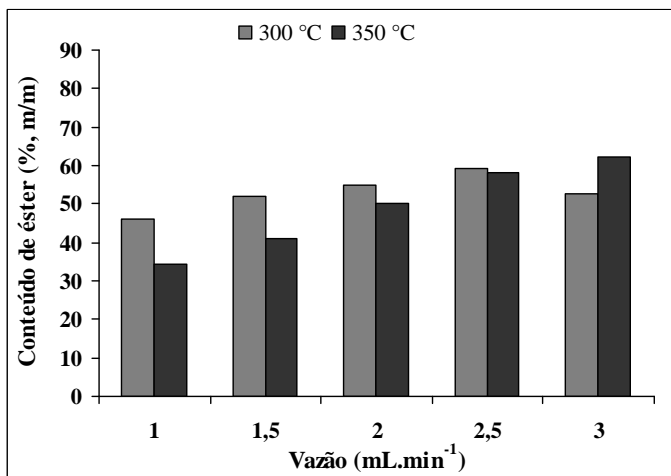


(b) 20 MPa

Figura 4.54 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.



(a) 10 MPa



(b) 20 MPa

Para as reações com temperatura de 350 °C e 20 MPa e 375 °C observa-se um aumento do conteúdo de ésteres com o aumento da vazão

de 1 para 3 mL.min<sup>-1</sup>. Provavelmente em vazões menores ocorre a degradação dos ácidos graxos.

Na temperatura de 300 °C e 350 °C e 10 MPa verifica-se conteúdos de ésteres constante, pequenos aumentos ou redução com o aumento da vazão, ou seja, não verificou-se efeito da vazão.

Também pode-se observar pelas Figuras a influência da temperatura na reação e verifica-se que a reação com temperatura de 375 °C (Figura 4.52(b)) propicia o maior conteúdo de ésteres, 77,8 %, entre todas as reações. Quando se compara os maiores conteúdos de ésteres nas reações verifica-se que o aumento da temperatura de 300 para 350 °C teve um efeito positivo. Na Figura 4.54(a) e 2 mL.min<sup>-1</sup> obteve-se conteúdo de ésteres de 45,1 e 48,1 % nas temperaturas de 300 e 350 °C, respectivamente. Para a Figura 4.54(b) observa-se conteúdo de ésteres de 59,2 % para temperatura de 300 °C e 2,5 mL.min<sup>-1</sup> e 62,1 % para temperatura de 350 °C e 3 mL.min<sup>-1</sup>.

Através dos resultados verifica-se que este aumento do conteúdo de éster com o aumento da temperatura foi devido ao aumento da velocidade de reação. Mas temperaturas drásticas como 350 e 375 °C e vazões de alimentação baixas (como 1 e 1,5 mL.min<sup>-1</sup>) acarretam a degradação dos compostos.

O conteúdo máximo ésteres foi de 77,8 %, obtido na reação com temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:40, teor de água de 0 % e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup>, com uma eficiência de conversão de 97,1 %. A literatura não apresenta trabalhos com óleo de macaúba e álcoois em condições supercríticas, então, não se conseguiu comparar os conteúdos de ésteres obtidos em temperaturas elevadas como 375 °C. Mas existem outros trabalhos que descrevem que temperaturas elevadas podem ser consideradas ótimas na produção de biodiesel

Kusdiana e Saka (2001) estudaram o efeito da temperatura, na faixa compreendida de 200 a 500 °C, na transesterificação do óleo de colza em metanol supercrítico, razão molar fixada em 1:42. Na temperatura de 200 e 230 °C obtiveram conteúdos de ésteres de 68 e 70 %, respectivamente, em 60 minutos de reação. Para a temperatura de 300 e 350 °C verificaram conteúdos de ésteres maiores, ao redor de 80 e 95 % em 4 minutos. Com o aumento da temperatura para 400 °C e 2 minutos verificaram conteúdos de ésteres de quase 100 %. Contudo, nessa temperatura observaram a partir do cromatograma, o aparecimento de picos diferentes em tempos de retenção de 3 a 4 minutos, indicando a ocorrência de degradação térmica dos compostos. De acordo com os autores, a temperatura ótima para a transesterificação do óleo de colza foi de 350 °C.

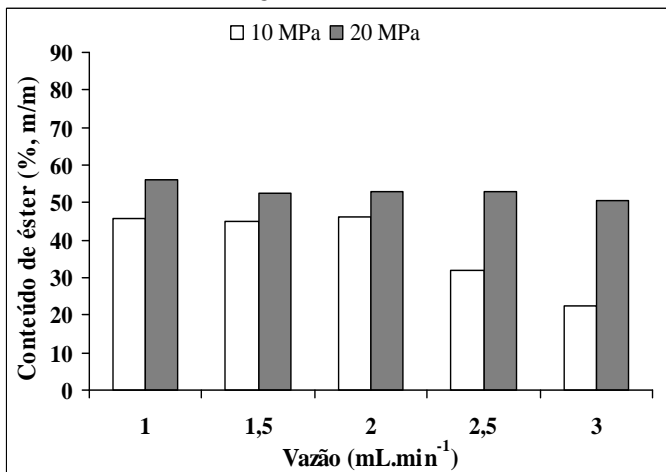
Tan et al. (2010c) determinaram a condição ótima para a transesterificação do óleo de palma em metanol supercrítico e obtiveram conteúdo de ésteres de 81,5 % na temperatura de 360 °C, tempo de 15 minutos e razão molar de 1:40.

Demirbas (2011) verificou a influencia da temperatura na transesterificação do óleo da madeira da *Spruce orientalis* com metanol em condições subcríticas (177 e 227 °C) e supercríticas (252, 277 e 302 °C), com razão molar óleo:álcool fixada em 1:41. Em condições subcríticas obtiveram conteúdos de ésteres em torno de 60 % nas duas temperaturas estudadas com 15 minutos de reação. Para condições supercríticas verificaram conteúdos de ésteres em torno de 90, 95 e 98 % nas temperaturas de 252, 277 e 302 °C em 15 minutos de reação, respectivamente.

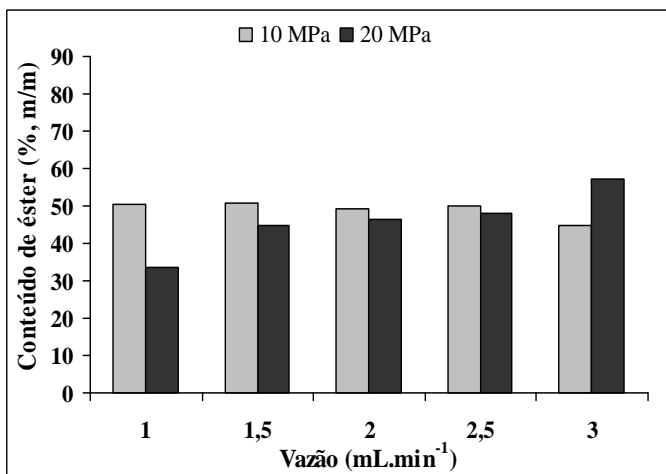
#### 4.3.2.2 Efeito da pressão

Nas Figuras 4.55 a 4.58 verifica-se o efeito da pressão na transesterificação do óleo de macaúba, fixando a temperatura, razão molar e teor de água, em pressões de 10 e 20 MPa.

Figura 4.55 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

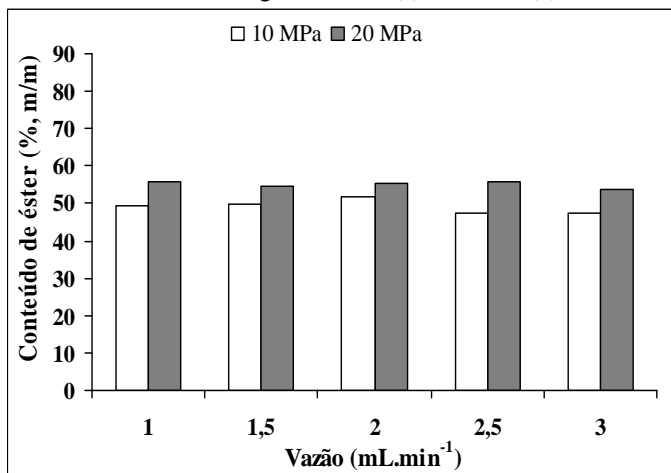


(a) 300 °C

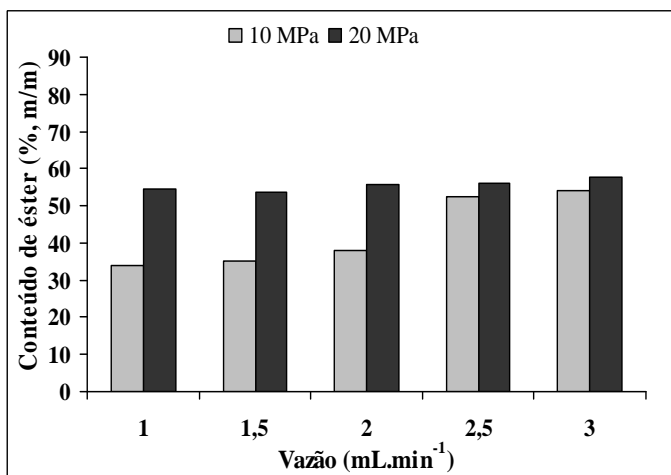


(b) 350 °C

Figura 4.56 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



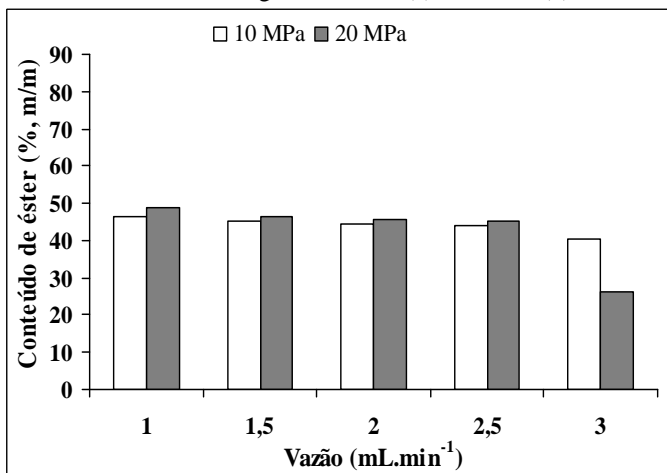
(a) 300 °C



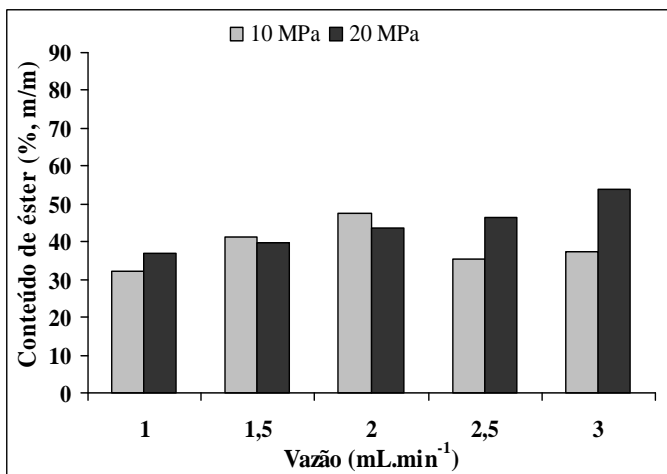
(b) 350 °C



Figura 4.57 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

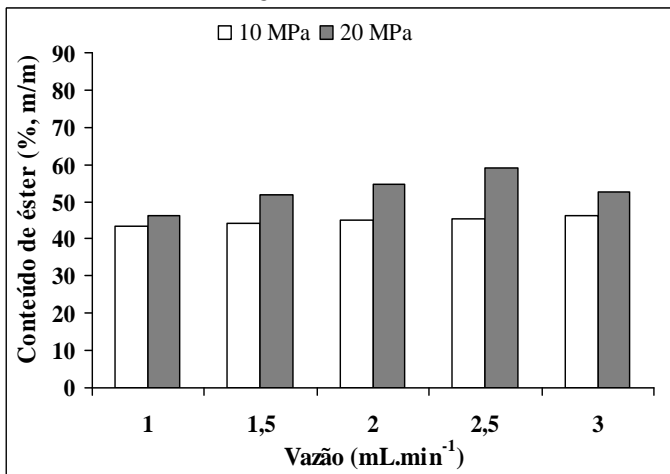


(a) 300 °C

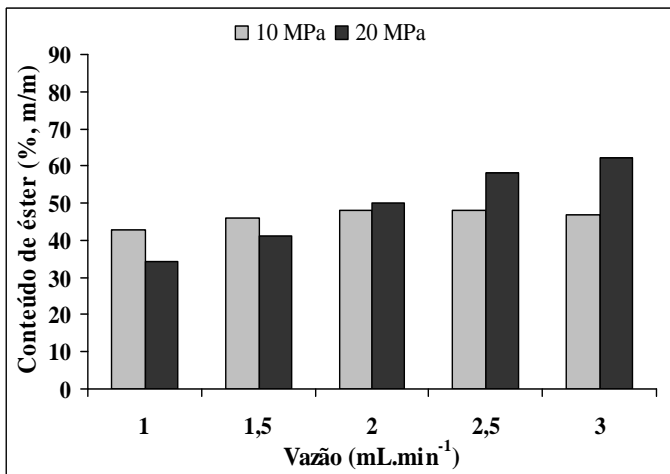


(b) 350 °C

Figura 4.58 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/metanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

Observa-se que os conteúdos máximos de ésteres ocorreram na pressão de 20 MPa, demonstrando um efeito positivo da variação da

pressão de 10 para 20 MPa. Existe algumas exceções como na temperatura de 350 °C e vazão de 1, 1,5 e 2 mL.min<sup>-1</sup>.

Este efeito positivo da pressão é devido as mudanças nas propriedades do álcool em condições supercríticas, acarretando num aumento da colisão entre as moléculas de álcool e óleo, aumento do poder de solubilização dos reagentes e da velocidade de reação, resultando no aumento do conteúdo de ésteres.

Na Figura 4.55(a) observa-se o efeito positivo da pressão, com conteúdos de ésteres ao redor de 50 % para a pressão de 20 MPa e um valor máximo de 45,9 para a pressão de 10 MPa. Na Figura 4.56(a), 4.57(a) e 4.58(a) e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> observam-se conteúdos de 49,6, 46,5 e 43,4 % para pressão de 10 MPa, com aumento da pressão para 20 MPa obtêm-se conteúdos de 55,6, 48,9 e 46,1 %, respectivamente. Nas Figuras 4.55(b), 4.56(b), 4.57(b) e 4.58(b), pressão de 10 MPa e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup> observam-se conteúdos de 44,8, 53,9, 37,4 e 47 %, respectivamente. Para pressão de 20 MPa, os conteúdos de ésteres foram de 57,2, 57,8, 53,8 e 62,1 % na mesma sequência das Figuras acima e vazão. O efeito positivo verificado neste trabalho também foi observado por He et al. (2007) e Silva et al. (2007).

Shin et al. (2012b) relatam que a pressão tem um efeito significativo na transesterificação supercrítica com metanol. Estes autores observaram que reações com banha de porco em pressão de 20 MPa levaram a um conteúdo de ésteres de 90 %, mas em pressões acima de 20 MPa e 15 minutos verificaram redução no conteúdo de ésteres. Song et al. (2008) realizaram a transesterificação do óleo de palma em metanol supercrítico e verificaram que não houve diferença no conteúdo de ésteres em pressões acima de 30 MPa, tendo sido a reação realizada na temperatura de 350 °C, razão molar de 1:60, e 40 minutos.

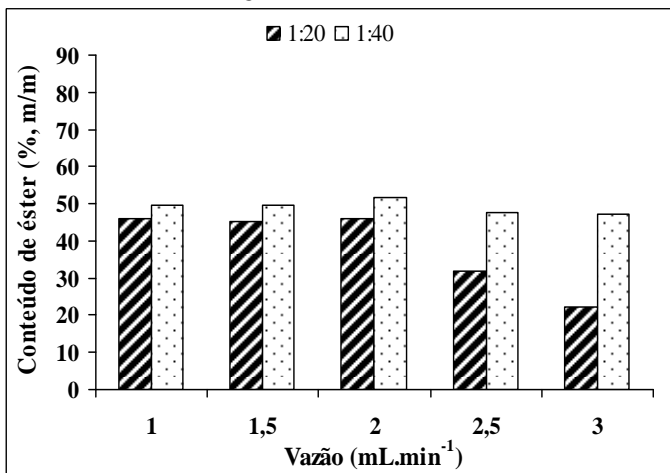
Já Bunyakiat et al. (2006) relatam que não observaram diferença significativa nos conteúdos de ésteres na transesterificação do óleo de coco em metanol supercrítico nas condições de 350 °C, razão molar de 1:24 e tempo de 440 segundos, sendo os conteúdos de ésteres de 65,82 e 67,64 % para pressão de 10 e 19 MPa, respectivamente.

#### 4.3.2.3 Efeito da razão molar

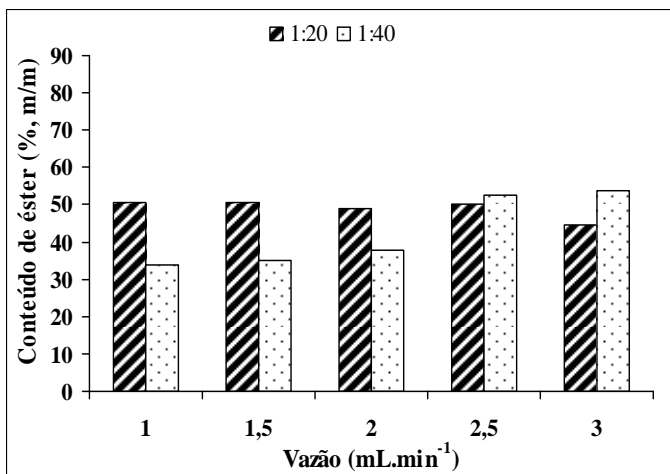
O efeito da razão molar óleo/metanol, 1:20 e 1:40, na metanólise do óleo de macaúba foi avaliada em relação ao conteúdo de ésteres. Os

resultados estão apresentados nas Figuras 4.59 a 4.62, com os parâmetros fixos de temperatura, pressão e teor de água.

Figura 4.59 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão em 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

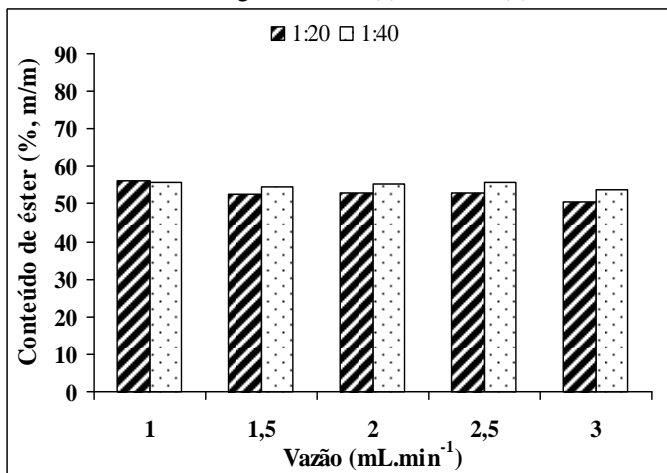


(a) 300 °C

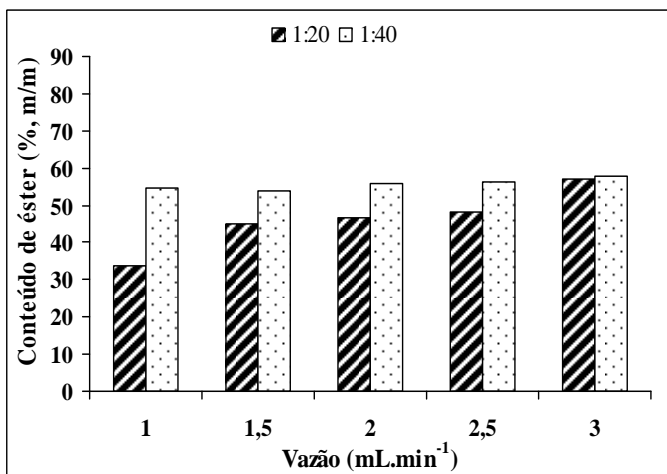


(b) 350 °C

Figura 4.60 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

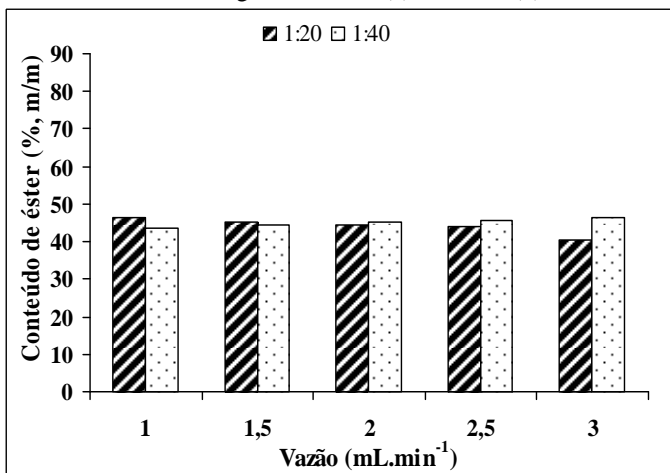


(a) 300 °C

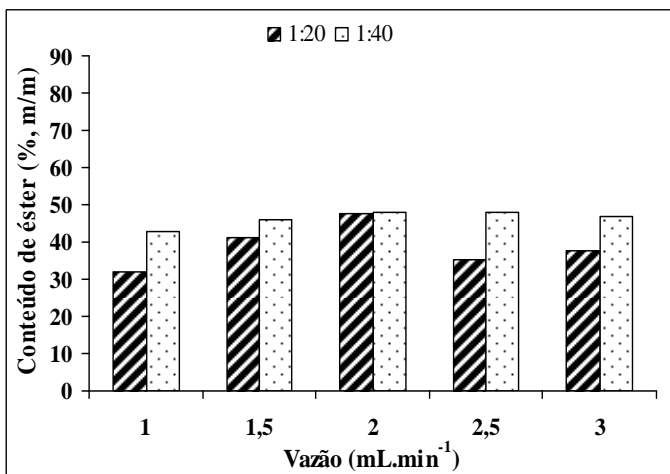


(b) 350 °C

Figura 4.61 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

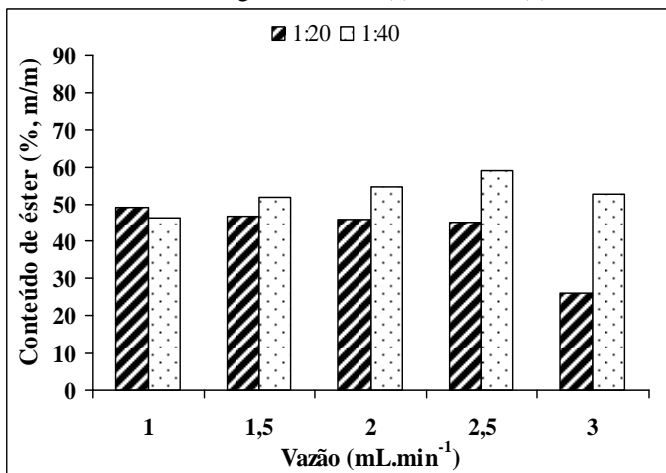


(a) 300 °C

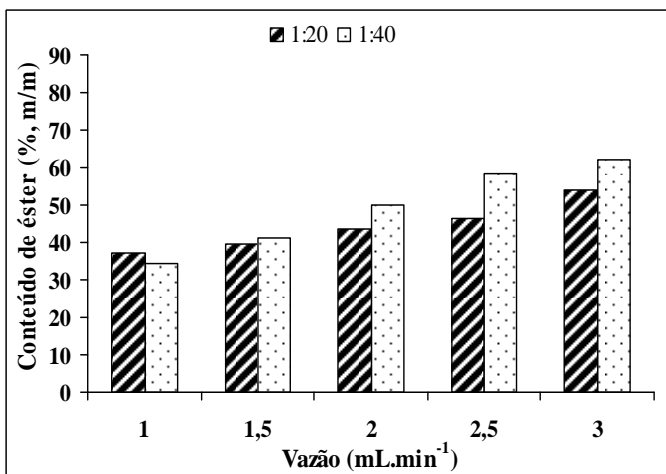


(b) 350 °C

Figura 4.62 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função da razão molar óleo/metanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

A variação da razão molar óleo:metanol de 1:20 para 1:40 teve um efeito positivo em relação ao conteúdo de ésteres, principalmente nas vazões de 2 a 3 mL.min<sup>-1</sup>, com algumas exceções como mostrado na

Figura 4.59(b) e vazões de 1, 1,5 e 2 mL.min<sup>-1</sup>, para os quais a diferença entre os conteúdos de ésteres foram significativas. Para a razão molar de 1:20, os conteúdos de ésteres ficaram em torno de 50 % em todas as vazões. Já na razão molar de 1:40 ocorreu um aumento no conteúdo de ésteres com o aumento da variação da vazão. Nas figuras 4.60(a) e 4.61(a) observa-se pouca diferença entre os conteúdos de ésteres na variação da razão molar de 1:20 para 1:40.

A razão molar de óleo para álcool é uma das variáveis que afetam o conteúdo de ésteres na transesterificação em condições supercríticas, devido ao fato que o aumento na razão molar permitiu um maior contato entre os substratos e conseqüentemente favorece a reação de conversão, além de aumentar o poder de solubilização do álcool no óleo. Quando no sistema reacional existe um excesso de álcool em relação ao óleo ocorre o deslocamento da reação no sentido dos produtos, os ésteres. Este fato está de acordo com Bunyakiat et al. (2006).

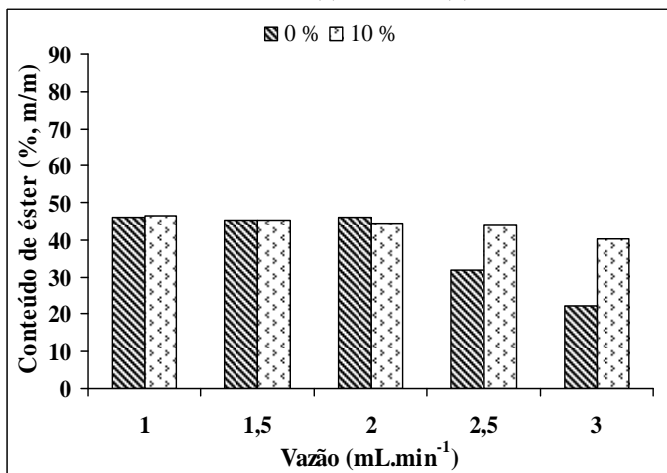
Na transesterificação do óleo de coco em metanol supercrítico e temperatura de 350 °C foi alcançado conteúdos de ésteres de 50, 52, 93 e 95 % para as razões molar de 1:6, 1:12, 1:24 e 1:42, respectivamente. No óleo palma em metanol supercrítico e na mesma temperatura, os conteúdos de ésteres foram de 48, 50, 85 e 96 % para as razões molar de 1:6, 1:12, 1:24 e 1:42, respectivamente (BUNYAKIAT et al., 2006). Varma e Madras (2007) realizaram a transesterificação do óleo de mamona em metanol supercrítico e obtiveram conteúdos de ésteres em torno de 68, 79 e 100 % para as razões molares de 1:10, 1:20 e 1:40, respectivamente, na reação com temperatura de 350 °C, 20 MPa e 40 minutos.

#### 4.3.2.4 Efeito do teor de água adicionada

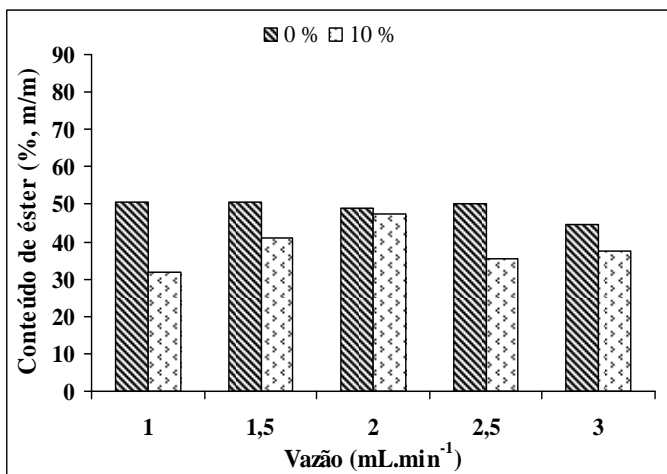
As Figuras 4.63 a 4.66 apresentam o efeito da adição de água sobre os conteúdos de ésteres na reação de transesterificação, fixando a temperatura, pressão e razão molar óleo/metanol.



Figura 4.63 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

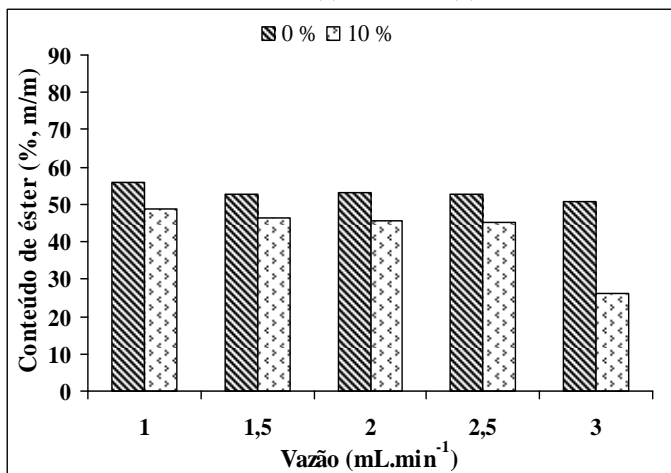


(a) 300 °C

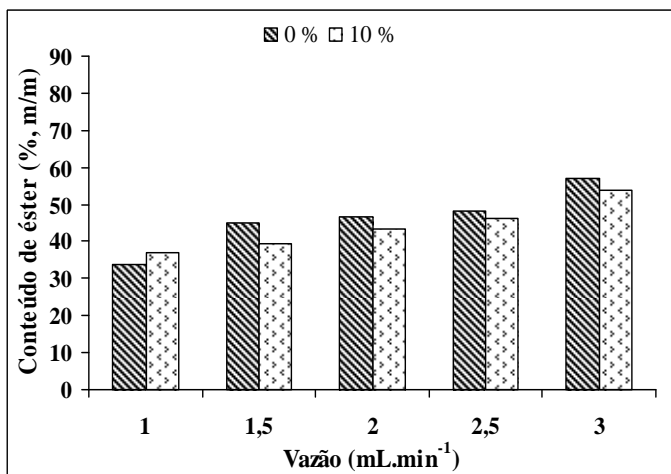


(b) 350 °C

Figura 4.64 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

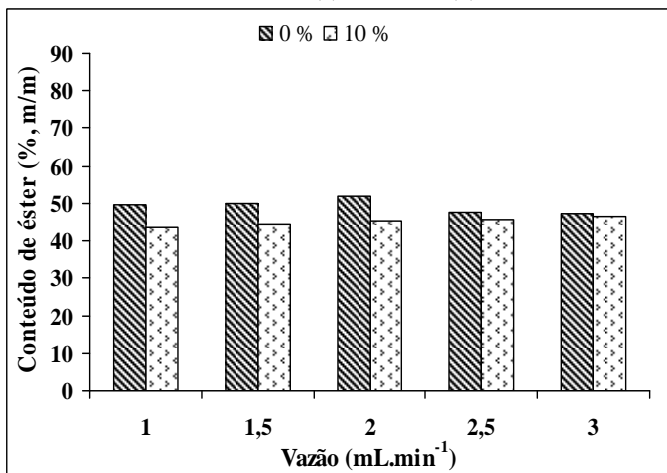


(a) 300 °C

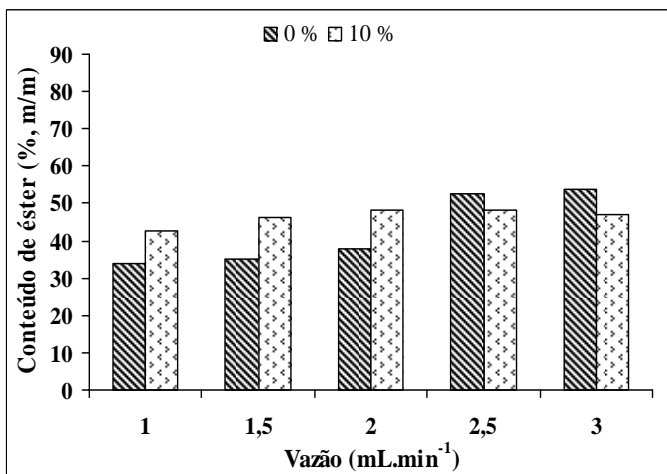


(b) 350 °C

Figura 4.65 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

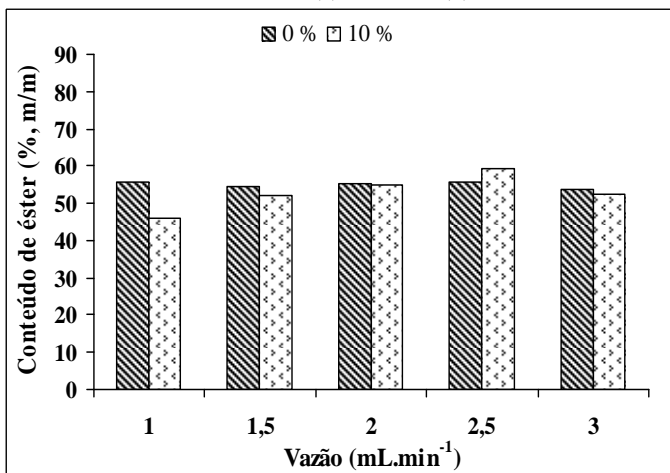


(a) 300 °C

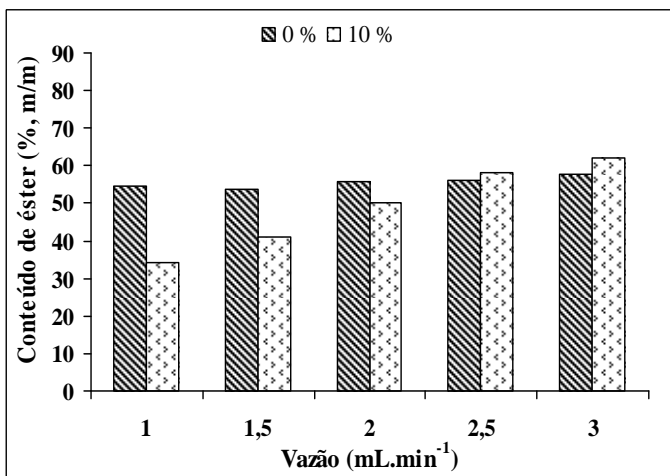


(b) 350 °C

Figura 4.66 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/metanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300°C



(b) 350°C

Observa-se que a adição de 10 % de água na transesterificação acarreta em um efeito negativo no conteúdo de ésteres da reação, com exceção da Figuras 4.63(a) e 4.65(b). Nessas duas Figuras, nas reações

anidras ocorreu uma redução do conteúdo de ésteres com o aumento da vazão, Figura 4.63(a), e um aumento do conteúdo com o aumento da vazão, Figura 4.65(b). Já nas reações com 10 % de água adicionada observa-se que os conteúdos de ésteres permaneceram constantes com o aumento da vazão. Nas vazões de 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup> da Figura 4.63(a) e 1, 1,5 e 2 mL.min<sup>-1</sup> da Figura 4.66(b) verifica-se de conteúdo de ésteres maiores no sistema com a adição de 10 % de água. Em condições supercríticas, a água atua como um catalisador ácido e inibidor da oxidação dos triacilglicerídeos, ésteres e ácidos graxos. Quando presente no sistema reacional ocorrem mecanismos paralelos, como: a transesterificação e hidrólise dos triacilglicerídeos e a esterificação dos ácidos graxos, favorecendo a reação de conversão de ésteres (aumentando o conteúdo de ésteres).

Tan et al. (2010b) reportaram que o conteúdo de ésteres não foi afetado pela presença de água na reação em condições supercríticas. Os autores adicionaram percentual de água na reação de transesterificação do óleo de palma em metanol supercrítico na faixa de 4 a 20 % e verificaram um pequeno aumento no conteúdo de ésteres de 72 a 80 % para um sistema anidro e com 20 % de água adicionada, respectivamente.

Nas outras Figuras observa-se um efeito negativo da adição de 10 % de água. Através da caracterização físico-química do óleo de macaúba verificou-se que esse possuía uma acidez elevada, conseqüentemente, a reação predominante foi a esterificação dos ácidos graxos livres e nessa reação ocorre a formação de água e ésteres. De acordo com Lucena et al. (2008) para aumentar o conteúdo de ésteres, a água deve ser removida da reação de esterificação através de adsorventes seletivos, como zeólitas 3A. Kucek et al. (2007) realizaram a transesterificação do óleo de soja com etanol de duas formas. Na primeira forma, a reação foi realizada sem adsorvente e obtiveram conteúdo de ésteres de 90 %, já na segunda adicionou-se na reação o Magnesol no teor de 2 % (m/m), que resultou num conteúdo de ésteres de 98 % (m/m).

Na reação de esterificação ocorre a produção de água e ainda foi adicionado neste trabalho um teor de 10 % de água no sistema reacional e, como descrito acima, a água interfere na conversão em ésteres. Quando se compara os conteúdos de ésteres obtidos nas reações num sistema anidro em relação ao sistema com adição de água, observa-se conteúdos menores ou pouco maiores no sistema com adição de água. Este fato se aplica ao teor de 10 % de água adicionada. Como será mostrado posteriormente, reações conduzidas com 5 % de água

adicionada na mistura reacional conduziram a um conteúdo de 78 % para metanólise e 69 % para etanólise. Então, a adição de água na transesterificação do óleo de macaúba em condições supercríticas deve ser menor que 10 %.

Existe outro fator que pode influenciar para este efeito negativo nas reações. Vieitez et al. (2010) utilizaram óleo degomado de soja em vez de refinado na transesterificação supercrítica com metanol e etanol. O óleo degomado possui componentes minoritários como antioxidantes, fosfolípidos, ácidos graxos livres, pigmentos, etc., que não estão presentes no óleo refinado mas podem ter efeito na eficiência da transesterificação ou na estabilidade oxidativa dos ácidos graxos. Estes autores compararam a metanólise e etanólise supercrítica do óleo refinado de soja em relação ao óleo degomado de soja e verificaram conteúdos de ésteres menores no óleo degomado quando comparado com o óleo refinado. De acordo com os autores, muitas razões podem resultar nessa situação, como possíveis efeitos adversos de algum componente minoritário mas com maior concentração no óleo, por exemplo, pigmentos e hidroperóxidos que possuem um efeito pró-oxidante sobre os ácidos graxos.

A utilização de óleo bruto em vez de óleo refinado para síntese de biodiesel é muito atraente, a fim de reduzir o custo da matéria prima. E a palmeira de macaúba tem grande potencial para produção de óleo bruto. Mas nesse óleo bruto encontram-se vários compostos como antioxidantes, fosfolípidos, ácidos graxos livres, pigmentos, dentre outros, que podem causar algum efeito na transesterificação principalmente quando se adiciona água na reação, questão que suscita mais investigação.

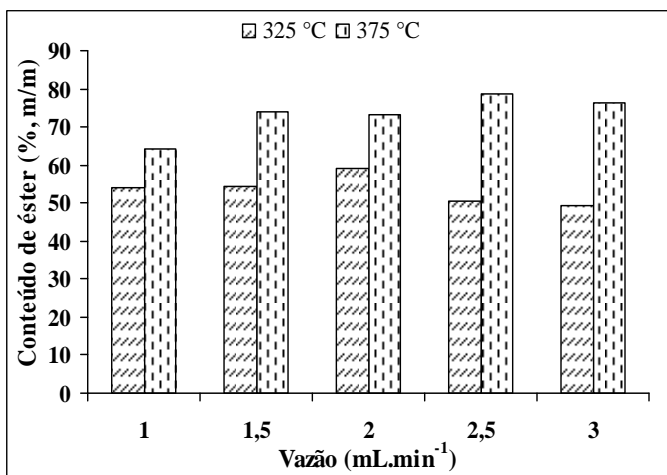
A Figura 4.67 apresenta os resultados da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico nas temperatura de 325 e 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar óleo/metanol de 1:30 e teor de água de 5 %. A reação com temperatura de 325 °C levou a conteúdos de 54, 54,4, 59,1, 50,6 e 49,2 % e na temperatura de 375 °C observou-se 64,2, 73,8, 73,1, 78,5 e 76,3 % nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Nessa condição reacional, a variação da temperatura de 325 para 375 °C teve um efeito positivo, os maiores conteúdos de ésteres foram obtidos na temperatura de 375 °C, esse mesmo efeito foi verificado na avaliação da temperatura do item 4.3.2.1.

Nas reações anteriormente apresentadas, o valor máximo de conteúdo de ésteres alcançado foi de 77,8 % na temperatura de 375 °C,

20 MPa, razão molar 1:40, teor de água de 0 % e vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup>, nessa mesma condição conseguiu-se conteúdos de ésteres de 69,4, 70,3 e 71,1 % nas vazões de 1,5, 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Figura 4.67 verifica-se que os conteúdos de ésteres na temperatura de 375 °C foram maiores que os valores das outras reações demonstradas, com uma eficiência de conversão de 80,1, 92,1, 91,3, 98 e 95,3 % nas vazões de 1,5, 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

No sistema reacional da Figura 4.67, com adição de 5 % de água, observou-se que a água auxiliou na reação de conversão em ésteres. Esse fato demonstra que a água pode ter um efeito positivo nos conteúdos de ésteres, mas para a transesterificação do óleo de macaúba esse valor deve ser menor que 10 %.

Figura 4.67 - Conteúdos de ésteres (% , m/m) resultantes na reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico nas temperaturas de 325 e 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água em 5 %.



#### 4.3.2.5 Decomposição

A partir das Figuras 4.68 e 4.69 observa-se a decomposição em função da vazão, ocorrida na reação do óleo de macaúba com metanol supercrítico na temperatura de 375 °C. Nas duas Figuras observa-se que o aumento da vazão de 1 para 3 mL.min<sup>-1</sup> diminui gradualmente a decomposição do biodiesel, fato condizente com a redução do tempo de

exposição dos ácidos graxos à temperatura da reação. Esse fato também está de acordo com Vieitez et al. (2011b) e Silva et al. (2010).

A Figura 4.62 corresponde a reação na pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 %, tendo sido verificado 10, 8,9, 8,4, 0,1 e 0 % de decomposição. Para a Figura 4.63, condição de 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 %, verificou-se decomposição de 10,8, 4,2, 0,41, 0,40 e 0,37 %.

Figura 4.68 - Decomposição (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 %.

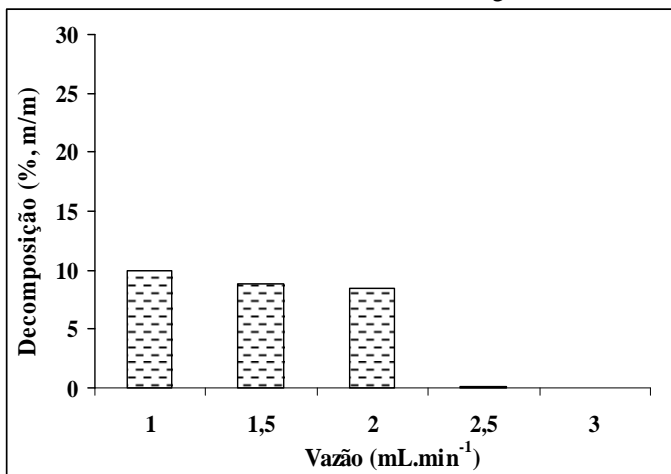
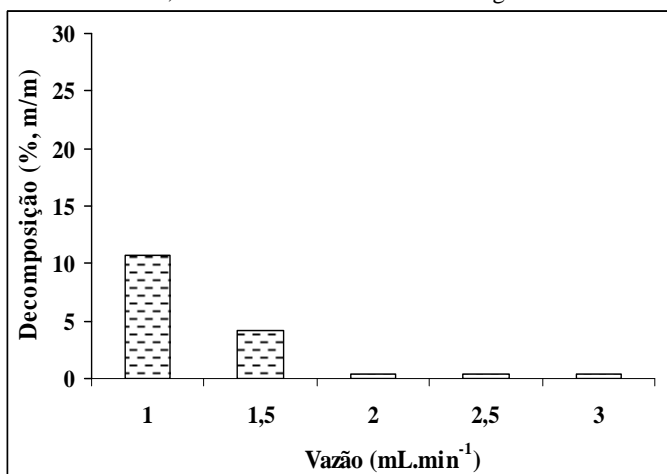




Figura 4.69 - Decomposição (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 %.

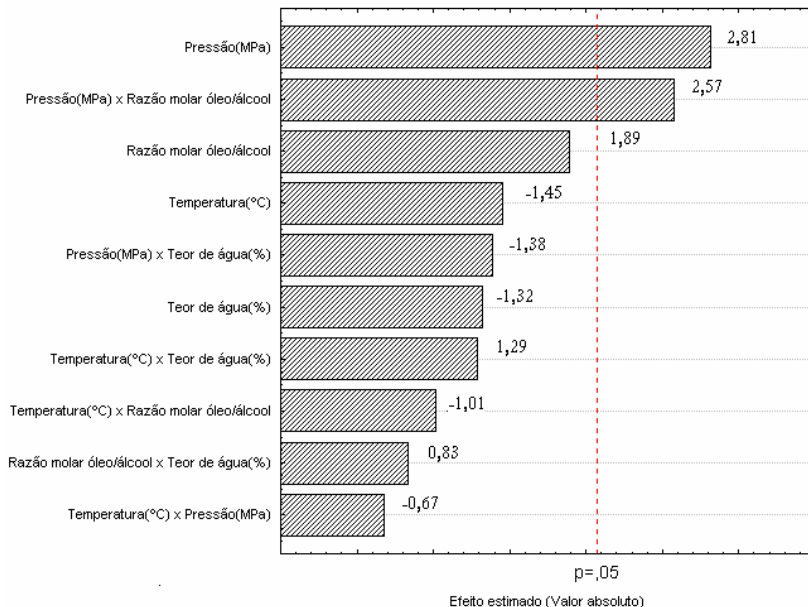


#### 4.3.2.6 Análise estatística

O maior conteúdo de ésteres da transesterificação do óleo de macaúba em metanol supercrítico foi obtido na vazão de 2 mL.min<sup>-1</sup>. Nessa vazão foi realizado a análise estatística dos dados (Figura 4.70 a 4.72), usando o método ANOVA, com o auxílio do software STATISTICA 8.0.

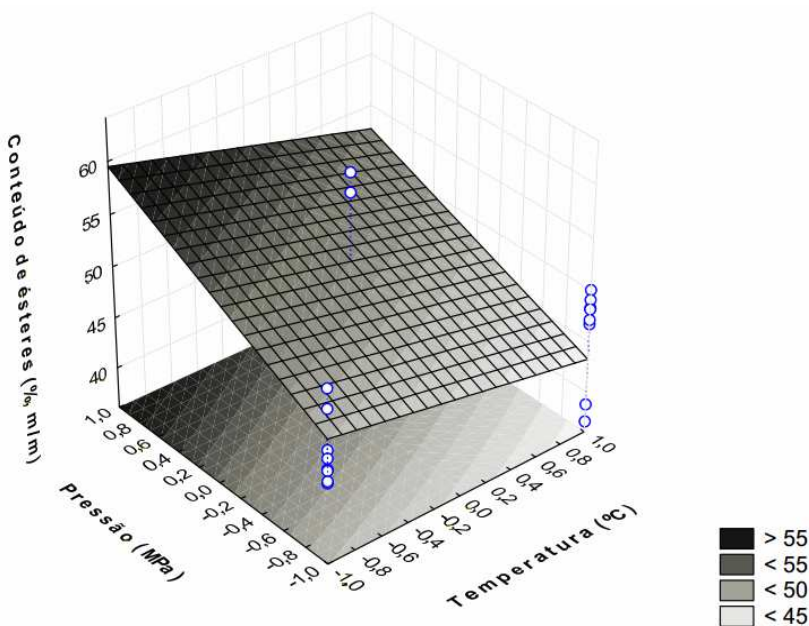
Na Figura 4.70 observa-se o gráfico de Pareto para estimativa de efeitos das variáveis. Observa-se que a pressão ( $p=0,009789$ ) e a interação pressão e razão molar óleo/álcool ( $p=0,017002$ ) tiveram efeito significativo em relação ao conteúdo de ésteres. Os outros parâmetros e suas interações não tiveram efeito significativo com 95 % de confiança sobre o conteúdo de ésteres. Como a variação da temperatura neste análise estatística foi de 300 a 350 °C não observou-se o efeito da temperatura (nessa faixa de temperatura houve uma pequena variação do conteúdo de ésteres), os conteúdos máximos de ésteres foram obtidos na temperatura de 375 °C.

Figura 4.70 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.



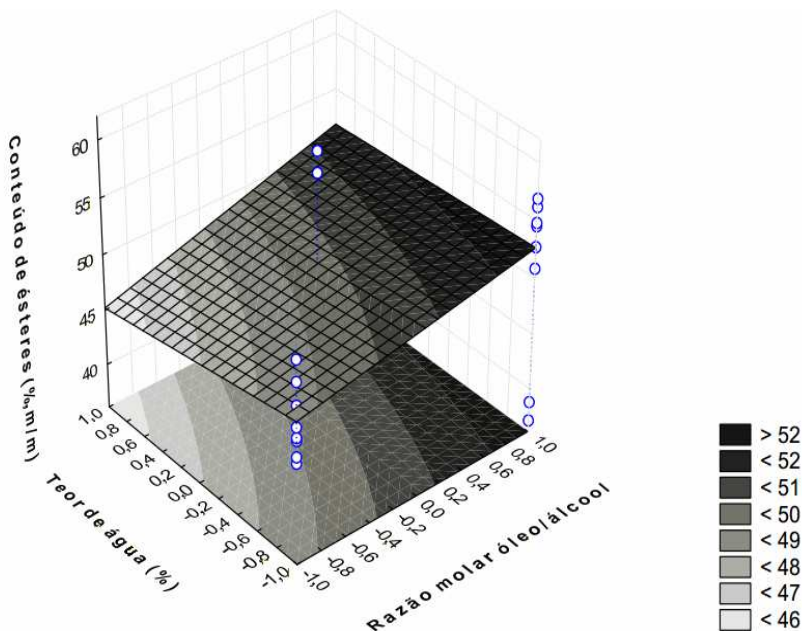
Na Figura 4.71 verifica-se o gráfico de superfície de resposta que representa o comportamento do conteúdo de ésteres em função da temperatura e pressão, sendo fixado a razão molar óleo/álcool no nível +1 e o teor de água no nível -1. A pressão tem efeito positivo em relação ao conteúdo de ésteres, ou seja, com o aumento da pressão houve um aumento do conteúdo de ésteres. Na faixa de temperatura de 300 a 350 °C, mesmo não sendo um efeito significativo, o aumento da temperatura resultou na redução do conteúdo de ésteres. Mas as reações com temperatura de 375 °C obtiveram os melhores resultados.

Figura 4.71 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar no nível +1 e o teor de água no nível -1.



Através da Figura 4.72, gráfico de superfície de resposta, verifica-se o comportamento do conteúdo de ésteres em função da razão molar óleo/álcool e do teor de água, sendo fixado a temperatura e a pressão nos níveis +1. A razão molar óleo/álcool e teor de água são efeito não significativos. Mas observa-se que com o aumento da razão molar houve um aumento no conteúdo de ésteres. A adição de 10 % de água na reação teve um efeito negativo no conteúdo de ésteres.

Figura 4.72 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura e pressão nos níveis +1.



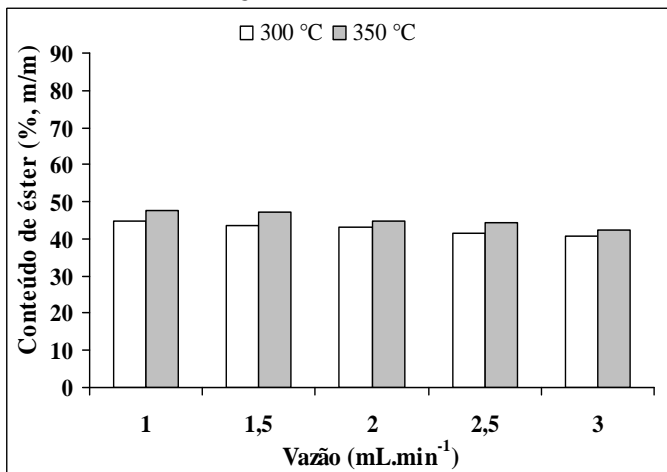
### 4.3.3 Transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico

Na transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico avaliou-se o efeito da temperatura na faixa de 300 a 375 °C, pressão de 10 a 20 MPa, razão molar óleo/etanol de 1:20 a 1:40 e teor de água adicionada de 0 a 10 %.

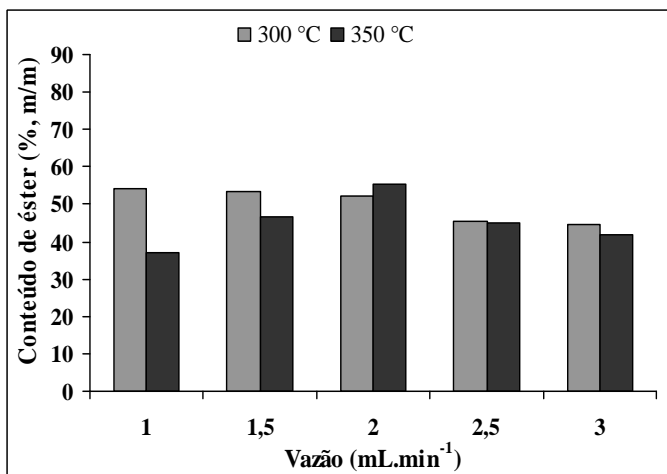
#### 4.3.3.1 Efeito da temperatura

A influência da temperatura foi avaliada na etanólise do óleo de macaúba em relação aos conteúdos de ésteres. As Figuras 4.73 a 4.76 demonstram esse efeito, fixando os parâmetros pressão, razão molar e teor de água.

Figura 4.73 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

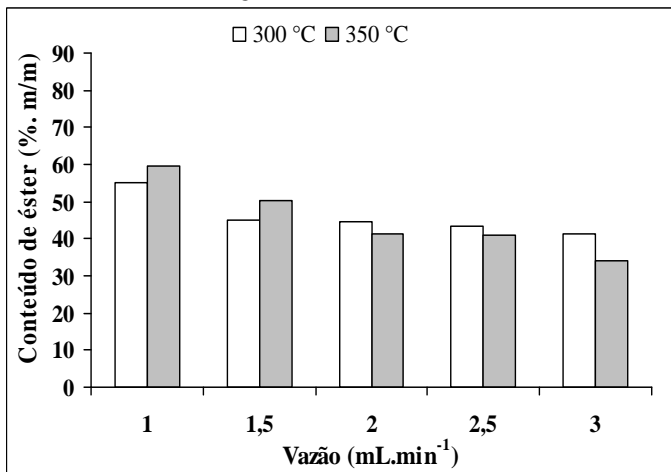


(a) 10 MPa

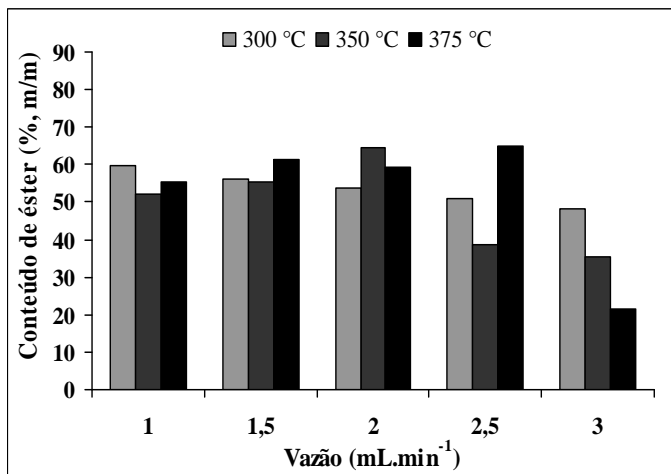


(b) 20 MPa

Figura 4.74 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

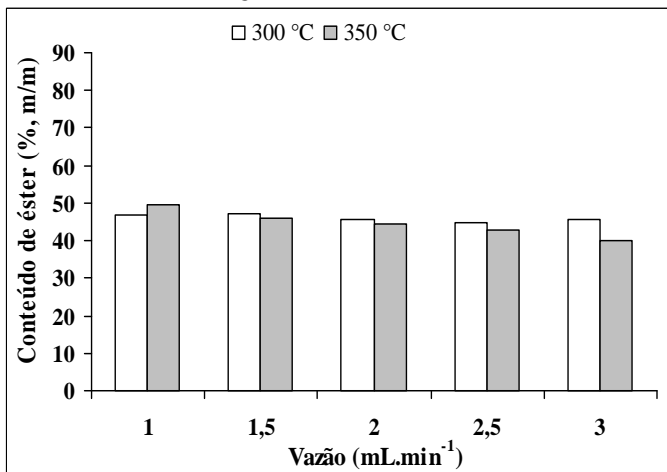


(a) 10 MPa

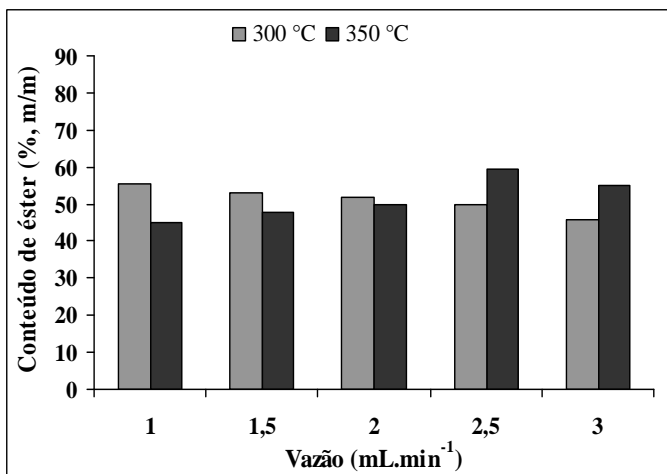


(b) 20 MPa

Figura 4.75 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.

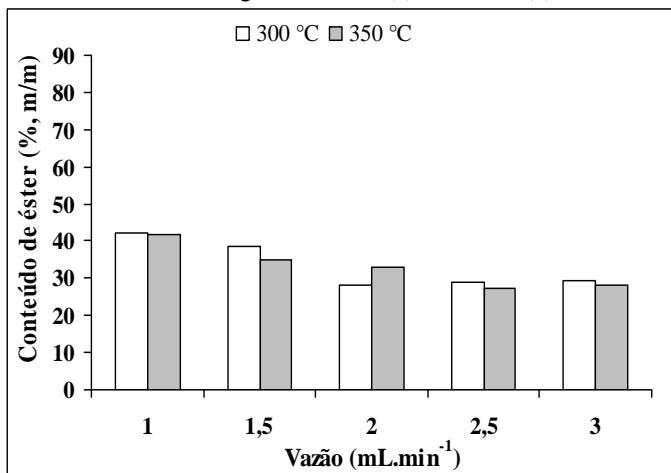


(a) 10 MPa

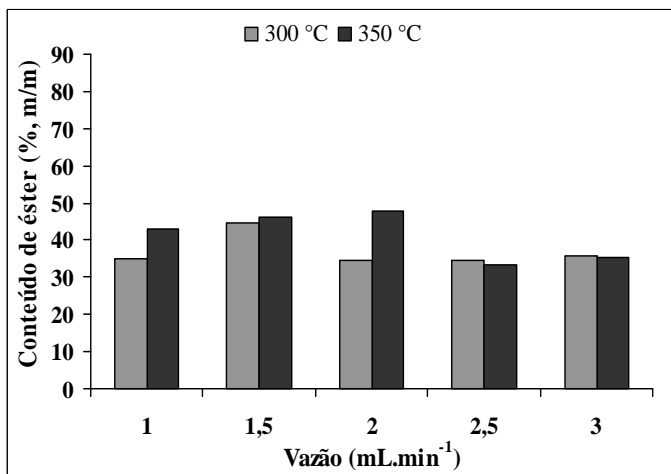


(b) 20 MPa

Figura 4.76 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da temperatura e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 10 MPa e (b) 20 MPa.



(a) 10 MPa



(b) 20 MPa

A partir das Figuras 4.73 a 4.76 verifica-se que a vazão tem influência na transesterificação do óleo de macaúba. Nas reações com temperatura de 300 °C e ambas pressões e 350 °C e 10 MPa observa-se



redução do conteúdo de ésteres com o aumento da vazão (1 para 3 mL.min<sup>-1</sup>). Este fato está de acordo com Vieitez et al. (2009). Para temperatura de 350 °C e 375 °C e pressão de 20 MPa verifica-se um ponto de máximo de conteúdo de ésteres em vazões de 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup>. Antes e depois desse ponto ocorre a redução dos conteúdos de ésteres. Por exemplo, na Figura 4.65(b), para a temperatura de 350 °C obteve-se conteúdos de 52, 55,5, 64,4, 38,7 e 35,6 % nas vazões de 1 a 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Vieitez et al. (2010) também verificaram um ponto máximo no conteúdo de ésteres em reações na temperatura de 350 °C na metanólise e etanólise do óleo de soja em condições supercríticas. Observaram conteúdos de ésteres em torno de 56, 64, 63, 53 e 49 % nas vazões de 0,8, 1, 1,5, 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Nas vazões de 1 e 1,5 mL.min<sup>-1</sup> verificou-se redução do conteúdo de ésteres devido, provavelmente, a degradação dos ésteres e ácidos graxos. Este fato está de acordo com Vieitez et al. (2009).

Neste trabalho, verifica-se claramente um efeito positivo da variação da temperatura na transesterificação do óleo de macaúba. Nas Figuras 4.73(a), 4.74(a), 4.75(a) e 4.76(a), pressão de 10 MPa, observa-se que a variação da temperatura de 300 para 350 °C acarreta num pequeno aumento do conteúdo de ésteres. Para reações com pressão de 20 MPa, esse aumento de temperatura teve um efeito positivo. Para a temperatura de 300 °C os conteúdos de ésteres máximos foram obtidos na vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Já nas temperaturas de 350 e 375 °C, os conteúdos de ésteres máximos foram verificados nas vazões de 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup>. Os conteúdos máximos de ésteres obtidos nas reações com temperatura de 350 e 375 °C foram superiores aos conteúdos de ésteres alcançados na temperatura de 300 °C. Na temperatura de 375 °C verificou-se os conteúdos máximos de ésteres quando comparou-se com as outras condições reacionais, tanto na metanólise quanto etanólise do óleo de macaúba em condições supercríticas. O conteúdo máximo de ésteres foi de 61,4, 59,3 e 64,9 % na temperatura de 375 °C, com eficiência de 76,6, 74 e 81 % nas vazões de 1,5, 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

A temperatura da reação influencia na velocidade de conversão de ésteres. A partir dos resultados, observou-se que na temperatura de 375 °C houve os conteúdos máximos de ésteres indicando que a velocidade de reação foi maior nessa temperatura quando comparada com as outras temperaturas.

Saka e Kusdiana (2001) obtiveram na reação com óleo de colza em metanol supercrítico a 350 °C e razão molar de 1:42 um total de ésteres metílicos de 40, 75, 88 e 95 % nos tempos de 40, 60, 120 e 240

segundos, respectivamente. Gui et al. (2009) verificaram que a condição ótima para a transesterificação do óleo de palma em etanol supercrítico foi na temperatura de 349 °C, tempo de 30 minutos e razão óleo:etanol de 1:33, tendo sido obtido um conteúdo de ésteres de 79,2 %. Tan et al. (2010c) relatam conteúdo de ésteres de 79,5 % na transesterificação do óleo de palma em etanol supercrítico na temperatura de 360 °C, tempo de 15 minutos e razão molar de 1:40.

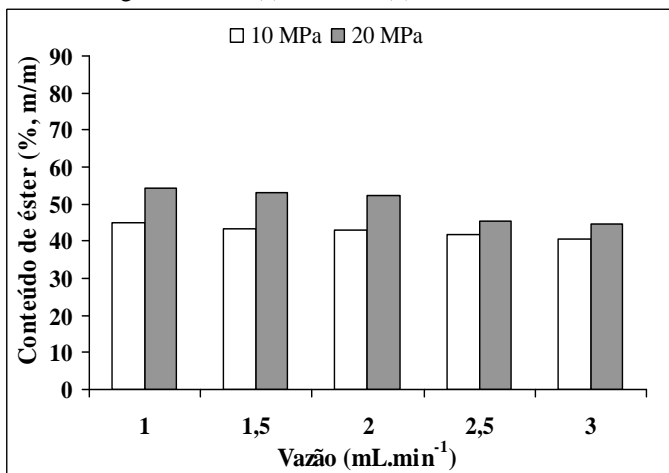
Pinnarat e Savage (2010) investigaram a esterificação do ácido oléico com excesso de etanol em condições sub e supercríticas e verificaram que a conversão completa em ésteres ocorreu em 60 minutos de reação, 320 °C, 6,1 MPa e razão molar óleo:álcool de 1:10. Estes autores reportam que os conteúdos de ésteres na reação conduzida a 250 °C foi menor que na temperatura de 320 °C, com cinéticas de reação mais rápidas em temperatura mais elevadas.

De acordo com Song et al. (2008), o conteúdo de ésteres metílicos aumenta com a temperatura da reação até 350 °C. Após essa temperatura os autores verificaram diminuição do conteúdo de ésteres na reação de transesterificação do óleo de palma em metanol supercrítico devido a decomposição.

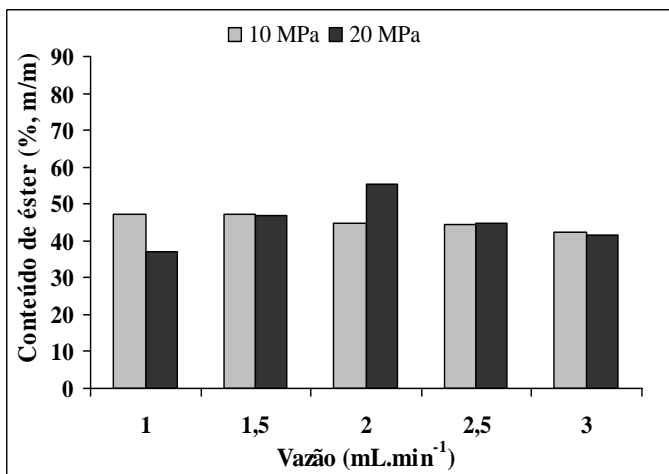
#### 4.3.3.2 Efeito da pressão

Nas Figuras 4.77 a 4.80 verifica-se o efeito da pressão na transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico, fixando a temperatura, razão molar óleo/etanol e teor de água adicionada.

Figura 4.77 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

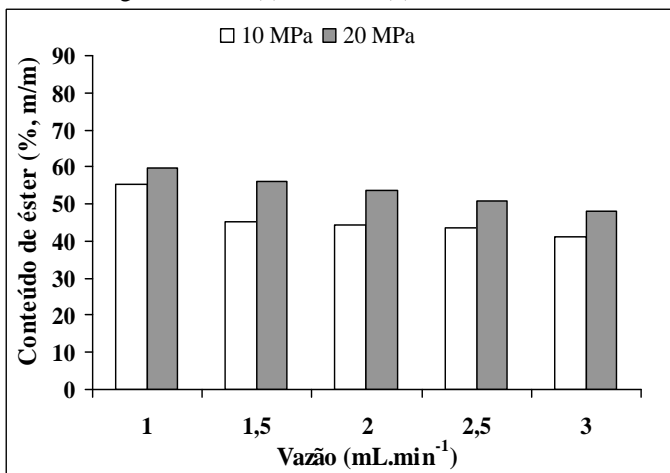


(a) 300 °C

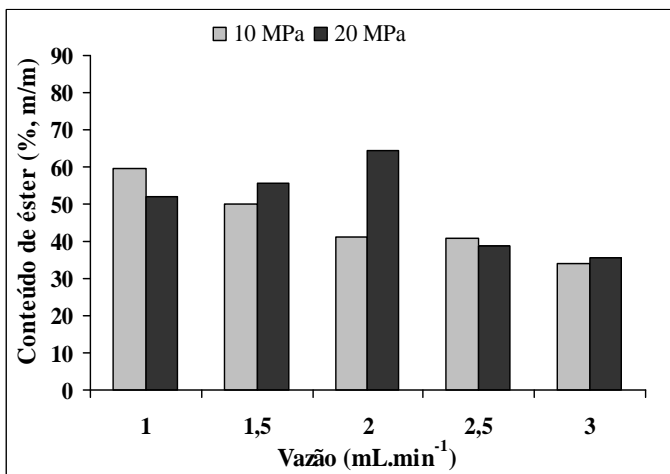


(b) 350 °C

Figura 4.78 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

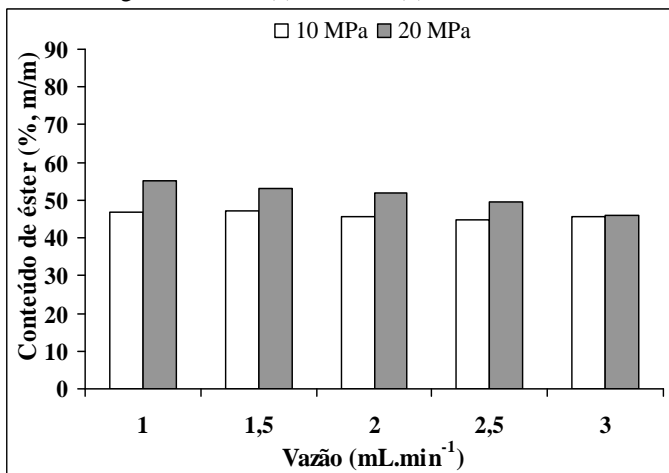


(a) 300 °C

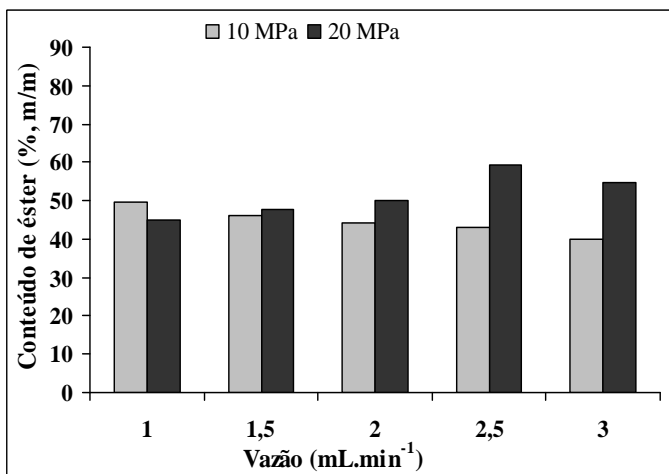


(b) 350 °C

Figura 4.79 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:20 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

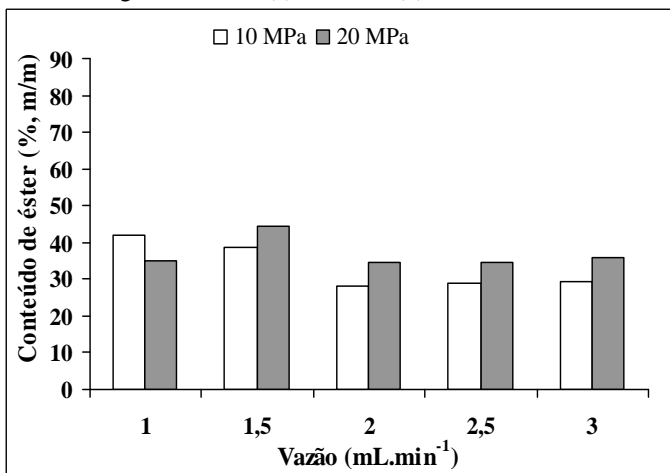


(a) 300 °C

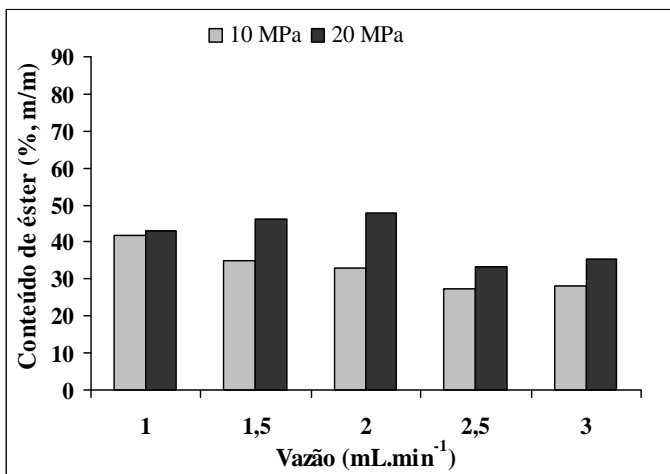


(b) 350 °C

Figura 4.80 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da pressão e vazão; os outros parâmetros foram fixados em razão molar óleo/etanol de 1:40 e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

A variação da pressão de 10 para 20 MPa teve um efeito positivo nos conteúdos de ésteres como pode ser observado nas Figuras 4.77 a 4.80, tanto na temperatura de 300 °C como 350 °C. Com o aumento da

pressão no sistema reacional ocorre mudanças nas propriedades do álcool supercrítico como: aumento do produto iônico, da densidade e do poder de solubilização do álcool no óleo, aumentando a colisão entre as moléculas e resultando num aumento da velocidade de reação e do conteúdo de ésteres.

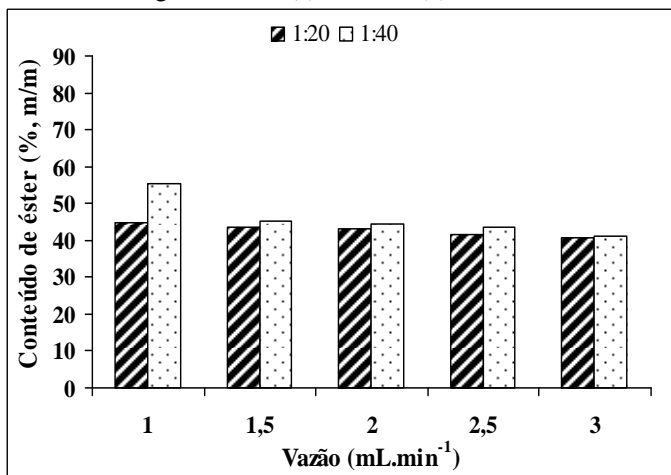
Mas nas reações com temperatura de 350 °C e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> observa-se que a variação da pressão não favoreceu os conteúdos de ésteres produzidos, provavelmente devido a degradação dos ácidos graxos. Já para as vazões de 1,5 a 3 mL.min<sup>-1</sup> verifica-se um efeito positivo. Os resultados apresentados estão de acordo com aqueles reportados por Silva et al. (2010).

O efeito da pressão em 10, 15 e 20 MPa foi avaliado por Silva et al. (2010) na reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico nas temperaturas de 300 e 325 °C, razão molar de 1:20. Para a temperatura de 300 °C tais autores obtiveram conteúdos de ésteres em torno de 29, 36 e 52 % em ésteres para a pressão de 10, 15 e 20 MPa com tempo de residência de 45 minutos, respectivamente. Nas reações com temperatura de 325 °C, os conteúdos de ésteres foram de 41, 58 e 70 % para as pressões de 10, 15 e 20 MPa, respectivamente. Os autores verificaram que o aumento da pressão acarretava num aumento no conteúdo de ésteres com o aumento da pressão. Entretanto, outros trabalhos descrevem outras conclusões observadas. Bunyakiat et al. (2006) observaram que não houve diferença significativa nos conteúdos de ésteres na variação de pressão de 10 a 19 MPa. Para Pinnarat e Savage (2010), a partir dos resultados da esterificação do ácido oléico, concluiu que não é necessário utilizar pressão e temperatura acima do ponto crítico do etanol para obter elevados conteúdos de ésteres.

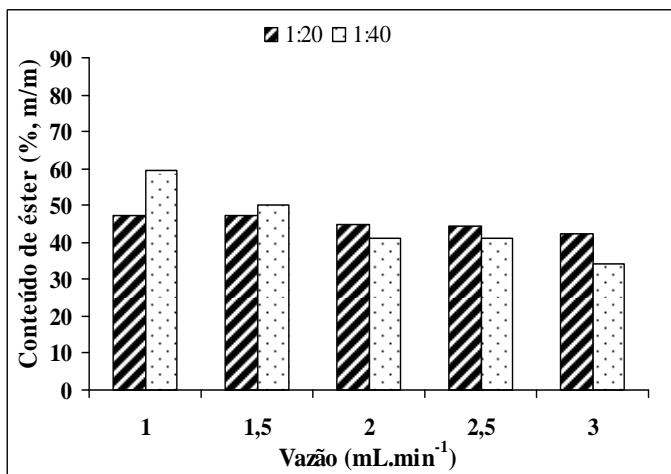
#### 4.3.3.3 Efeito da razão molar

Avaliou-se o efeito da razão molar óleo/etanol em relação ao conteúdo de ésteres na transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico, fixando os parâmetros temperatura, pressão e teor de água, conforme resultados apresentados nas Figuras 4.81 a 4.84.

Figura 4.81 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



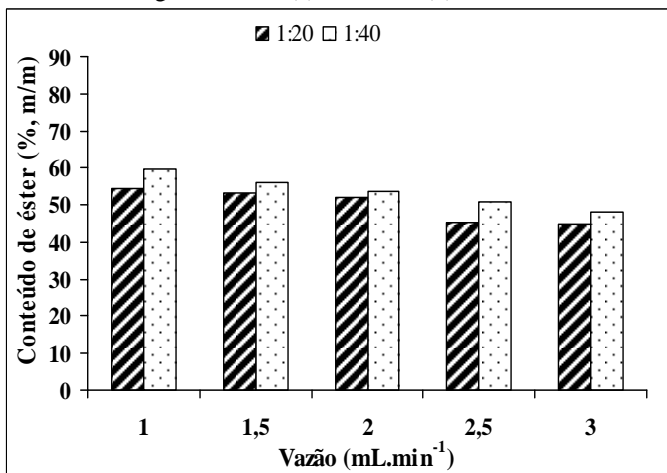
(a) 300 °C



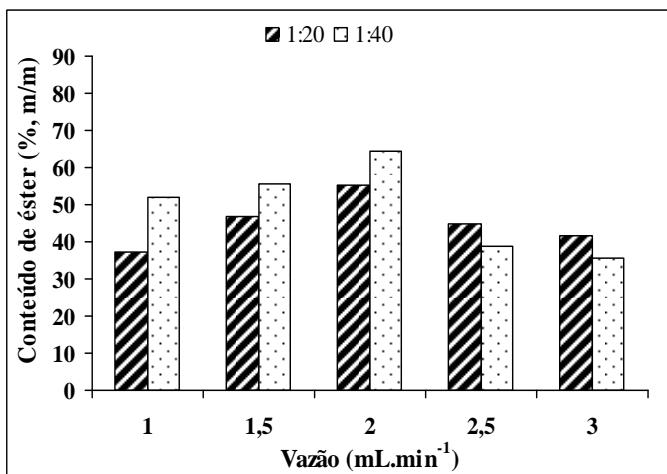
(b) 350 °C



Figura 4.82 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 0 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

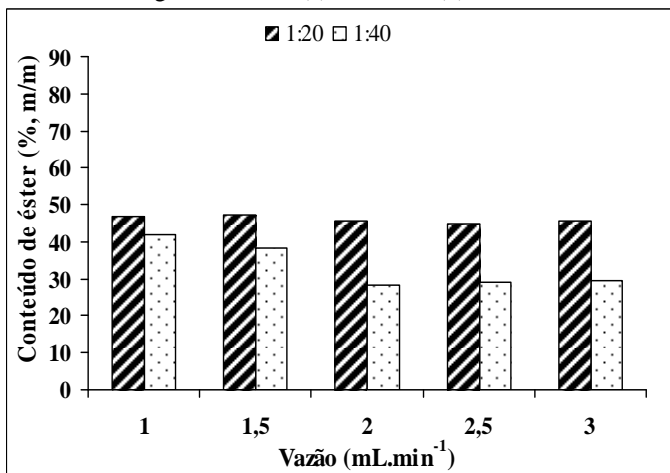


(a) 300 °C

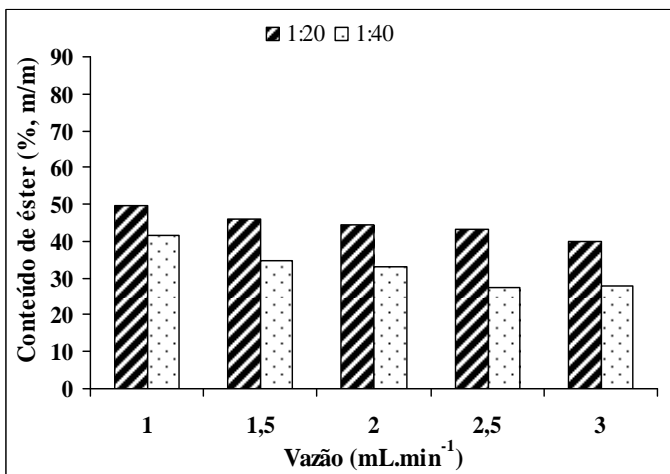


(b) 350 °C

Figura 4.83 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

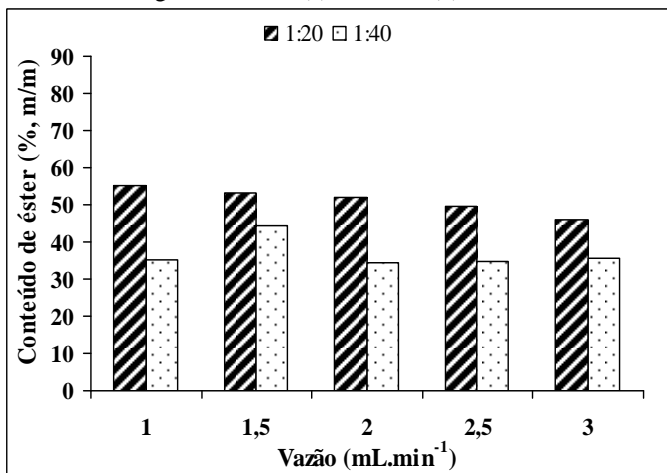


(a) 300 °C

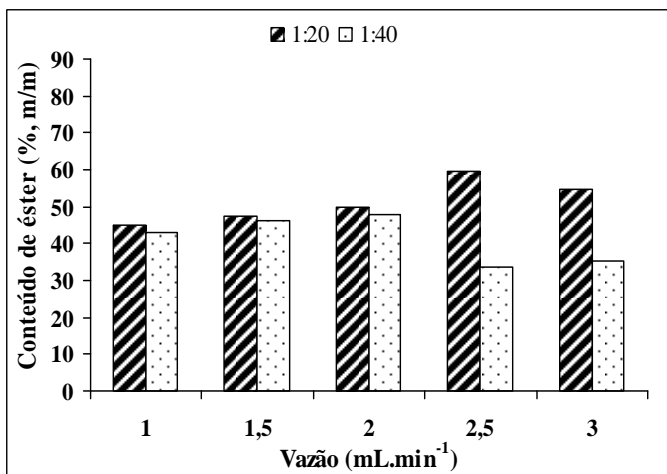


(b) 350 °C

Figura 4.84 - Conteúdo de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função da razão molar óleo/etanol e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e teor de água em 10 %: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

No sistema anidro (Figuras 4.81 e 4.82) e reações com temperatura de 300 °C observa-se que a variação da razão molar

óleo:etanol de 1:20 para 1:40 ocasionou uma pequena diferença nos conteúdos de ésteres, com exceção da vazão de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para os sistemas com adição de 10 % de água (Figuras 4.83 e 4.84) verifica-se que a variação da razão molar óleo/etanol teve um efeito negativo nos conteúdos de ésteres. Esse efeito negativo da razão molar óleo:álcool em reações com adição de 10 % de água foi observado na etanólise do óleo de macaúba, não tendo sido observado tal efeito na metanólise.

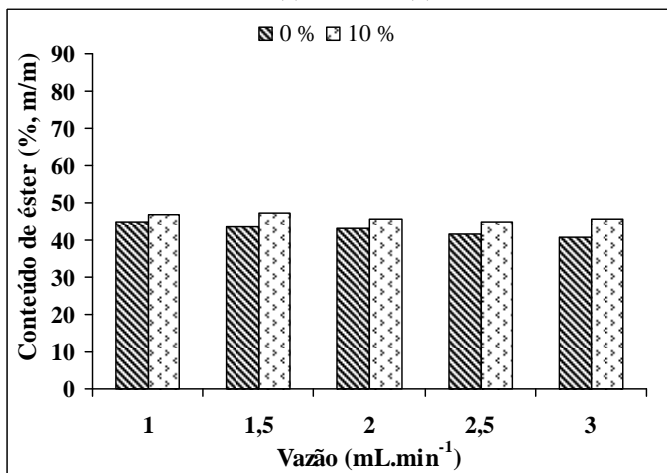
Kusdiana e Saka (2001) observaram que o aumento da razão molar resultou num maior contato entre o metanol e os triacilglicerídeos. Outras pesquisas relatam um efeito positivo do aumento da razão molar na transesterificação em condições supercríticas em relação ao conteúdo de ésteres como no trabalho de Kusdiana e Saka (2001), Bunyakiat et al. (2006), He et al. (2007), Silva et al. (2010) e Shin et al. (2012b). Contudo, nestes trabalhos não houve variação da razão molar num sistema reacional com adição de água e nem a utilização de óleo de macaúba como matéria-prima para elaboração de biodiesel.

Kusdiana e Saka (2001) descrevem que a razão molar óleo/álcool é uma das variáveis mais importantes que influencia no conteúdo de ésteres da transesterificação do óleo de colza em metanol supercrítico. Na reação a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de 4 minutos verificaram conteúdos de ésteres em torno de 95, 80, 62, 58 e 55 % para as razões molares de 1:42, 1:21, 1:6, 1:4,5 e 1:3,5, respectivamente. Madras e Varma (2007) verificaram conteúdos de ésteres em torno 56, 79 e 90 % na razão molar óleo/etanol de 1:10, 1:20 e 1:40, respectivamente, da transesterificação do óleo de manona em condições supercríticas na temperatura de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 MPa e tempo de 40 minutos.

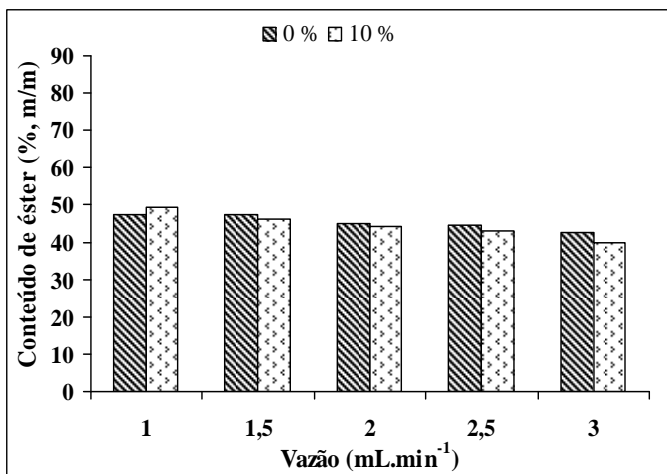
#### 4.3.3.4 Efeito do teor de água adicionada

Nas Figuras 4.85 a 4.88 verifica-se o efeito da adição de água na transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico. Nessas Figuras foram fixados os parâmetros temperatura, pressão e razão molar óleo/etanol.

Figura 4.85 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

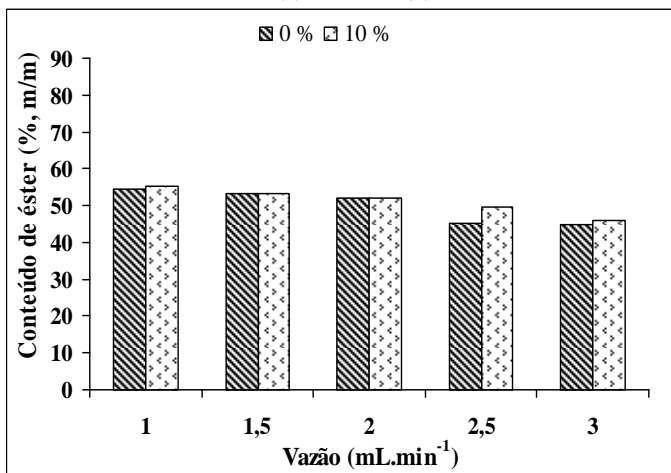


(a) 300 °C

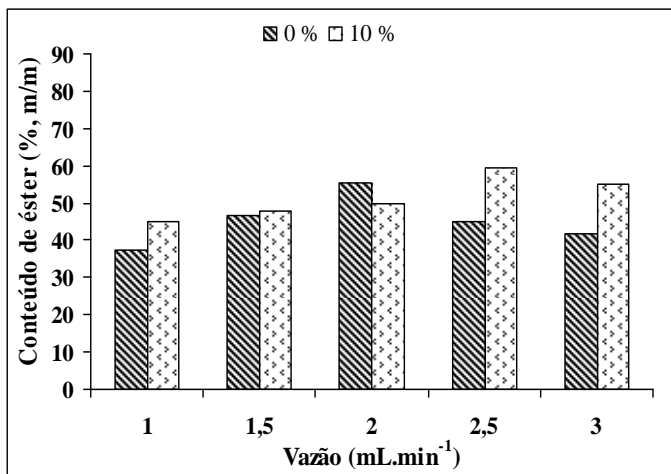


(b) 350 °C

Figura 4.86 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:20: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

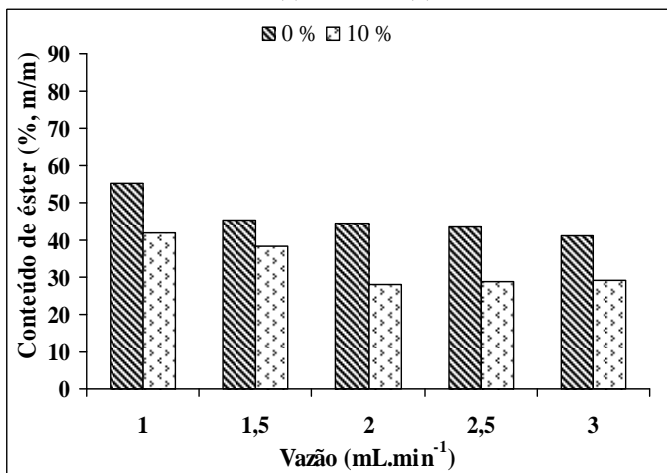


(a) 300 °C

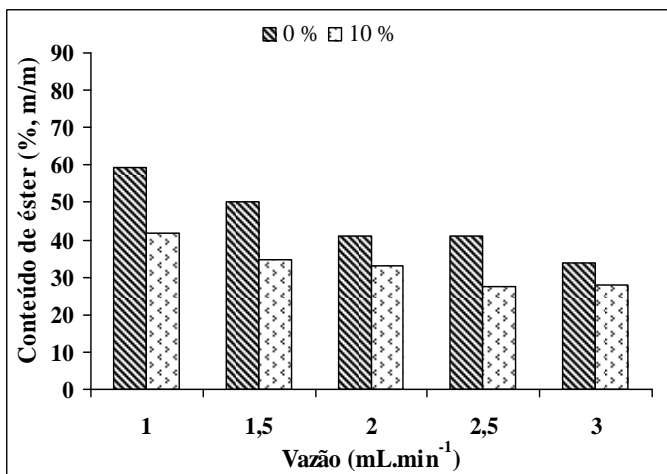


(b) 350 °C

Figura 4.87 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 10 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.

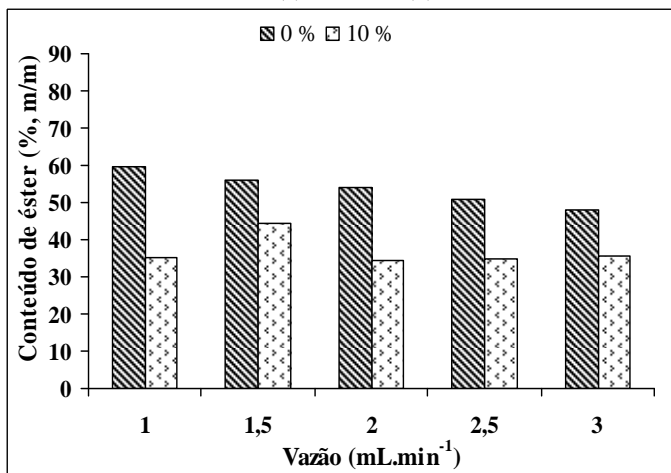


(a) 300 °C

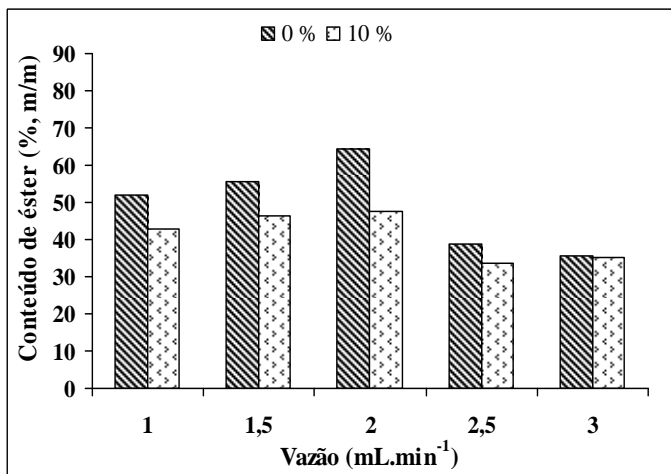


(b) 350 °C

Figura 4.88 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultantes da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico em função do teor de água e vazão; os outros parâmetros foram fixados em pressão de 20 MPa e razão molar óleo/etanol em 1:40: (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a) 300 °C



(b) 350 °C

Através das Figuras 4.85 e 4.86 (razão molar óleo/etanol de 1:20) verifica-se que a adição de 10 % de água propiciou pouca diferença nos conteúdos de ésteres quando comparado com o sistema reacional anidro.



Para as Figuras 4.87 e 4.88, reações com razão molar de 1:40, observa-se um efeito negativo da adição de 10 % de água em relação aos conteúdos de ésteres. A água pode atuar como catalisador ácido e um inibidor da oxidação dos triacilglicerídeos, ésteres e ácidos graxos, resultando num aumento do conteúdo de ésteres, este fato pode ser observado em algumas vazões de alimentação nas reações com razão molar óleo/etanol de 1:20 (Figuras 4.85 e 4.86).

Existem trabalhos relatando que a adição de água na transesterificação acarretou em um efeito positivo em relação aos conteúdos de ésteres, como no trabalho de Vieitez et al. (2008, 2009 e 2010) que utilizaram óleo de soja refinado. Mas esse efeito positivo da adição de 10 % de água na reação não foi observado neste trabalho, principalmente na razão molar óleo/etanol de 1:40.

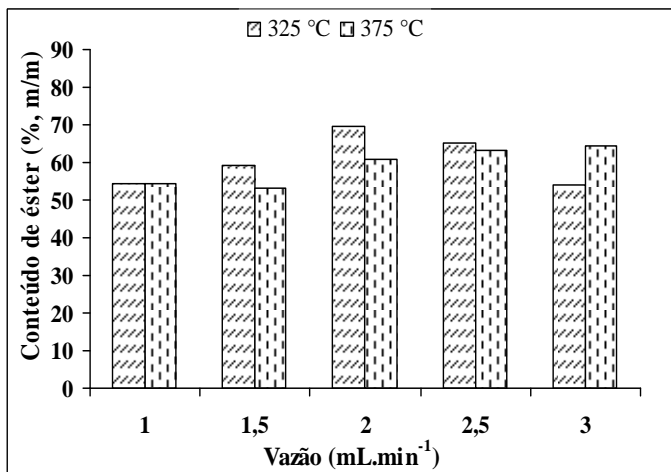
Como mencionado anteriormente, o óleo de macaúba possui um valor de acidez elevado e a reação de esterificação dos ácidos graxos é a reação prioritária que ocorre no sistema em condições supercríticas. Além disso, na reação de esterificação ocorre a produção de água e foi adicionada ainda 10 % de água na reação. De acordo com Lucena et al. (2008), a água deve ser removida da reação de esterificação para aumentar o conteúdo de ésteres. Neste contexto, acredita-se que a adição de água interferiu na produção de biodiesel, fato não observado para a adição de 5 % de água (será apresentado posteriormente). Outro fato que deve ser levado em conta são os componentes minoritários, mas em concentrações não desprezíveis, como antioxidantes, fosfolípidios, ácidos graxos livres, pigmentos, etc., que podem causar algum efeito na reação. Vieitez et al. (2010) verificaram conteúdos de ésteres menores na transesterificação do óleo de soja degomado quando comparado com óleo de soja refinado, tanto na metanólise quanto etanólise em condições supercríticas.

A reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico nas temperaturas de 325 e 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar óleo/metanol de 1:30 e teor de água adicionada de 5 % está apresentado na Figura 4.89.

Nas reações apresentadas anteriormente, os conteúdos de ésteres máximos obtidos foram de 64,4 e 64,9 % nas reações a 350 e 375°C, 20 MPa, razão molar 1:40, teor de água de 0 %, respectivamente. Observa-se que os valores alcançados na reação com temperatura de 325 °C e vazão de 2 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup> foram superiores aos valores máximos, com uma eficiência de conversão de 86,9 e 81,1 %, respectivamente. Os conteúdos máximos de ésteres obtidos nas reações com adição de 10 % de água ficaram em torno de 55 %, quando no sistema reacional

adicionou-se 5 % de água verifica-se conteúdos de ésteres superiores. Esse fato demonstra que no sistema reacional com 10 % de água ocorre algum efeito inibitório da água nas reações de produção de ésteres, mas com a adição de 5 %, esse efeito não foi verificado.

Figura 4.89 - Conteúdos de ésteres (% m/m) resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico nas temperaturas de 325 e 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água em 5 %.



#### 4.3.3.5 Decomposição

Nas Figuras 4.90 e 4.91 verifica-se a decomposição resultante da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico na temperatura de 375 °C. Observa-se, a partir destas Figuras, que com o aumento da vazão (1 a 3 mL.min<sup>-1</sup>) ocorre uma redução dos valores de decomposição, fato esperado devido a diminuição do tempo de exposição dos ácidos graxos ao processo. Esse fato está de acordo com relatado por Vieitez et al. (2011b) e Silva et al. (2010). Para a Figura 4.90, a condição reacional foi de pressão 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 % os valores de decomposição foram de 10,3, 5,6, 1,8, 0,1 e 0,1 % nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Já na Figura 4.91, condição de pressão 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 % obteve-se decomposições de 17,8, 3,2, 1, 0,6 e 0 % nas vazões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Vieitez et al. (2011b) observaram valores elevados de degradação dos ácidos graxos em reações conduzidas na temperatura de 375 °C com óleo de soja em etanol supercrítico. Tais autores constataram que esse fenômeno ocorre principalmente em vazões menores (maior tempo de exposição), com conseqüente redução do teor de ésteres. O maior valor de decomposição, 28 %, foi obtido na temperatura de 375 °C e vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>. Para as temperaturas de 350, 300 e 250 °C, os valores de degradação foram 14,5, 5,1 e 2,5 % na vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Silva et al. (2010) verificaram o fenômeno de decomposição na etanolise do óleo de soja em condições supercríticas e obteve valores de decomposição máximos na faixa de 1,1 a 4,8 % (m/m) na temperaturas de 250 a 325 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:20 e tempo de residência de 45 minutos. Na temperatura de 325 °C, 15 MPa e razão molar de 1:40 obtiveram 4,2 % de decomposição.

Vieitez et al. (2008) relatam que a decomposição mínima foi de 5,7 % para a reação com teor de água de 10 % e vazão de 2,5 mL.min<sup>-1</sup> e o valor máximo foi de 29,5 % para o teor de água de 2,5 % e vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.

Figura 4.90 - Decomposição (% m/m) da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 %.

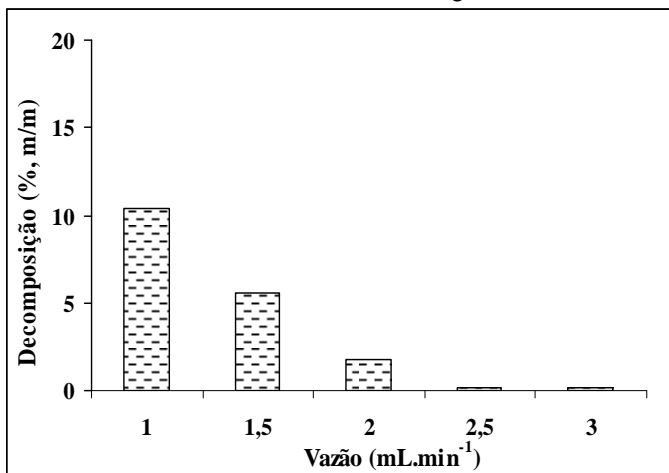
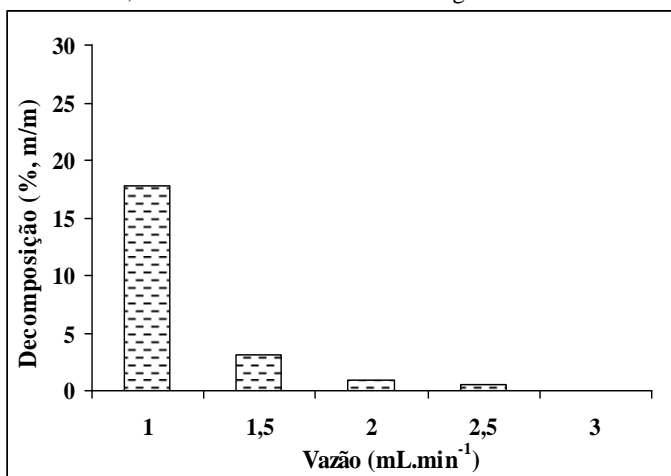


Figura 4.91 - Decomposição (% m/m) da reação de transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico na condição de temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 %.



Comparou-se os valores de decomposição da metanólise (Figuras 4.68 e 4.69) com os da etanólise (Figura 4.90 e 4.91), demonstrando que na metanólise obteve-se valores de decomposição maiores que na etanólise nas vazões de 1,5 e 2 mL.min<sup>-1</sup>. Na vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> verifica-se valores semelhantes (Figura 4.68 e 4.90) e maiores na etanólise (Figura 4.69 e 4.91). Para as vazões de 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, os valores de decomposição ficam menores que 1 %.

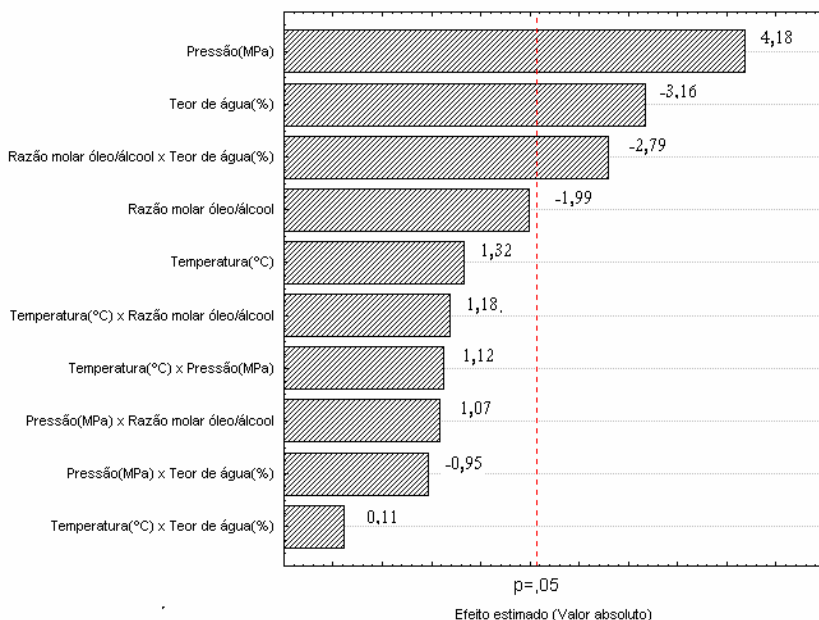
Vieitez et al. (2010) observaram que os valores de decomposição da reação com etanol supercrítico foram menores que do metanol supercrítico, na transesterificação do óleo de soja. Esse fato pode ser resultado de uma menor estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos em relação aos etílicos, que é devido ao aumento da massa molar do álcool que estabelece dependência com a estabilidade.

#### 4.3.3.6 Análise estatística

O maior conteúdo de ésteres da transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico foi obtido na vazão de 2 mL.min<sup>-1</sup>. Nessa vazão foi realizado a análise estatística dos dados (Figura 4.92 a 4.94), usando o método ANOVA, com o auxílio do software STATISTICA 8.0.

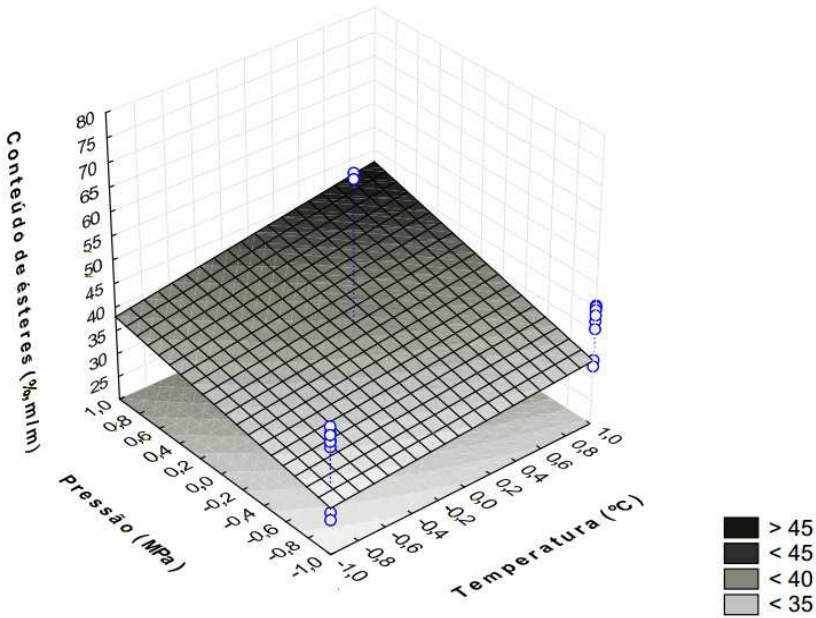
Na Figura 4.92 observa-se o gráfico de Pareto para estimativa de efeitos das variáveis. A pressão ( $p=0,000351$ ), o teor de água ( $p=0,004322$ ) e a interação razão molar óleo/álcool ( $p=0,010378$ ) tiveram efeito significativo em relação ao conteúdo de ésteres. A variação da pressão teve um efeito positivo enquanto que a adição de água teve efeito negativo na reação de conversão de ésteres. A temperatura ( $p=0,198444$ ) e a razão molar óleo/álcool ( $p=0,058176$ ) não tiveram efeito significativo com 95 % de confiança sobre o conteúdo de ésteres.

Figura 4.92 - Gráfico de Pareto para estimativa dos efeitos em relação ao conteúdo de ésteres.



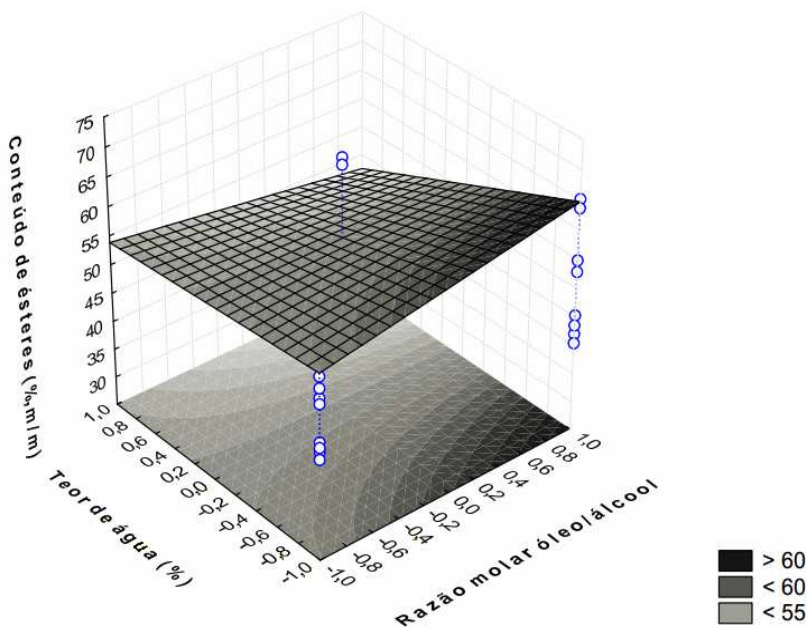
Na Figura 4.93 verifica-se o gráfico de superfície de resposta que representa o comportamento do conteúdo de ésteres em função da temperatura e pressão, sendo fixado a razão molar óleo/álcool e teor de água nos níveis +1. A temperatura teve um efeito positivo no conteúdo de ésteres mesmo não sendo significativa. Os conteúdos máximos de ésteres da transesterificação do óleo de macaúba em etanol supercrítico foram obtidos na temperatura de 375 °C. E a pressão teve um efeito positivo e significativo em relação ao conteúdo de ésteres.

Figura 4.93 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da temperatura e da pressão, sendo fixado os parâmetros razão molar e teor de água nos níveis +1.



Através da Figura 4.94, gráfico de superfície de resposta, verifica-se o comportamento do conteúdo de ésteres em função da razão molar óleo/álcool e do teor de água, sendo fixado a temperatura e a pressão nos níveis +1. A adição de 10 % de água na reação de transesterificação acarretou numa diminuição do conteúdo de ésteres. A razão molar não teve efeito significativo mas com a variação deste parâmetro de 1:20 para 1:40 houve uma redução do conteúdo de ésteres.

Figura 4.94 - Gráfico de superfície de resposta em relação ao conteúdo de ésteres em função da razão molar e do teor de água, sendo fixado os parâmetros temperatura e pressão nos níveis +1.



#### 4.3.4 Comparação entre a transesterificação em metanol e etanol supercrítico do óleo de macaúba

As Figura 4.95 a 4.99 apresentam a comparação entre os conteúdos de ésteres na metanólise e etanólise do óleo de macaúba, sendo fixados os parâmetros razão molar e teor de água.

Figura 4.95 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar 1:20 e teor de 0% de água.

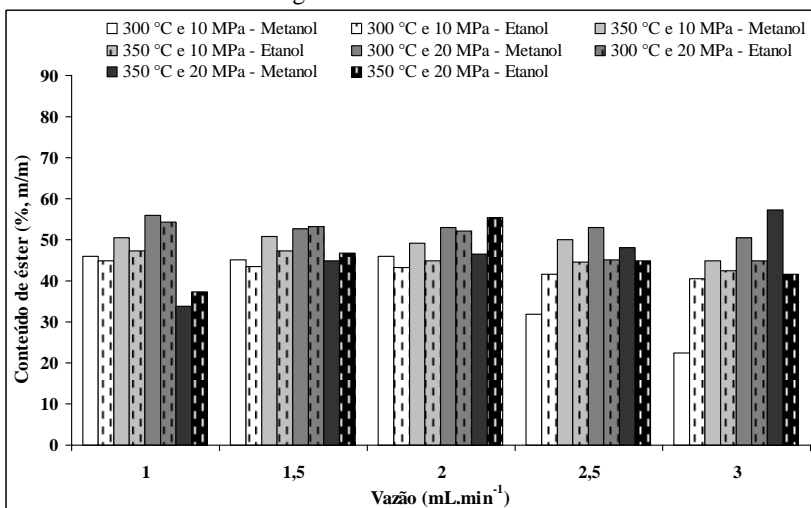


Figura 4.96 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:40 e teor de 0 % de água.

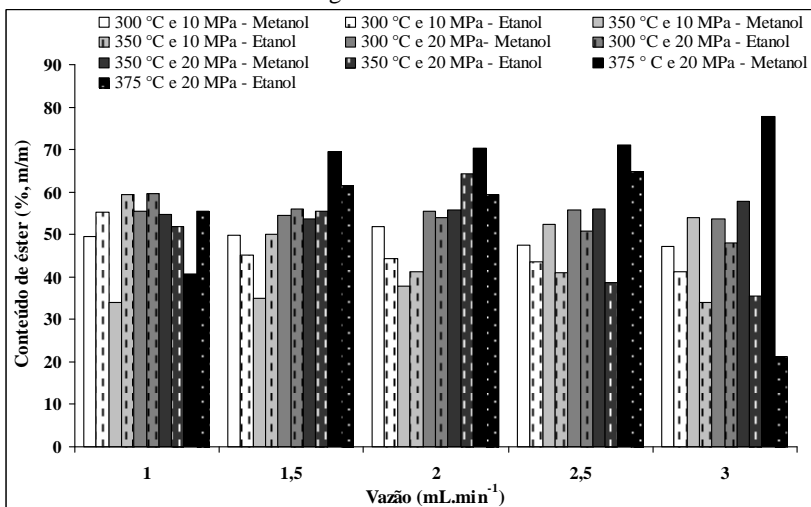




Figura 4.97 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:20 e teor de 10 % de água.

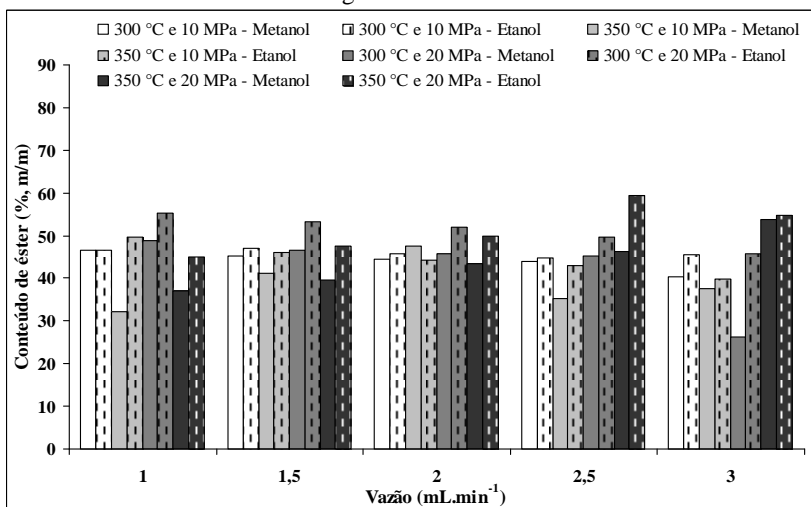


Figura 4.98 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:40 e teor de 10 % de água.

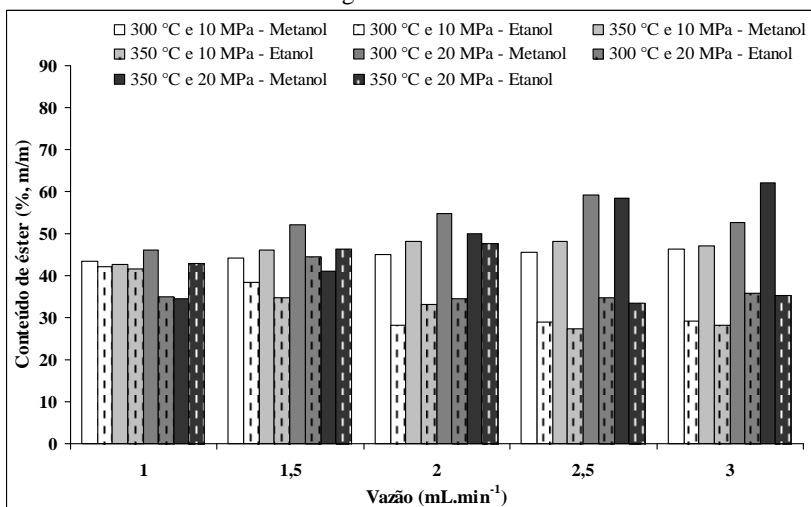
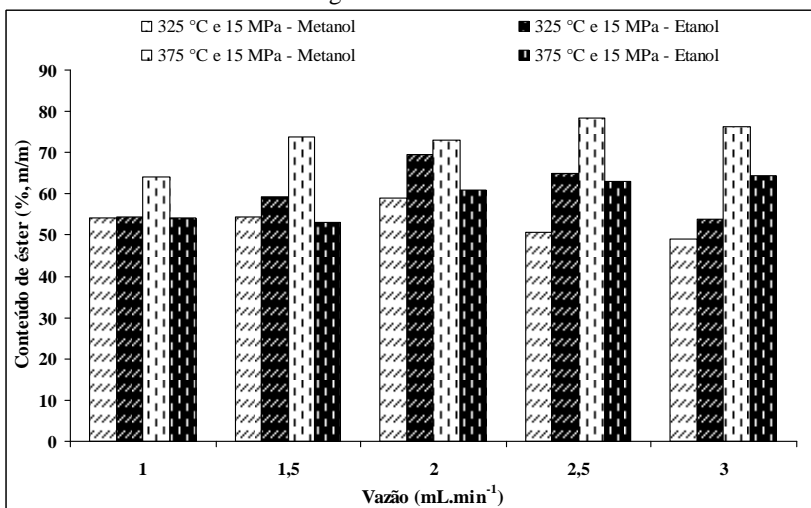


Figura 4.99 - Comparação dos conteúdos de ésteres (% m/m) em relação ao álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo de macaúba com razão molar de 1:30 e teor de 5 % de água.



Da Figura 4.95, 4.96 e 4.98 observa-se que os conteúdos de ésteres são superiores na metanólise que na etanólise, com exceção da vazão de  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da Figura 4.96. Esses conteúdos de ésteres nas reações com metanol sugerem que esse substrato é mais eficiente que o etanol em condições supercríticas. Esse fato está de acordo com o observado por Warabi et al. (2004) e Vieitez et al. (2010), que descrevem maiores conteúdos de ésteres em álcoois de cadeia mais curta em tempos de reação menores.

Na Figura 4.97 verifica-se o oposto - na reação com razão molar de 1:20 e teor de 10 % de água observa-se valor de conteúdo de ésteres maiores na etanólise em relação a metanólise. Este fato pode ser atribuído ao efeito negativo que a adição de 10 % de água (com algumas exceções) acarretou na reação com razão molar de 1:20 - fato mencionado anteriormente. Já nas reações com etanol observou-se que não houve diferença importante nos conteúdos de ésteres na reação com e sem adição de 10 % de água.

Na Figura 4.99, temperatura de  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ , verifica-se que os conteúdos de ésteres na etanólise são superiores a metanólise. Nas reações com etanol supercrítico obteve-se o maior conteúdo de ésteres - 69,6 % na condição descrita na Figura 4.99, essa condição reacional é tida como a condição ótima. Nas outras condições foi possível obter

conteúdo de ésteres máximo 64,9 % de, na temperatura de 375 °C, 20 MPa, razão molar de 1:40 e teor de água de 0 %. Madras et al. (2004) também verificaram conversões maiores nas reações com etanol supercrítico quando comparado ao metanol.

Para a temperatura de 375 °C, Figura 4.99, verifica-se o oposto descrito acima, os conteúdos de ésteres maiores na metanólise quando comparados com a etanólise. Isso também se deve a condição ótima para a metanólise que ocorreu na temperatura de de 375 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:30 e teor de água de 5 %, que propiciou conteúdos de ésteres de 78,5 e 76,3 % nas vazões de 2,5 e 3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Desta forma, na metanólise e etanólise do óleo de macaúba em condições supercríticas observou-se 78,5 e 69,6 % de conteúdo de ésteres, com eficiência de 98 e 86,9 %, respectivamente. Valores expressivos de eficiência de conversão em ésteres tanto na metanólise quanto etanólise foram obtidos. Contudo, deve-se enfatizar que a utilização de etanol na reação de transesterificação em relação ao metanol, possui diversas vantagens, já citadas anteriormente.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Nas reações de transesterificação em modo contínuo com óleo de fritura e óleo de macaúba em metanol e etanol supercrítico, sem catalisador, verificou-se que a temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e teor de água apresentavam diferentes efeitos sobre a reação de conversão em ésteres.

No estudo com óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico constatou-se que:

- A temperatura de 350 °C foi considerada uma condição drástica para a transesterificação, possivelmente, devido à degradação dos ácidos graxos, fenômeno responsável por conteúdos de ésteres baixos principalmente em menores vazões de alimentação;
- Nas reações com temperatura de 300 °C, a variação da pressão de 10 para 20 MPa teve um efeito positivo, ou seja, ocorreu um aumento do conteúdo de ésteres, devido a um aumento da solubilidade do álcool no óleo. Para as reações com temperatura de 350 °C, os resultados apresentaram um efeito contrário, houve redução do conteúdo de ésteres com aumento da pressão, provavelmente, devido a degradação dos compostos;
- A variação dos parâmetros razão molar óleo/álcool (1:20 e 1:40) e teor de água (0 e 10 %) nas reações ocasionou um efeito positivo em relação aos conteúdos de ésteres. Com o aumento da razão molar houve um maior contato entre as moléculas de triacilglicerídeos e de álcool e também ocorreu o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos. A adição de água no meio reacional acarretou a presença de mecanismos paralelos como a hidrólise dos triacilgliceróis e esterificação dos ácidos graxos, aumentando o conteúdo de ésteres. A água, também, evitou o efeito negativo da decomposição térmica e atuou como catalisador na reação;
- Em relação a comparação dos conteúdos de ésteres obtidos na metanólise e etanólise, observou-se que, em geral, os melhores resultados de conteúdo foram obtidos na metanólise, sugerindo que o metanol em condições supercríticas seja um substrato mais eficiente. Na metanólise e etanólise do óleo de fritura verificou-se conteúdos máximos de ésteres de 81,8 e 82,2 % e

eficiência de conversão de 88,8 e 89,2 %, respectivamente. Portanto, o conteúdo de éster e eficiência de conversão na metanólise e etanólise foram semelhantes;

Nos experimentos de transesterificação do óleo de macaúba em metanol e etanol supercrítico, verificou-se que:

- A variação da temperatura até 375 °C apresentou um efeito positivo em relação aos conteúdos de ésteres. Para a metanólise, o conteúdo máximo de ésteres foi de 78,5 % e eficiência de conversão de 98. Na etanólise, o conteúdo máximo de ésteres foi de 69,6 % com eficiência de conversão de 86,9 %. A degradação máxima verificada foi de 10,8 % para metanólise e 17,8 % para etanólise, valores obtidos nas reações com temperatura de 375 °C e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Essa degradação foi mais branda quando comparou-se esses valores com outros autores;
- Na metanólise e etanólise, observou-se que os melhores resultados foram obtidos na pressão de 20 MPa. O aumento da pressão resulta num aumento do poder de solubilização dos reagentes;
- Houve um efeito positivo da variação da razão molar óleo/álcool (1:20 para 1:40) na metanólise em relação ao conteúdo de ésteres. O aumento na razão molar óleo/álcool resulta num aumento no poder de solubilização do álcool no óleo resultando num aumento da velocidade da reação. Mas na etanólise e reações sem adição de água, não se observou diferença importante nos conteúdos de ésteres com a variação da razão molar. E nas reações com teor de 10 % de água, o aumento da razão molar acarretou num efeito negativo no conteúdo de ésteres;
- A adição de 10 % de água no sistema reacional com o óleo de macaúba teve um efeito negativo. Portanto, na reação em condições supercríticas do óleo de macaúba, a água pode proporcionar um efeito positivo mas seu teor deve ser menor que 10 %. Esse efeito positivo da adição de água seria evitar a decomposição térmica dos compostos e atuar como catalisador na transesterificação;
- Na comparação entre os conteúdos de ésteres determinados na metanólise e etanólise do óleo de macaúba foram obtidos conteúdos máximos de ésteres tanto com metanol quanto

etanol. Deste modo, dependendo da condição reacional existe a possibilidade da etanólise obter resultados de conteúdos de ésteres superiores à metanólise. Mas o uso do etanol na reação de transesterificação possui algumas vantagens como: ser um produto agrícola, renovável e biologicamente menos ofensivo ao meio ambiente, além de o Brasil produzir etanol anidro e hidratado. Neste cenário, as vantagens econômicas e ecológicas do etanol em relação ao metanol, fazem dele uma opção valiosa a ser considerada para a produção de biodiesel com tecnologia supercrítica.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo como base os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se os seguintes tópicos para estudo em trabalhos futuros:

- Para a transesterificação do óleo de fritura sugere-se otimizar o processo, visando a obtenção de maior eficiência. Isto pode ser alcançado redefinindo os parâmetros estudados neste trabalho, principalmente a temperatura;
- Fazer um estudo aprofundado de caracterização do óleo de macaúba como: determinação dos compostos minoritários e aprimorar a técnica de determinação de compostos polares e não polares;
- Realizar a modelagem cinética da transesterificação do óleo de fritura e macaúba em condições supercríticas, focando o teor de mono, di e triacilgliceróis, ésteres e glicerol em função dos parâmetros: temperatura, pressão, razão molar óleo/álcool e teor de água adicionada;
- Estudo para determinação da viabilidade econômica de uso destas matérias primas na transesterificação empregando o método supercrítico.

## 5.3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DA EXECUÇÃO DESTE TRABALHO

Artigos submetidos:

1) GONZALEZ, Samantha L.; SYCHOSKI, Melania M.; NAVARRO-DÍAZ, Helmut J.; VIEITEZ, Ignacio; JACHMANIÁN, Iván; SILVA, Camila; HENSE, Haiko; OLIVEIRA, J. Vladimir. Continuous cataly-

free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. **Renewable Energy**.

2) GONZALEZ, Samantha L.; SYCHOSKI, Melania M.; NAVARRO-DÍAZ, Helmut J.; VIEITEZ, Ignacio; JACHMANIÁN, Iván; SILVA, Camila; HENSE, Haiko; OLIVEIRA, J. Vladimir. Continuous catalyst-free production of biodiesel 1 from the Macauba coconut oil in supercritical methanol and ethanol. **Fuel Processing Technology Journal**.

Resumos apresentados:

1. Gonzalez S.L., Sychoski M.M., Navarro-Díaz H.J., Vieitez I., Jachmanián I., Oliveira J.V., Hense H. TRANSESTERIFICAÇÃO CONTÍNUA DO ÓLEO DO FRUTO DE MACAÚBA COM METANOL E ETANOL SUPERCRÍTICO PARA OBTENÇÃO DE BODIESEL. **1º Congresso Iberoamericano de Ingenieros Alimentarios (CIIAL)**, Montevideo, Uruguai, 2012.
2. Gonzalez S.L., Silveira L. B., Navarro-Díaz H.J., Vieitez I., Jachmanián I., Oliveira J.V., Hense H. PRODUÇÃO CONTÍNUA E NÃO CATALÍTICA DE BODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA COM METANOL E ETANOL SUPERCRÍTICO. **1º Congresso Iberoamericano de Ingenieros Alimentarios (CIIAL)**, Montevideo, Uruguai, 2012.
3. Navarro-Díaz H.J., Callejas N., Saibene M., Gonzalez S.L., Irigaray B., Vieitez I., Jachmanián I., Oliveira J.V. ESTUDIO DEL ACEITE DEL FRUTO DE LA PALMERA MACAUBA (*ACROCOMIA ACULEATA*) PARA LA ELABORACIÓN DE BODIESEL. **1º Congresso Iberoamericano de Ingenieros Alimentarios (CIIAL)**, Montevideo, Uruguai, 2012.

## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L.; FILHO, J. C. S.; DE GODOI, A. R., CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v. 37, p. 260-268, 2008.
- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 209, p. 29–33, 2004.
- 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 and Fuels**. v. 23, p. 1076–1080, 2009.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 33, n.6, p. 233-271, 2007.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. **Renewable Energy**. v. 33, p. 2623– 2630, 2008.
- ALTIN, R.; ÇETINKAYA, S.; YÜCESU, H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. **Energy Conversion and Management**. v. 42 , p. 529-538, 2001.
- AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 253-356, 2005.
- AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. Botucatu, 2007. Dissertação de mestrado em Agronomia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), 2007.
- ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, A. S.; AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES, R. M. P. S; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A. **Óleo do**



**fruto da palmeira macaúba parte II: processo de extração do óleo.**

In: II ENBTEQ - Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química / III Seminário ABIQUIM de Tecnologia. Anais do II ENBTEQ. São Paulo: ABEQ, 2006a.

ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, A. S.; AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES, R. M. P. S; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A. **Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos ANVISA.** In: II ENBTEQ - Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química / III Seminário ABIQUIM de Tecnologia. Anais do II ENBTEQ. São Paulo: ABEQ, 2006b.

ANVISA. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal.** Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 4 de fevereiro de 2011.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology.** v. 83, p. 111–114, 2002.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today.** v. 133–135, p. 548–554, 2008.

ANWAR, F.; RASHID, U.; ASHRAF, M.; NADEEM, M. Okra (*Hibiscus esculentus*) seed oil for biodiesel production. **Applied Energy.** v. 87, p. 779–785, 2010.

AOAC, Association of Official Agricultural Chemists. **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International.** 16th ed., P. ed. Arlington: AOAC International, 1995.

AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices.** 4. ed. Champaign, 1990.

ARAUJO, V. K. W. S.; HAMACHER, S.; SCAVARDA, L. F. Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. **Bioresource Technology.** v. 101, p. 4415–4422, 2010.

ATADASH, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 1999–2008, 2010.

BAJAJ, A.; LOHAN, P.; JHA, P. N.; MEHROTRA, R. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 62, p. 9–14, 2010.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**. v. 87, p. 1815–1835, 2010.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 9, p. 363–378, 2005.

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

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 1628–1634, 2009.

BAUTISTA, L. F.; VICENTE, G.; RODRÍGUEZ, R.; PACHECO, M. Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. **Biomass and Bioenergy**. v. 33, p. 862–872, 2009.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 1716–1721, 2008.

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 and Fuels**. v. 23, p. 5165–5172, 2009.

BOER, K.; BAHRI, P. A. Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review. **Biomass and bioenergy**. v. 35, p. 983–991, 2011.

BOEY, P. L.; MANIAMA, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 168, p. 15–22, 2011.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN M. C.; BRITO, A. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 102, p. 310–315, 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível 2011**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 12 de Abril de 2012.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo. **Resolução ANP n° 7, de 19 de março de 2008**. Disponível em : <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 12 de Abril de 2012.

BRASIL. **Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005 – Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Disponível em: <<http://planalto.gov.br>> Acesso em: 28 de Janeiro de 2011.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais . **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 28(3), p. 564-570, jul.-set., 2008.

BRÖLL, .D; KAUL, C.; KRÄMER, A.; KRAMMER, P.; RICHTER, T.; JUNG, M.; VOGEL, H.; ZEHNER, P. Chemistry in Supercritical Water. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 38, p. 2998-3014, 1999.

BUNYAKIAT, K., MAKMEE, S., SAWANGKEAW, R., NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. **Energy and Fuels**. v.20, p. 812-817, 2006.

CABALLERO, V.; BAUTISTA, F. M.; CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A.; HIDALGO, J. M.; LUQUE, R.; MACARIO, A.; GIORDANO, G. Sustainable preparation of a novel

glycerol-free biofuel by using pig pancreatic lipase: Partial 1,3-regiospecific alcoholysis of sunflower oil. **Process Biochemistry**. v. 44, p. 334–342, 2009.

CANAKCI, M. The potencial of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 183-190, 2007.

CECHI, K. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999.

CHOUHAN A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p. 4378–4399, 2011.

CHUNG, K.; CHANG, D.; PARK, B. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 7438–7443, 2008.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JR., J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 204 – 211, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v.23, p. 531-537, 2000.

DA MOTTA, P. E. F.; CURI, N.; DE OLIVEIRA-FILHO, A. T.; GOMES, J. B. V. Ocorrência de Macaúba em Minas Gerais: relação com atributos clamáticos, pedológicos e vegetacionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 37, p. 1023-1031, 2002.

DALAI, A. K.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C. Biodiesel productions from vegetable oils using heterogeneous catalysts and their applications as lubricity additives. **IEEEIC Climate Change Technology Conference**, EICCCC art 4057358, 2006.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIMA, R.; SOLEDADE, L. E. B.;

SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**. v. 90, p. 773–778, 2011.

DE OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; DE OLIVEIRA, J. V. Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 121-124, p.553-560, 2005.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical metanol. **Energy Conversion and Management**. v.43, p. 2349-2356, 2002.

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, p. 2093-2109, 2003.

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

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

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass and Bioenergy**. v. 33, p. 113 – 118, 2009a.

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

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**. v. 50, p. 923–927, 2009c.

DEMIRBAS, A. Methylation of wood fatty and resin acids for production of biodiesel. **Fuel**. v. 90, p. 2273–2279, 2011.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product composition and quality. **Energy and Fuels**. v. 22, n. 6, p. 3889-3893, 2008.

DIZGE, N.; KESKINLER, B. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. **Biomass and bioenergy**. v. 32, p. 1274-1278, 2008.

DIZGE, N.; KESKINLER, B.; TANRISEVEN, A. Biodiesel production from canola oil by using lipase immobilized onto hydrophobic microporous styrene-divinylbenzene copolymer. **Biochemical Engineering Journal**. v. 44, p. 220-225, 2009.

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

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; PARDAL, A.; MARTÍNEZ, G. Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 91, p. 1530-1536, 2010.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and bioenergy**. v. 35, p. 3787-3809, 2011.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 2205-2224, 2009.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**. v. 26, p. 487-494, 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidant stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola**. v. 62, p. 291-295, 2005a.

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 (1), p. 19-23, 2005b.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via CG/MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 10, n. 6, p. 469-477, 1999.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from macauba fruit. **Journal of Analytical and Applied Purolysis**. v. 72, p. 103-111, 2004.

FRANCO, Z.; NGUYEN, Q. D. Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends. **Fuel**. v. 90, p. 838–843, 2011.

GHANEI, R.; MORADI, G. R.; TAHERPOURKALANTARI, R.; ARJMANDZADEH, E. Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 1593–1598, 2011.

GIANNELOS, P. N.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G. Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. **Industrial Crops and Products**. v. 16, p. 1–9, 2002.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 73, p. 317–326, 2007.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**. v. 33, p. 1646– 1653, 2008.

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, p. 286–292, 2009.

- HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**. v. 86, p. 442–447, 2007.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1502–1514, 2009.
- HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 143–169, 2012.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social** – Cadernos de Altos Estudos. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.
- IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**. v. 87, p. 1–6, 2008.
- ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; PHAN, A.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**. v. 87, p. 3490–3496, 2008.
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 7 ed. Oxford: Pergamon Press, 1992.
- JACHMANIÁN, I.; GIL, M.; GROMPONE, M. A. Mejoramiento de las propiedades térmicas y nutricionales de la grasa vacuna uruguya mediante interesterificación enzimática. **Aceites y Grasas**. v. 46, Tomo XII, n. 1, p. 84-92, 2002.
- JITPUTTI, J.; KITTIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 116, p. 61–66, 2006.
- KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 1425–1429, 2005.



KAYA, C.; HAMAMCI, C.; BAYSAL, A.; AKBA, O.; ERDOGAN, S.; SAYDUT, A. Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**. v. 34, p. 1257–1260, 2009.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**. v. 93, p. 1–12, 2012.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 84, p. 385–392, 2007.

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

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

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

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHASHI, N. N.; REANEY, M. J. Preparation and characterization of biodiesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**. v. 80, p. 53-62, 2002.

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.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**. v. 87, p. 1083–1095, 2010.

- LI, Q.; YAN, Y. Production of biodiesel catalyzed by immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase from *Sapium sebiferum* oil in micro-aqueous phase. **Applied Energy**. v. 87, p. 3148–3154, 2010.
- LIANG, J.; REN, X.; WANG, J.; JINAG, M.; LI, Z.; Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 38, n. 3, p. 275-280, 2010.
- LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; DA SILVA, C. M.; DOS SANTOS, L. S. S.; JUNIOR, J. R. S.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v.30, n. 3, p. 600-603, 2007.
- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**. v. 8, p. 1107–1111, 2007.
- LORENZI, G. .M. A. C. **Acrocomia aculeata (Jacq) Lodd. Ex Mart – Arecaceae: Bases para o extrativismo sustentável**. Curitiba, 2006. Tese de doutorado em Agronomia - Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2006.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering**. v. 33, p. 1091–1096, 2009.
- LUBES, Z. I. Z; ZAKARIA, M. Analysis of parameters for fatty acid methyl esters production from refined palm oil for use as biodiesel in the single- and two-stage processes. **Malaysian Journal of Biochemistry and Molecular Biology**. v. 17, 5-9, 2009.
- LUCENA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 47, p. 6885–6889, 2008.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, p. 1-15, 1999.

MACARIO, A.; MOLINER, M.; CORMA, A.; GIORDANO, G. Increasing stability and productivity of lipase enzyme by encapsulation in a porous organic–inorganic system. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 118, p. 334–340, 2009.

MACEIRAS, R.; VEGA, M.; COSTA, C.; RAMOS, P.; MÁRQUEZ, M. C. Effect of methanol content on enzymatic production of biodiesel from waste frying oil. **Fuel**. v. 88, p. 2130-2134, 2009.

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

MAHER, K. D.; BRESSLER, C. D. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2351–2368, 2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 10, p. 248–268, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 83, p. 819-822, 2006.

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

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M. **Introdução à ciência de alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002.

MOSER, B. R. Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleic peanut and walnut oils and evaluation as biodiesel. **Fuel**. v. 92, p. 231–238, 2012.

MOURA, E. F.; MOTOIKE, S. Y.; VENTRELLA, M. C.; DE SÁ JÚNIOR, A. Q.; CARVALHO, M. Somatic embryogenesis in macaw palm (*Acromia aculeata*) from zygote embryos. **Scientia Horticulturae**. v. 119, p. 447-454, 2009.

- MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F. Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 45, p. 94–101, 2008.
- MOURA, E. F.; VENTRELLA, M. C.; MOTOIKE, S. Y. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). **Scientia Agricola**. v. 67, n. 4, p. 399-407, 2010.
- NABI, M. N.; RAHMAN, M. M.; AKHTER, M. S. Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. **Applied Thermal Engineering**. v. 29, p. 2265–2270, 2009.
- NOGUEIRA, B. M.; CARRETONI, C.; CRUZ, R.; FREITAS, S.; MELO JR. P. A.; COSTA-FÉLIX, R.; PINTO, J. C.; NELE, M. Microwave activation of enzymatic catalysts for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 67, p. 117–121, 2010.
- OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 24, n. 2, p. 178-182, 2004.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
- PATIL, P; DENG, S.; RHODES, J. I.; LAMMERS, P. J. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. **Fuel**. v. 89, p. 360–364, 2010.
- PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**. v. 87, p. 3490–3496, 2008.
- PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 53, p. 53–59, 2010.
- PRAUSNITZ, J.M; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**. 3 ed., New Jersey: Prentice Hall, 1999.

PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; CORREIA, M. J. N.; DIAS, A. P. S.; BORDADO, J. C. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel. **Fuel**. v. 89, p. 3602–3606, 2010.

QIAN, J.; SHI, H.; YUN, Z. Preparation of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil produced by two-phase solvent extraction. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 7025–7031, 2010.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral Com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**. v. 32 (3), p.793-808, 2009.

RANGANATHAN, S.V.; NARASIMHAN, S.L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 3975-3981, 2008.

REFAAT, A. A.; ATTIA, N. K.; SIBAK, H. A.; EL SHELTAWY, S. T.; WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**. v. 48, p. 184–188, 2007.

RODRIGUES, H. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana – *Acrocomia aculeata***. Riberão Preto, 2007. Tese de doutorado em Química - Universidade de São Paulo (USP), 2007.

RODRIGUES, A. R.; PAIVA, A.; SILVA, M. G.; SIMÕES, P.; BARREIROS, S. Continuous enzymatic production of biodiesel from virgin and waste sunflower oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 56, p. 259–264, 2011.

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. n.1, p. 45-50, 2008.

SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel

with supercritical methanol (2001–2009). **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 55, p. 1–13, 2010.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**. v.80, p. 225-231, 2001.

SCHINAS, P.; KARAVALAKIS, G.; DAVARIS, C.; ANASTOPOULOS, A.; KARONIS, D.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E. Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece. **Boimass and Bioenergy**. v. 33, p. 44– 49, 2009.

SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 2151–2161, 2011.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy reviews**. v. 15, p. 4732–4745, 2011.

SHIN, H. S.; LIM, S. M.; KANG, S. C.; BAE, S. Y. Statistical optimization for biodiesel production from rapeseed oil via transesterificaion in supercritical methanol. **Fuel Processing Technology**. v. 98, p. 1–5, 2012a.

SHIN, H. Y.; LEE, S. H.; RYU, J. H.; BAE, S. Y. Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 61, p.134–138, 2012b.

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 and Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 5304-5309, 2007.

SILVA, C. **Produção Contínua de Biodiesel por Transesterificação não catalítica de Óleo de Soja**. Maringá, 2009. Tese de doutorado em Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá (UEM), 2009.

SILVA, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; FILHO, L. C. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in

a microtube reactor. **Fuel Processing Technology**. v. 91, p. 1274- 1281, 2010.

SILVA, C.; LIMA, A. P.; CASTILHOS, F.; FILHO, L. C.; 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. **Fuel Processing Technology**. v.35, p. 526-532. 2011.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**. v. 14, p. 200-216, 2010.

SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p. 1248–1257, 2008.

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

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 4, p. 111-133, 2000.

STANDARD UNE-EN 14103. **Fat and oil oil derivatives: Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2001.

STANDARD UNE-EN 14105: **Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di-, e triglicéridos**. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2003.

TABILE, R.; LOPES, A.; DABDOUB, M. J.; DA CAMARA, F. T.; FURLANI, C. E. A.; DA SILVA, R. P. Biodiesel de mamonas do diesel interior e metropolitano em trator agrícola. **Engenharia Agrícola**. v. 29, n. 3, p. 412-423, 2009.

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, T.; LU, J.; NIE, K.; DENG, L.; WANG, F. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. **Biotechnology Advances**. v. 28, p.628–634, 2010a.

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

TAN, K. T.; GUI, M. M.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 53, p. 82–87, 2010c.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**. v. 81, p. 1 – 6, 2003.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**. v. 33, p. 1558–1563, 2008.

TRENTIN, C. M.; LIMA, A. P.; ALKIMIMA, I. P.; SILVA, C.; CASTILHOS, F.; MAZUTTI, M. A.; OLIVEIRA, J. V. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 952–958, 2011a.

TRENTIN, C. M.; LIMA, A. P.; ALKIMIMA, 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. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 56, p. 283–291, 2011b.

VASUDEVAN, P.T.; BRIGGS, M. Biodiesel production-current state of the art and challenges. **Journal of Industrial Microbiology Biotechnology**. v. 35, p. 421-430, 2008.



VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. **Industrial e Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 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 and Fuels**. v. 22, p. 2805-2809, 2008.

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

VIEITEZ, I. **Transesterificación on alcoholes supercríticos como alternativa para la producción de biodiesel**. Montevideo, 2010. Tese de doutorado em Química - Universidad de la República, Uruguay, 2010.

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

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. **The Journal fo Supercritical Fluids**. v. 56, p. 271-276, 2011a.

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

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 936-939, 2007.

ZANETTE, A. F.; BARELLA, R. A.; PERGHER, S. B. C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; MAZUTTI, M. A.; SILVA, E. A.;

OLIVEIRA, J. V. Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**. v. 36, p 726-731, 2011.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**. v. 30, p. 267–272, 2006.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**. v. 86, p. 328–333, 2007a.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**. v. 48, p. 184–188, 2007b.

WARABI Y.; KUSDIANA D.; SAKA S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**. v. 91, p. 283–287, 2004.

## APÊNDICE A – TÉCNICAS ANÁLITICAS

### 5.4 A.1 QUANTIFICAÇÃO DE MONOACILGLICERÍDEOS, DIACILGLICERÍDEOS E TRIACILGLICERÍDEOS

Para quantificar monoacilglicerídeos (MAG), diacilglicerídeos (DAG) e triacilglicerídeos (TAG), mediu-se gravimetricamente 100 mg de amostra de óleo em um balão volumétrico de 10 mL e foi adicionado 100  $\mu\text{L}$  do derivatizante N-metil-N-trimetilsilítífluoroacetamida (MSTFA)/piridina. Realizado a agitação da solução, deixou-a parada por 15 minutos em temperatura ambiente. Esse tempo foi necessário para promover a derivatização dos álcoois livres a seus correspondentes ésteres trimetilsilicos, em recipiente fechado. Em seguida, completou o volume (10 mL) do balão com n-heptano e transferiu-se uma alíquota de 1 mL dessa solução para um *vial*. Então, injetou a amostra derivatizada em um cromatógrafo gasoso (CG), marca Shimadzu CG-14B. No cromatógrafo possuía uma coluna Optima – 1 TG (Machery-Naguel) de 10 m x 0,32 mm x 0,10  $\mu\text{m}$  e um detector de ionização de chama (FID). A pressão do gás de arraste (nitrogênio) de 70 kPa e o volume injetado foi de 1  $\mu\text{L}$ . As condições de operação do cromatógrafo foram segundo a Norma nº 14105, do Comitê Europeu para Padronizações. A temperatura inicial da coluna foi de 50 °C por 1 minuto, 15 °C.min<sup>-1</sup> até 180 °C, 7 °C.min<sup>-1</sup> até 230 °C, e 10 °C.min<sup>-1</sup> até 380 °C, e permaneceu por 8 minutos. Os procedimentos para determinação da concentração de MAG, DAG e TAG estavam de acordo com as normas EN 14105 (2003) e foram realizadas em duplicata. Para a determinação de MAG, DAG e TAG utilizou-se a equação da reta da curva de calibração construída a partir da concentração conhecida de monooleína, dioleína e trioleína e suas respectivas área no cromatograma, conforme a norma EN 14105 (2003) descreve. Essas determinações foram realizadas no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai.

### A.2 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Foi pesado entre 40 a 90 mg da amostra de óleo em um tubo de ensaio com tampa. Com uma pipeta graduada adicionou-se 1,5 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 N no tubo. O tubo foi fechado e colocado num banho de água com temperatura de 100 °C por 10 minutos. Após esse tempo, retirou o tubo do banho e deixou esfriar, então, adicionou-se 2 mL de solução metanólica de BF<sub>3</sub> 14 % e

colocou-o novamente no banho por 5 minutos. Em seguida, deixou o tubo com a amostra esfriar por 1 minuto, adicionou-se 2 mL de heptano e agitou-se por 30 segundos. Então, adicionou-se 5 mL de solução saturada de cloreto de sódio e agitou-se novamente por 30 segundos. Depois, deixou ocorrer a decantação das fases, na fase superior contém o solvente orgânico com os ésteres metílicos e na inferior é a fase aquosa. Com uma pipeta de Pasteur retirou-se a fase superior e colocou-a num tubo de centrífuga. Em seguida, adicionou-se sulfato de sódio anidro para secar a amostra e realizou-se a centrifugação do mesmo. Transferiu-se a amostra para um vial e realizou-se a análise com um cromatógrafo gasoso da Shimadzu GC-14B, equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SGE BPX70. O programa de temperatura utilizado no cromatógrafo foram: início a 160 °C, após aquecimento a 4 °C.min<sup>-1</sup> até 230 °C, com permanência nessa temperatura por 10 minutos. O resultado para perfil de ácido graxo são expressos em relação a porcentagem da área do pico. Essas determinações foram realizadas no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai.

### A.3 ANÁLISE QUALITATIVA DAS CLASSES DOS LIPÍDEOS POR CROMATOGRAFIA DELGADA

Para a determinação qualitativa das classes dos lipídeos realizou-se a pesagem em torno de 30 mg de óleo em um tubo de ensaio e adicionou-se 1 mL de hexano. Para preparação da placa cromatográfica, adicionou-se uma mistura de solvente (hexano/dietil-éter/ácido acético na proporção de 80:20:1) na câmara de desenvolvimento. Colocou-se a placa cromatográfica recoberta de sílica - Polygram Sil G (previamente cortada e sem amostra) na câmara de desenvolvimento, deixou a placa até ficar embebida pela mistura de solventes. Retirou-se a placa da câmara e esperou a evaporação dos solventes. Então, adicionou-se com uma micropipeta 1 µL da amostra e os padrões na placa. Em seguida, colocou-se a placa na câmara de desenvolvimento (que contém a mistura de solventes), deixou o processo correr até a fase móvel chegar ao final da placa. Depois, verificou-se os resultados.

#### A.4 DETERMINAÇÃO DE POLÍMEROS DE TRIACILGLICERÍDEOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A determinação de polímeros de triacilglicerídeos foi realizada conforme Vieitez (2010), com utilização do método da AOCS Cd 22-91. Utilizou um equipamento de CLAE da Shimadzu 20A, com detector tipo Light-scattering (ELSD) e uma coluna Plgel (comprimento de 30 cm e diâmetro interno de 0,75 cm) de tamanho de partícula de 5  $\mu\text{m}$  e 100 Å de poro.

Pesou-se 200 mg de óleo em um tubo cônico e adicionou-se 15 mL de tetrahydrofurano (THF), em seguida realizou-se agitação até completa diluição do óleo. Depois adicionou-se 50 mg de sulfato de sódio anidro, agitou-se e centrifugou-se a amostra. Retirou-se 50 a 100  $\mu\text{L}$  da amostra com um micropipeta e efetuou-se a injeção com um loop de 20  $\mu\text{L}$ . Eluída a amostra com a fase móvel a uma velocidade de 0,5 – 1,0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A quantificação dos polímeros de triacilglicerídeos foi determinada de acordo com a equação 3.1.

$$\text{Polímeros (\%)} = \frac{\text{APT}}{\sum A} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde,

APT: Somatório das áreas correspondentes aos picos obtidos no cromatograma para os polímeros de triacilglicerídeos;

$\sum A$ : Somatório das áreas de todos os picos.

A determinação de polímeros foi realizado no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai.

#### A.5 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTO POLARES E NÃO POLARES

Na determinação de composto polares e não polares utilizou-se o método 2.507 da IUPAC. Pesou-se 19 g de sílica gel seca da marca Merck (0,063 x 0,2 mm) e adicionou-se 1 g de água. Após adicionou-se 50 mL de uma mistura dos solvente éter de petróleo e éter etílico (90:10), então, transferiu-se toda essa massa de sílica com a mistura de solvente para a coluna de separação de HPLC da Shimadzu 20A com

detector tipo Light-scattering (ELSD) equipado com uma coluna Plgel (30 cm x 0,75 cm, 5  $\mu$ m), 100Å de poro, Agilent Technologies. Pesou-se 1,0 g de óleo em um Bécker de 80 mL, dissolveu-se essa amostra no menor volume possível da mistura de solvente e homogenizou-se. Pesou-se um balão de fundo redondo e colocou-o de baixo da coluna cromatográfica. Em seguida, adicionou-se 150 mL da mistura de solvente na coluna, e obteve-se os composto não polares. Ao finalizar a passagem da mistura realizou-se a rotaevaporação do solvente até peso constante. Para separar os compostos polares, colocou-se um balão de fundo redondo previamente pesado na coluna, então, adicionou-se 150 mL de éter etílico. Para determinação dos compostos polares utilizou-se a equação 3.2.

$$\text{Polares (\%)} = \frac{(M_A - M_{NP})}{M_A} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde,

$M_A$  : massa do óleo (g)

$M_{NP}$  : massa dos compostos não polares (g)

Essa análise foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai.

## A.6 QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

Na quantificação de ésteres de ácidos graxos das amostras de biodiesel, pesou-se gravimetricamente em torno de 250 mg de biodiesel e transferiu-se para um balão volumétrico de 10 mL. Nesse balão adicionou-se n-heptano até o menisco. Então, transferia-se uma alíquota de 50  $\mu$ L desta solução para um balão volumétrico de 1 mL e adicionou-se 50  $\mu$ L de padrão interno de heptadecanoato de metila (C17:0) na concentração de 5000 mg.L<sup>-1</sup> e completou-se, novamente, o volume com n-heptano.

Essa alíquota de 1 mL foi transferida para um vial, e depois injetada em um cromatógrafo gasoso (CG), marca Shimadzu 2010, com injetor automático, Split, e detector de ionização de chama, FID. Utilizou-se uma coluna capilar Rtx-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2001), do Comitê Europeu para Padronizações. A temperatura inicial da coluna

foi 120 °C e permaneceu por 1 minuto nessa temperatura, seguido pelo aquecimento de 15 °C.min<sup>-1</sup> até 180 °C e permaneceu por 2 minutos nessa temperatura, e novamente aquecendo 5 °C.min<sup>-1</sup> até 250 °C e manteve-se assim por mais 2 minutos. Ar sintético e nitrogênio eram utilizados como gases de arraste e a temperatura do injetor e detector foi de 250 °C e a taxa de split de 1:50.

Para o preparo das amostras utilizou-se a metodologia descrita por Silva et al. (2009), Bertoldi et al. (2009) e Trentin et al. (2011a) e as condições cromatográficas foram de acordo com a norma EN 14103 (2001). As amostras de biodiesel coletadas e evaporadas até peso constante foram preparadas e injetadas em cromatógrafo gasoso e o cálculo do conteúdo de ésteres da amostra obtinha-se através da equação 3.3, que está de acordo com EN 14103 (2001). As análises de quantificação de ésteres de ácidos graxos foram feitas em duplicata e é expressa em % em massa.

$$\text{Conteúdo de Éster (\%, m/m)} = \left( \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

- ∑A: Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0);
- A<sub>PI</sub>: Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);
- C<sub>PI</sub>: Concentração do Padrão Interno na amostra injetada (mg/L);
- C<sub>amostra</sub>: Concentração da amostra injetada (mg/L).

## A.7 DECOMPOSIÇÃO

Conforme Vieitez et al. (2008), para determinação da decomposição dos ácidos graxos metílicos e etílicos e seus respectivos ésteres, as amostras foram tratadas com BF<sub>3</sub>/MeOH (AOCS, 1990) para derivatização completa de todos os ácidos graxos (mono-, di- e triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres etílicos) em seus correspondentes ésteres metílicos. Após a derivatização, as amostras foram analisadas conforme condições cromatográficas descritas pela EN 14103 (2001).

Para avaliar a porcentagem de decomposição, se admitiu que o ácido palmítico estava livre de degradação, devido sua alta estabilidade (VIEITEZ et al., 2008). As análises foram realizadas em duplicata para

cada amostra e o cálculo para determinação da decomposição do biodiesel foi efetuado conforme a fórmula abaixo:

$$\text{Decomposição (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{\sum P_i}{P_{16:0}} \right)_S \times \left( \frac{P_{16:0}}{\sum P_i} \right)_O \right] \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

$\sum P_i$  : Somatório da porcentagem de todos os ésteres de ácidos graxos;

$P_{16:0}$  : Porcentagem de C:16;

Subscrito “S”: composição do biodiesel;

Subscrito “O”: composição do óleo original.

A análise de degradação foi realizada no Laboratório de Grasas y Aceites da Faculdade de Química da Universidad de La Republica (UDELAR) no Uruguai.



## APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DE POLÍMEROS

### B.1 DETERMINAÇÃO DE POLÍMEROS DE TRIACILGLICERÍDEOS DO ÓLEO DE FRITURA E ÓLEO DE MACAÚBA

Essa determinação foi realizada através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No cromatograma verifica-se picos com tempos de retenção diferentes dos picos dos compostos triacilglicerídeo, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo, indicando a presença de polímeros na amostra. O resultado para polímeros é expresso em relação a porcentagem da área do pico. As Figuras B.1 e B.2 representam os cromatogramas da análise de polímeros do óleo de fritura e macaúba, respectivamente.

Figura B.1 – Cromatograma da determinação de polímeros no óleo de fritura de soja.

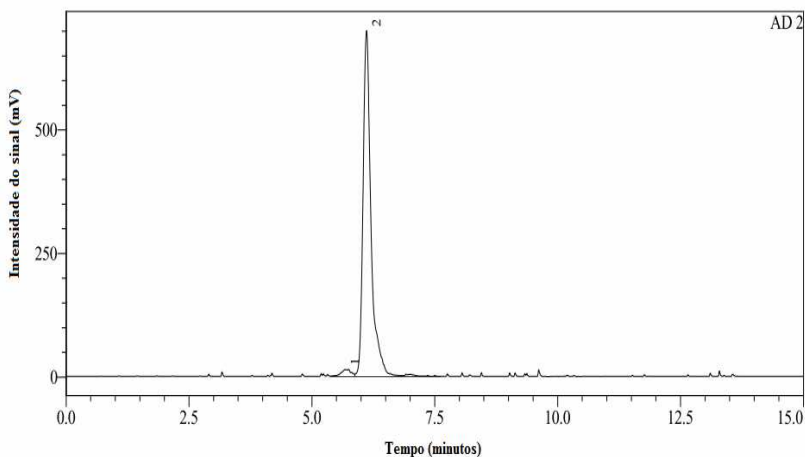
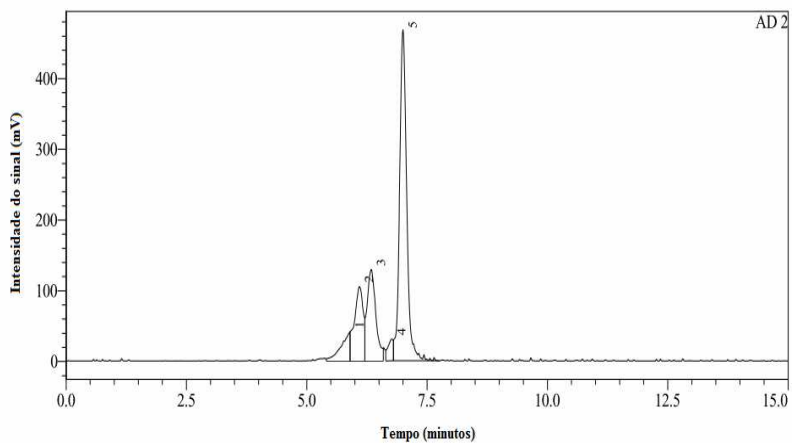


Figura B.2 – Cromatograma da determinação de polímeros no óleo de macaúba.



## APÊNDICE C – CONTEÚDO DE ÉSTERES

### C.1 CONTEÚDO DE ÉSTERES DO EXPERIMENTO DE ESTABILIDADE DO REATOR

Tabela I – Conteúdos de ésteres do experimento de estabilidade do reator

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Conteúdo de ésteres (% m/m)</b>
23,3	60,1
46,7	59,8
70	60,3
93,3	59,3
116,7	60,4
140	61,5
163,3	60,4

### C.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Tabela II – Condições experimentais utilizadas nas reações

<b>Condição reacional</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Razão molar (óleo/álcool)</b>	<b>Teor de água (%)</b>
1	300	10	1:20	0
2	350	10	1:20	0
3	300	20	1:20	0
4	350	20	1:20	0
5	300	10	1:40	0
6	350	10	1:40	0
7	300	20	1:40	0
8	350	20	1:40	0
9	300	10	1:20	10
10	350	10	1:20	10
11	300	20	1:20	10
12	350	20	1:20	10
13	300	10	1:40	10
14	350	10	1:40	10
15	300	20	1:40	10
16	350	20	1:40	10
17	325	15	1:30	5
18	375	15	1:30	5
19	375	20	1:40	0

### C.3 CONTEÚDO DE ÉSTERES E DESVIO PADRÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA EM METANOL SUPERCRÍTICO

Tabela III – Conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de fritura e metanol em condições supercríticas

Condição reacional	Conteúdo de ésteres (% m/m)				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	64,4	33,6	29,7	19,4	15,6
2	36,8	43,6	46,8	53,8	55,3
3	64,9	48,8	47,0	40,7	36,8
4	34,3	37,7	40,0	47,5	52,5
5	65,5	57,0	49,7	43,8	38,4
6	55,1	60,9	66,2	68,9	68,1
7	72,8	55,8	53,0	50,8	49,1
8	26,3	45,1	47,1	53,4	55,8
9	75,2	59,3	54,4	50,5	39,7
10	37,7	45,0	46,6	48,6	58,0
11	77,4	63,6	58,3	47,2	39,8
12	37,2	39,9	43,2	47,5	54,9
13	79,0	64,2	53,1	47,5	45,1
14	55,0	61,6	64,5	66,9	66,7
15	81,8	63,6	54,7	51,3	49,5
16	34,4	36,9	50,7	56,8	61,2
17	59,0	64,2	69,0	69,7	59,6

Tabela IV – Desvio padrão dos conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de fritura e metanol em condições supercríticas

Condição reacional	Desvio padrão dos conteúdos de ésteres				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	1,98	0,45	0,32	0,67	0,47
2	0,77	0,63	0,65	0,89	0,71
3	0,96	0,33	0,82	0,34	0,55
4	1,02	0,89	0,45	0,92	0,84
5	1,85	1,03	0,66	0,49	0,56
6	0,54	0,99	0,82	0,54	1,93
7	1,04	0,87	0,65	0,76	0,42
8	0,66	0,57	1,87	0,55	0,56
9	0,78	1,09	0,71	0,81	0,67
10	0,43	0,88	0,59	0,79	0,49
11	0,90	0,93	0,56	0,88	0,87
12	0,61	0,64	0,88	0,72	0,80
13	0,73	0,89	0,69	0,40	0,94
14	0,56	0,48	0,39	1,22	0,86
15	0,83	0,33	0,70	0,99	1,25
16	0,55	0,92	0,96	1,01	0,99
17	0,89	1,65	1,07	1,23	1,09

#### C.4 CONTEÚDO DE ÉSTERES E DESVIO PADRÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA EM ETANOL SUPERCRTICO

Tabela V- Conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de fritura e etanol em condições supercríticas

Condição reacional	Conteúdo de ésteres (% m/m)				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	37,5	36,8	28,7	28,1	23,3
2	29,1	32,3	33,3	38,9	45,0
3	49,9	37,9	33,9	26,8	23,7
4	27,8	33,6	34,9	36,1	41,5
5	52,4	34,9	34,3	30,6	28,5
6	39,8	52,1	56,6	59,2	62,1
7	64,7	43,8	37,4	30,0	20,9
8	47,2	48,7	50,9	52,6	55,6
9	60,0	55,5	53,7	36,4	28,1
10	35,9	41,5	42,7	54,2	61,6
11	69,1	66,7	48,9	42,6	41,6
12	33,7	40,1	42,9	47,2	52,4
13	64,7	62,2	60,6	47,4	15,4
14	54,1	58,9	61,0	63,8	68,2
15	70,9	62,9	60,8	49,8	23,9
16	27,3	33,3	55,8	57,7	61,1
17	76,4	82,2	77,4	63,1	60,3

Tabela VI- Desvio padrão dos conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de fritura e etanol em condições supercríticas

Condição reacional	Desvio padrão dos conteúdos de ésteres				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	0,75	0,69	0,45	0,81	0,48
2	0,89	0,96	0,34	0,65	0,56
3	1,09	0,97	0,79	0,89	0,43
4	0,84	0,59	0,83	0,48	0,68
5	0,76	0,68	0,49	0,81	0,83
6	0,59	1,07	0,91	0,75	0,87
7	0,87	0,77	0,88	0,69	0,56
8	0,96	0,68	0,93	0,99	0,87
9	1,07	0,45	0,59	1,05	0,85
10	0,93	0,89	0,64	1,66	0,88
11	0,94	0,84	0,98	0,95	0,91
12	0,82	1,03	0,47	0,84	0,94
13	1,35	0,91	0,66	0,77	0,99
14	1,06	0,75	0,65	1,25	0,87
15	1,13	0,98	0,79	0,96	0,69
16	0,84	0,66	0,87	0,83	0,74
17	1,04	1,29	0,90	1,15	0,72

### C.5 CONTEÚDO DE ÉSTERES E DESVIO PADRÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA EM METANOL SUPERCRÍTICO

Tabela VII - Conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de macaúba e metanol em condições supercríticas

Condição reacional	Conteúdo de ésteres (% , m/m)				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	45,9	45,0	46,0	31,8	22,3
2	50,5	50,7	49,1	50,0	44,8
3	56,0	52,6	53,0	52,9	50,6
4	33,8	44,8	46,4	48,1	57,2
5	49,6	49,8	51,8	47,5	47,3
6	33,9	35,0	37,9	52,4	53,9
7	55,6	54,6	55,4	55,7	53,6
8	54,6	53,6	55,9	56,1	57,8
9	46,5	45,2	44,5	43,9	40,5
10	32,0	41,2	47,5	35,3	37,4
11	48,9	46,4	45,7	45,2	26,3
12	37,1	39,6	43,5	46,3	53,8
13	43,4	44,3	45,1	45,5	46,3
14	42,7	46,1	48,1	48,1	47,0
15	46,1	52,0	54,8	59,2	52,5
16	34,4	41,0	50,0	58,3	62,1
17	54,0	54,4	59,1	50,6	49,2
18	64,2	73,8	73,1	78,5	76,3
19	40,8	69,4	70,3	71,1	77,8



Tabela VIII – Desvio padrão dos conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de macaúba e metanol em condições supercríticas

Condição reacional	Desvio padrão dos conteúdos de ésteres				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	0,67	0,90	0,98	1,02	0,97
2	0,84	0,96	0,93	0,71	1,32
3	0,52	0,68	0,95	0,68	0,45
4	0,66	0,77	0,84	1,34	0,58
5	0,83	0,76	0,95	1,00	0,86
6	0,68	0,44	0,86	0,99	0,82
7	0,67	0,88	0,83	0,68	0,66
8	0,78	0,91	1,05	0,54	0,64
9	1,02	1,36	0,67	0,76	0,78
10	0,95	0,90	0,78	0,89	0,67
11	0,92	0,98	0,75	0,87	0,75
12	0,84	0,99	0,96	0,66	0,90
13	0,87	0,67	1,09	0,93	0,92
14	0,83	0,55	0,97	0,99	0,79
15	0,90	0,89	0,85	1,02	0,76
16	0,96	0,88	0,88	0,48	0,89
17	1,06	0,79	0,94	0,59	0,85
18	0,99	0,67	0,95	1,50	0,56
19	0,87	1,30	0,43	1,32	1,00

### C.6 CONTEÚDO DE ÉSTERES E DESVIO PADRÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA EM ETANOL SUPERCRÍTICO

Tabela IX - Conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de macaúba e etanol em condições supercríticas

Condição reacional	Conteúdo de ésteres (% m/m)				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	44,9	43,4	43,1	41,7	40,7
2	47,4	47,3	44,9	44,5	42,5
3	54,3	53,2	52,3	45,3	44,8
4	37,2	46,8	55,4	44,8	41,7
5	55,3	45,0	44,4	43,5	41,3
6	59,4	50,1	41,2	41,0	34,0
7	59,6	56,0	53,8	50,8	48,1
8	52,0	55,5	64,4	38,7	35,6
9	46,7	47,1	45,8	44,8	45,4
10	49,5	46,1	44,2	43,0	39,9
11	55,3	53,1	51,9	49,7	45,9
12	44,9	47,6	50,0	59,5	54,8
13	42,0	38,5	28,1	29,0	29,3
14	41,6	34,8	33,1	27,4	28,0
15	35,0	44,6	34,5	34,7	35,8
16	42,9	46,3	47,6	33,5	35,3
17	54,4	59,2	69,6	65,0	53,8
18	54,3	53,1	60,9	63,1	64,4
19	55,5	61,4	59,3	64,9	21,4

Tabela X – Desvio padrão dos conteúdos de ésteres dos experimentos com óleo de macaúba e etanol em condições supercríticas

Condição reacional	Desvio padrão dos conteúdos de ésteres				
	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )				
	1	1,5	2	2,5	3
1	0,78	1,06	0,67	1,03	0,75
2	0,88	1,03	0,47	1,02	0,73
3	0,83	0,95	0,50	0,96	0,84
4	0,90	0,75	0,98	0,92	0,95
5	0,93	0,78	0,88	0,89	0,93
6	0,67	0,69	0,81	0,91	0,93
7	1,04	0,89	0,99	0,78	0,79
8	1,01	0,86	0,76	0,97	0,59
9	0,98	0,94	0,89	0,94	0,65
10	0,87	0,79	0,88	0,86	0,90
11	1,30	0,99	0,83	0,89	0,63
12	0,69	0,97	0,90	0,94	0,76
13	0,88	0,91	0,79	1,04	0,77
14	0,68	0,95	0,67	0,82	0,93
15	0,70	0,86	0,45	0,96	0,95
16	0,80	0,88	0,59	0,90	1,08
17	0,83	1,04	0,63	0,92	1,00
18	0,89	1,02	0,75	1,07	0,95
19	1,67	1,20	1,09	0,93	0,83