



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**JOANA BERCHT CANOZZI**

**AVALIAÇÃO DO EXTRATO DA SEMENTE DO MARACUJÁ  
(*PASSIFLORA EDULIS* SIMS) OBTIDO POR EXTRAÇÃO COM  
DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: INFLUÊNCIA DO  
EMPREGO DE CO-SOLVENTE E POSSÍVEIS IMPACTOS DA  
APLICAÇÃO NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM  
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

**FLORIANÓPOLIS  
2013**



JOANA BERCHT CANOZZI

**Avaliação do extrato da semente do maracujá (*Passiflora edulis* Sims) obtido por extração com dióxido de carbono supercrítico: influência do emprego de co-solvente e possíveis impactos da aplicação no processo de transesterificação com fluidos supercríticos.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan.

FLORIANÓPOLIS  
2013

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

**Canozzi, Joana Bercht**

Avaliação do extrato da semente do maracujá (*Passiflora edulis* Sims) obtido por extração com dióxido de carbono supercrítico: influência do emprego de co-solvente e possíveis impactos da aplicação no processo de transesterificação com fluidos supercríticos / Joana Bercht Canozzi; orientador, Ariovaldo Bolzan – Florianópolis, SC, 2013.

152 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Maracujá. 3. Etanol. 4. Biodiesel. 5. Fluido supercrítico. I. Bolzan, Ariovaldo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**JOANA BERCHT CANOZZI**

**Avaliação do extrato da semente do maracujá (*Passiflora edulis* Sims) obtido por extração com dióxido de carbono supercrítico: influência do emprego de co-solvente e possíveis impactos da aplicação no processo de transesterificação com fluidos supercríticos.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Centro Tecnológico de Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan  
Orientador

---

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado  
Coordenador do POSENQ

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado  
Membro

---

Prof. Dra. Cíntia Soares

---

Prof. Dra. Débora de Oliveira

Florianópolis, 30 de setembro de 2013



## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Prof. Ariovaldo pela oportunidade, orientação, disponibilidade, momentos de apoio e incentivo.

Aos colegas Johnatan dos Santos Girardi, Mayra Arauco, Maria Magdalena Espinola Cólman, Rafael Dias e Letícia Alves da Costa por todas as conversas, conselhos, apoio e auxílio prestados no decorrer do curso.

Aos colegas Alessandra Marangoni e Alex Copetti que contribuíram para meu desenvolvimento como aluna de iniciação científica, despertando minha paixão pela pesquisa.

A minha mãe, Marisa Bercht que sempre incentivou meu desenvolvimento técnico-científico, além de acreditar em mim e prestar suporte nos momentos mais desafiantes deste trabalho.

Ao Robson Sacheti pelas palavras de incentivo e por acreditar no meu potencial incondicionalmente.

A todos os colegas e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



**CANOZZI, Joana Bercht. Avaliação do extrato da semente do maracujá (*Passiflora edulis* Sims) obtido por extração com dióxido de carbono supercrítico: influência do emprego de co-solvente e possíveis impactos da aplicação no processo de transesterificação com fluidos supercríticos, 2013. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.**

## **RESUMO**

Interesses políticos, preocupações acerca de questões ambientais e a dependência energética de reservas esgotáveis como o petróleo, têm motivado o desenvolvimento da indústria dos biocombustíveis. O biodiesel derivado de óleos vegetais e gorduras animais é uma alternativa verde ao diesel de petróleo. Esse combustível é obtido a partir da transesterificação de óleos e gorduras. Há diversos métodos para condução desta reação dentre elas a transesterificação supercrítica, a qual não requer a utilização de catalisadores, entretanto demanda a aplicação de condições drásticas de pressão e temperatura para alcance das condições críticas do solvente. Entre os maiores desafios da indústria do biodiesel estão: a busca por matérias-primas capazes de suprir biodiesel de boa qualidade; e a redução dos custos associados ao processo. Produtos derivados do maracujá movimentam tanto o mercado nacional como o internacional, sendo o Brasil responsável por 90% da produção mundial deste fruto. As sementes do maracujá configuram um subproduto dessa indústria com baixo valor agregado, o qual merece atenção. A extração supercrítica com CO<sub>2</sub> é um método ambientalmente favorável de separação empregado como alternativa aos métodos tradicionais os quais utilizam solventes orgânicos. O resultado dos processos que envolvem o emprego de fluidos supercríticos é função da combinação das condições de pressão e temperatura aplicadas. Co-solventes são frequentemente utilizados para modificar as características dos solventes beneficiando processos da indústria química. No presente trabalho foram conduzidas extrações com emprego de CO<sub>2</sub> supercrítico para a obtenção do extrato da semente de maracujá com e sem o emprego de co-solventes variando as condições de pressão (250 e 300bar) e temperatura (55,60 e 70°C). Para todas as extrações foram alcançados rendimentos superiores a 20%. Embora a influência dos parâmetros pressão e temperatura sob o processo tenha demonstrado alta complexidade, o etanol se mostrou uma ótima alternativa como co-solvente para aceleração das extrações, reduzindo significativamente o tempo para obtenção do extrato sem alterar as

propriedades do perfil de triglicerídeos observado. O maior rendimento obtido sem adição de modificador foi 23,97% a 250bar e 60°C decorridos 330 minutos enquanto a adição do modificador conduziu ao rendimento de 23,88% a 300bar e 55°C no tempo de 120 minutos. A análise do perfil de triglicerídeos determinado por cromatografia gasosa do óleo da semente do maracujá apontou este como uma possível alternativa para a aplicação na produção de misturas de biodiesel. O método de transesterificação supercrítica demonstra ser o mais adequado uma vez que apresenta ampla tolerância quanto ao teor de insaturações presentes no óleo, bem como a possíveis contaminantes provenientes da matriz vegetal o do processamento do óleo.

**Palavras – chave:** Maracujá, Etanol, Biodiesel, Fluido Supercrítico, Co-solvente,

**CANOZZI, Joana Bercht. Evaluation of passion fruit (*Passiflora edulis Sims*) seed extract obtained by supercritical carbon dioxide extraction: influence of co-solvent use and possible impacts of its application on lipid conversion with supercritical fluids, 2013. Master Thesis. Universidade Federal de Santa Catarina.**

## **ABSTRACT**

Political interests, environmental concerns and energy dependence of non renewable resources such as petroleum, raise the development of biofuels industry. Biodiesel derived from vegetable oils and animal fats is a green alternative to petroleum diesel. This fuel is obtained via transesterification of oils and fats. There are many methods for conducting this reaction, supercritical transesterification is one of them which does not require catalysts, however demand drastic conditions of pressure and temperature in order to reach solvent critical conditions. Among the biggest challenges of biodiesel industry it can be mentioned: searching for raw materials adequate to generate high quality biodiesel, and reducing process costs. Passion fruit derivate products are representative both in national and international trade. Brazil accounts for 90 % of worldwide production of passion fruit. Passion fruit seeds are byproducts of its industry with low added value that deserves attention. Extraction with supercritical CO<sub>2</sub> is an environmental friendly method of separation used as an alternative to traditional methods which normally apply organic solvents. The result of processes involving supercritical fluids application is a function of parameters combination such as temperature and pressure conditions. Co-solvents are often used to modify solvent characteristics inducing benefits to chemical processes. The aim of this work was conduct extractions with the use of supercritical CO<sub>2</sub> to obtain the passion fruit seed extract with and without presence of co-solvents varying pressure conditions (250 and 300bar) and temperature (55,60 , and 70 ° C) . For all extractions were achieved yields above 20%. Although the influence of combination parameter pressure and temperature, demonstrated high complexity, ethanol proved to be a great alternative as a co – solvent. This modifier speeds up extraction process significantly reducing the period required to obtain almost the same amount of extract obtained on its absence, without changing its lipid profile. The highest yield obtained without modifier addition was 23.97 % at 250bar and 60 ° C, after 330 minutes. Withal, the modifier addition conducted to the yield of 23.88% at 300bar and 55 ° C after 120 minutes. Analysis of the triglyceride profile

conducted by gas chromatography of passion fruit seed oil, qualified it as a possible alternative for use in biodiesel blends. The supercritical transesterification method proves to be the most suitable since it shows great tolerance regarding oil unsaturation content, as well as possible contaminants from oil matrix or processing.

**Key - words:** Passion fruit, Ethanol, Biodiesel, Fluids, Supercritical, Co – solvent.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolução do consumo de biocombustíveis no Brasil.....	36
<b>Figura 2.</b> Metas estabelecidas pelo governo brasileiro para o PNPB ..	37
<b>Figura 3.</b> Produção por hectare das principais culturas utilizadas na produção de biocombustíveis .....	38
<b>Figura 4.</b> Evolução da produção mundial de biocombustíveis de 2000 a 2010.....	40
<b>Figura 5.</b> Proporção das fontes energéticas no Brasil e no Mundo.....	41
<b>Figura 6.</b> Distribuição do consumo de derivados do petróleo.....	45
<b>Figura 7.</b> Dependência em relação aos derivados do petróleo.....	46
<b>Figura 8.</b> Origem de diferentes óleos e gorduras.....	52
<b>Figura 9.</b> Distribuição das principais oleaginosas no território brasileiro.....	55
<b>Figura 10.</b> Vantagens e desvantagens dos solventes etanol e metanol.....	58
<b>Figura 11.</b> Reação de transesterificação de triglicerídeos. ....	60
<b>Figura 12.</b> Transesterificação catalítica.....	63
<b>Figura 13.</b> Miscibilidade de óleo em etanol a diferentes condições.....	66
<b>Figura 14.</b> Diagrama de fases do dióxido de carbono.....	75
<b>Figura 15.</b> Curva típica de extração.....	77
<b>Figura 16.</b> Diagrama T x S para o dióxido de carbono nas seguintes condições de temperatura e pressão: 40°C e 200bar (-), 32°C e 100 bar (-) e 15°C e 100bar (-).....	78
<b>Figura 17.</b> Fruto do maracujazeiro.....	81
<b>Figura 18.</b> Sementes do Maracujá.....	85
<b>Figura 19.</b> Maracujá ( <i>Passiflora edulis</i> Sims) utilizado nos experimentos.....	91
<b>Figura 20 a.</b> Esquema do sistema de extração supercrítica.....	94
<b>Figura 20 b.</b> Equipamento de extração supercrítica.....	94
<b>Figura 20 c.</b> Banho termostático.....	94
<b>Figura 21.</b> Extrato de Maracujá obtido por extração com CO <sub>2</sub> supercrítico e co-solvente etanol.....	97
<b>Figura 22.</b> Comportamento da extração em termos de fluxo mássico para a região de taxa de extração constante (CER) ( $t \leq t_{CER}$ ), período de transição ( $t_{CER} < t \leq t_{FER}$ ) e região de queda da taxa de extração (FER) ( $t > t_{FER}$ ).....	106
<b>Figura 23 a.</b> Extrato de Maracujá obtido por extração com CO <sub>2</sub> supercrítico e co-solvente etanol coletado em um único frasco.....	117

<b>Figura 23 b.</b> Extrato de Maracujá obtido por extração com CO <sub>2</sub> supercrítico e co-solvente etanol, coleta dividida em dois frascos.....	117
<b>Figura 23 c.</b> Extrato de Maracujá obtido por extração com CO <sub>2</sub> supercrítico e co-solvente etanol, coleta dividida em três frascos.....	117
<b>Figura 24.</b> Esquema das reações de (a) Transesterificação, (b) Hidrólise, (c) Esterificação, (d) Saponificação.....	131

## LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico1a.** Perfis de rendimento mássico em função do tempo para a extração da semente da maracujá sob diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.....104
- Gráfico1b.** Perfis de massa acumulada em função do tempo para extração da semente do maracujá sob diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.....105
- Gráfico2a.** Perfil de rendimento mássico em função do tempo para extração da semente do maracujá sob diferentes temperaturas de extração a pressão de 250bar com CO<sub>2</sub> supercrítico na ausência e presença de modificador.....115
- Gráfico2b.** Perfil de acumulo de massa em função do tempo para extrações de semente de maracujá sob diferentes temperaturas de extração a pressão de 250bar com CO<sub>2</sub> supercrítico na ausência e presença de modificador.....115
- Gráfico 3 a.** Proporção de ácidos graxos saturados do óleo de semente de maracujá obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de co-solvente a pressão de 250bar.....128
- Gráfico 3 b.** Proporção de ácidos graxos saturados do óleo de semente de maracujá obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de co-solvente a pressão de 300bar.....129



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 a.</b> Perfil dos ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais....	50
<b>Tabela 1 b.</b> Ácidos graxos frequentemente encontrados nos óleos e gorduras.....	50
<b>Tabela 2.</b> Oleaginosas para produção de biodiesel no Brasil.....	53
<b>Tabela 3.</b> Propriedades de algumas matérias – primas para a produção de biodiesel.....	56
<b>Tabela 4.</b> Classificação e índice de iodo de óleos e gorduras.....	69
<b>Tabela 5.</b> Padrões de qualidade do biodiesel.....	71
<b>Tabela 6.</b> Condições experimentais propostas para a avaliação das variáveis pressão, temperatura e adição de co-solvente nas extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	97
<b>Tabela 7.</b> Resultado da determinação de umidade das sementes do maracujá, calculadas em bases seca e base úmida para as sementes moídas e inteiras.....	101
<b>Tabela 8.</b> Massa específica do solvente CO <sub>2</sub> , calculada pela equação de Angus et. al. (1976) e rendimento total das extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico, calculada pela Eq. (II) para as diferentes condições experimentais apresentadas.....	109
<b>Tabela 9.</b> Massa específica do solvente CO <sub>2</sub> , calculada pela equação de Angus et. al. (1976) e solubilidade experimental do extrato no solvente CO <sub>2</sub> para as extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico nas diferentes condições experimentais apresentadas.....	111
<b>Tabela 10.</b> Rendimentos experimentais da extração de semente de maracujá com CO <sub>2</sub> supercrítico obtidos no presente trabalho e por outros autores nas diferentes condições experimentais apresentadas...	113
<b>Tabela 11.</b> Condições experimentais propostas para a avaliação das variáveis pressão e temperatura nas extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico e adição de co-solvente etanol.....	114
<b>Tabela 12.</b> Rendimentos experimentais da extração de semente de maracujá com CO <sub>2</sub> supercrítico nos tempos t=60min e t= tempo final de extração nas diferentes condições experimentais apresentadas, com e sem adição de co-solvente.....	119
<b>Tabela 13.</b> Massa específica do solvente CO <sub>2</sub> calculada equação de Angus et. al. (1976) e da mistura solvente CO <sub>2</sub> + co-solvente etanol, calculada pelo software ProPhyPlus 2 para as diferentes condições experimentais apresentadas.....	121

<b>Tabela 14.</b> Rendimentos experimentais globais das extrações de semente de maracujá com CO <sub>2</sub> supercrítico nas diferentes condições experimentais apresentadas, com e sem adição de co-solvente.....	123
<b>Tabela 15 a.</b> Perfil de triglicerídeos do extrato da semente de maracujá determinado por CG, obtido por extração com CO <sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de modificador a pressão de 250bar, de acordo com as condições experimentais apresentadas na tabela 6.....	125
<b>Tabela 15 b.</b> Perfil de triglicerídeos do extrato da semente de maracujá determinado por CG, obtido por extração com CO <sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de modificador a pressão de 300bar, de acordo com as condições experimentais apresentadas na tabela 6.....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
B5	Diesel com adição de 5% de biodiesel
B20	Diesel com adição de 20% de biodiesel
B100	Biodiesel puro
cm	Centímetro
CG	Cromatografia Gasosa
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CEASA	Central de Abastecimento
Eq	Equação
LABCAL	Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina
max	Máximo
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
min	Minutos
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
SC	Santa Catarina
vol	Volume



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_{extrato}$	Coefficiente angular da curva de massa de extrato extraída em função do tempo
$a_{solvente}$	Coefficiente angular da curva de CO <sub>2</sub> consumido em função do tempo
AG	Ácidos graxos
C	Carbono
CER	Região de taxa de extração constante
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
CN	Número de cetano
d	Massa específica
EtOH	Etanol
ESC	Extração supercrítica
ESC – CO <sub>2</sub>	Extração com dióxido de carbono supercrítico
ESC – EtOH	Extração com dióxido de carbono supercrítico e etanol como co-solvente
FER	Região de queda da taxa de extração
FFA	Teor de ácidos graxos livres
g	Gramma
g <sub>amostra</sub>	Gramas de amostra
g <sub>extrato</sub>	Gramas de extrato
gH <sub>2</sub> O	Gramas de água
g <sub>solvente</sub>	Gramas de solvente
H	Entalpia
H <sub>2</sub> O	Água
I <sub>2</sub>	Iodo
K	Kelvin
kg	Quilograma
L	Litro
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
m	Massa (g)
$m_a$	Massa de amostra carregada no extrator (g)
$m_e$	Massa do extrato da semente de maracujá (g)
mg	Miligramas
mg <sub>extrato</sub>	Miligramas de extrato (mg)
MJ	Mega Joule
mL	Mililitros

MPa	Megapascal
$m_{semente}$	Massa total de amostra de semente de maracujá(g)
OH	Grupamento hidroxila
Pc	Pressão crítica (bar)
PE	Ponto de ebulição
PEFF	Ponto de entupimento do filtro a frio
PN	Ponto de nuvem
R	Radical
S	Entropia
S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Solubilidade do extrato no solvente CO <sub>2</sub> ( $g_{extrato}/g_{solvente}$ )
T	Temperatura (°C)
t	Tempo (min.)
t <sub>final</sub>	Tempo final (min.)
tCER (min)	Tempo na região de taxa de extração constante
tFER (min)	Tempo na região de queda da taxa de extração
Tc	Temperatura crítica (°C)
U%	Teor de umidade ( $g_{H_2O}/g_{amostra}$ )
U% <sub>semente</sub>	Teor de umidade médio para os experimentos realizados com sementes inteiras ( $g_{H_2O}/g_{amostra}$ inteira)
U% <sub>semente moída</sub>	Teor de umidade médio para os experimentos realizados com sementes moídas ( $g_{H_2O}/g_{amostra}$ moída)
U\$	Dólar
$v$	Volume interno do extrator (cm <sup>3</sup> )
X	Rendimento
X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Rendimento global obtido por ESC – CO <sub>2</sub>
( $g_{extrato}/g_{amostra}$ )	
X <sub>CO<sub>2</sub>+EtOH</sub>	Rendimento global obtido por ESC – EtOH
( $g_{extrato}/g_{amostra}$ )	
X <sub>exp</sub>	Rendimento experimental ( $g_{extrato}/g_{semente}$ )
Xk	Concentração de soluto no interior da partícula
X <sub>Liu</sub>	Rendimento obtido por Liu et. al. (2009)
X <sub>total</sub>	Rendimento global

$X_{total}$	Rendimento experimental global ( $g_{extrato}/g_{semente}$ )
$X_{ZAHEDI,AZARPOUR}$	Rendimento obtido por Zahedi e Azarpour (2011)
$^{\circ}C$	Graus Celsius
$\rho_l$	Massa específica aparente das sementes de maracujá ( $g/cm^3$ )
$\rho_{CO_2}$	Massa específica do solvente $CO_2$ ( $g/cm^3$ )
$\rho_{CO_2+EtOH}$	Massa específica do solvente $CO_2$ adicionado de co-solvente ( $g/cm^3$ )
%	Percentual
$\Sigma$	Somatório



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	29
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	33
2.1 OBJETIVO GERAL .....	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>35</b>
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS .....	35
3.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL PARA MOTORES A DIESEL .....	41
3.3 DIESEL .....	42
3.4 BIODIESEL .....	46
3.5 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ..	48
3.5.1 Óleos e gorduras .....	49
3.5.2 Álcool – etanol X metanol .....	57
3.6 ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	59
3.6.1 Transesterificação de óleos vegetais .....	59
3.6.2 Transesterificação catalítica .....	61
3.6.3 Transesterificação não catalítica .....	63
3.6.2 Transesterificação <i>in situ</i> .....	67
3.7 QUALIDADE DO BIODIESEL .....	68
3.8 EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS .....	73
3.8.1 Influência dos parâmetros pressão e temperatura sobre a extração supercrítica .....	77
3.8.2 Efeito dos modificadores (co-solventes) .....	79
3.9 MARACUJÁ (PASSIFLORA EDULIS SIMS) .....	80
3.9.1 Óleo da semente do maracujá .....	84
3.10 ANÁLISE DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATORAFIA GASOSA (CG) .....	86
3.11 CONSIDERAÇÕES .....	87
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>91</b>
4.1 MATERIAIS E REAGENTES .....	91
4.2 MÉTODOS .....	92

4.2.1 Preparo da matriz vegetal.....	92
4.2.2 Determinação do grau de umidade das sementes de maracujá ....	92
4.2.3 Determinação da massa específica aparente .....	93
4.2.4 Unidade de Extração .....	93
4.2.5 Extração supercrítica com dióxido de carbono (ESC-CO <sub>2</sub> ) – Experimentos Cinéticos .....	95
4.2.6 Extração supercrítica com dióxido de carbono e emprego de co-solvente (ESC-EtOH) .....	95
4.2.7 Proposta experimental para análise das condições de operação e influência da adição do co-solvente na dinâmica de extração com CO <sub>2</sub> pressurizado.....	96
4.2.8 Cálculo do rendimento das extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	97
4.2.9 Determinação da massa específica dos solventes .....	98
4.2.10 Solubilidade experimental do extrato de semente de maracujá em CO <sub>2</sub> .....	98
4.2.11 Caracterização química dos extratos de semente de maracujá...	99
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>101</b>
5.1 GRAU DE UMIDADE .....	101
5.2 MASSA ESPECÍFICA APARENTE DAS AMOSTRAS DE MARACUJÁ .....	102
5.3 EXTRAÇÕES DE SEMENTE DE MARACUJÁ COM CO <sub>2</sub> SUPERCRTICO .....	102
5.3.1 Influência das condições de operação sobre o rendimento das extrações da semente de maracujá com CO <sub>2</sub> supercrítico...	103
5.3.2 Influência dos parâmetros de operação sobre a massa específica do solvente CO <sub>2</sub> .....	107
5.3.3 Solubilidade experimental do extrato da semente do maracujá no solvente CO <sub>2</sub> .....	110
5.3.4 Extrato do óleo do maracujá: literatura x resultados alcançados	112
5.4 EXTRAÇÕES DA SEMENTE DO MARACUJÁ COM CO <sub>2</sub> SUPERCRTICO E CO-SOLVENTE ETANOL .....	113
5.4.1 Condições de operação dos experimentos com emprego de etanol.....	114

5.5 PERFIL DE TRIGLICERÍDEOS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ.....	124
5.7 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DA SEMENTE DO MARACUJÁ.....	129
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>139</b>
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>143</b>



# 1 INTRODUÇÃO

O possível esgotamento das reservas de petróleo é um assunto muito polêmico que vem provocando discussões acaloradas a cerca das perspectivas deste combustível. A vida moderna nos tornou dependentes dos combustíveis obtidos a partir do petróleo e a procura por esta fonte esgotável gera inúmeras disputas de poder, entre conflitos e guerras, como na década de 30, quando teve início os problemas de suprimento de petróleo no mercado mundial, originados por conflitos armados. Em paralelo, a Europa já procurava alternativas energéticas para suas colônias dando partida à busca por fontes energéticas capazes de substituir os combustíveis fósseis (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

No Brasil, assim como em outros países a década de 40 foi marcada pelo desenvolvimento da aplicação de óleos vegetais em motores de combustão interna. Há inclusive notícias de estudos e até da proibição da exportação desses para motivar a queda de preços no mercado interno (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

A década de 90 trouxe a tona preocupações referentes a aspectos ambientais que têm tomado força e sido debatidas a cada ano mais expressivamente. Problemas associados à queima de combustíveis e seus impactos ambientais passaram a ser tratados com maior seriedade e restrição. O biodiesel tem demonstrado ser uma ótima alternativa para a redução da emissão de gases na atmosfera como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxido de enxofre (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Este combustível é formado por ésteres alquílicos derivados dos ácidos graxos, os quais são compostos substanciais de óleos e gorduras derivados de fontes animais ou vegetais. O biodiesel tem se mostrado ótima alternativa como substituto ao óleo diesel derivado do petróleo com desempenho muito próximo, sem exigir grandes modificações dos motores. Tradicionalmente esse é produzido a partir de reações de transesterificação de triglicerídeos na presença de excesso de álcool com ou sem aplicação de catalisadores (DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

É cada dia maior a demanda do mercado consumidor mundial por frutas tropicais, principalmente devido a seu valor nutricional e

sabor exótico. O produto industrializado do fruto do maracujazeiro na forma de suco concentrado representa a grande importância econômica do fruto. As demais partes, como casca e sementes, configuram resíduos industriais ainda subutilizados. O Brasil é responsável por 90% da produção mundial de maracujá que gira em torno de 360 mil toneladas anuais (FERRARI et. al., 2004).

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar. Entre os países do MERCOSUL é responsável por 97% da produção (COSTA et. al., 2010).

Devido a sua ampla extensão territorial e condições climáticas favoráveis, o Brasil foi um dos primeiros países a desenvolver a produção de biomassa tanto para fins químicos e alimentícios quanto energéticos (COSTA et. al., 2010).

Os maiores desafios da indústria do biodiesel estão na busca por matérias-primas alternativas para aplicação no processo de transesterificação que demonstrem boas características para o posterior emprego em motores de combustão, e na redução dos custos associados ao processo produtivo de biodiesel. A composição dos custos da cadeia produtiva desse demonstra que aproximadamente 80% desta refere-se ao custo da matéria-prima a ser transesterificada (UBRABIO, 2010; COSTA et. al., 2010). No Brasil, a maior parte da produção de biodiesel se concentra na utilização de óleo de soja como matéria-prima. Porém o impacto negativo disto é notório: o crescente preço da soja no mercado mundial tem impactado diretamente os custos do biodiesel brasileiro (COSTA et. al., 2010).

A composição química de óleos vegetais tem sido objeto de diversas revisões da literatura. É de fundamental importância que o biodiesel atenda os requisitos de qualidade já estabelecidos. A estrutura química dos óleos vegetais possui papel fundamental na determinação das características finais do biodiesel, uma vez que o processo de transesterificação não modifica as características das cadeias carbônicas dos ácidos graxos. Muitos pesquisadores têm focado no estudo do processo de transesterificação dos óleos e gorduras sem ao menos desenvolver uma análise prévia do potencial destes para a aplicação na cadeia do biodiesel (DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

A aplicação de subprodutos da indústria no processo de transesterificação pode trazer problemas devido às características desta matéria-prima, tais como conteúdo de umidade, presença de ácidos graxos livres e presença de outros contaminantes que possa influenciar o processo e a atividade catalítica. O método de transesterificação não catalítica é uma ótima alternativa ainda em estudo para este tipo de processo, uma vez que demonstra não ser fortemente afetada por tais problemáticas (VALLE et.al., 2010). Este método emprega condições extremas de pressão e temperatura, próximas às condições supercríticas do álcool, tornando desnecessária a aplicação de catalisadores. A busca por métodos que possam tornar as condições do processo mais amenas, viabilizando energeticamente esta aplicação de fluidos supercríticos, aponta como alternativa o emprego de dióxido de carbono supercrítico (SAWANGKEAW et. al., 2010).

Os óleos vegetais são comumente extraídos por métodos convencionais, como pressão mecânica ou emprego de solventes orgânicos. A aplicação de força mecânica pode deixar presente na matéria vegetal boa parte do óleo a ser extraído, resultando em baixos rendimentos apesar de proporcionar óleo com alta qualidade. Por outro lado, a extração com solventes orgânicos pode alterar as características do óleo devido a interações físico-químicas entre soluto-solvente.

A extração com fluidos supercríticos é uma técnica de separação que geralmente emprega o dióxido de carbono como solvente no seu estado supercrítico ( $T_c = 32\text{ }^\circ\text{C}$ .  $P_c = 74\text{ bar}$ ) e tem sido amplamente estudada como alternativa a métodos tradicionais para obtenção de extrato. Esta apresenta bons rendimentos e preserva as características físico-químicas do extrato. O solvente mais utilizado é o dióxido de carbono, devido a suas características como baixo custo, alta disponibilidade, por não ser tóxico ou inflamável e permitir ainda a fácil separação do extrato do solvente ao fim da extração (LIU et. al., 2009). A eficiência do processo de extração supercrítica depende, principalmente, do poder solvente do dióxido de carbono. Entretanto, este solvente possui baixa polaridade, o que pode ser modificado pela adição de solventes orgânicos, desde que apresentem polaridades superiores. Assim, é possível adequar as propriedades do solvente a fim de aperfeiçoar a extração.

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. No capítulo I é apresentada esta breve introdução sobre a abordagem desenvolvida no decorrer do estudo destacando aspectos relevantes que motivaram o seu desenvolvimento. O Capítulo II apresenta os objetivos. Após, no Capítulo III é apresentada a revisão bibliográfica que discorre sobre fundamentos teóricos nos quais o trabalho foi estruturado. O Capítulo IV descreve os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos experimentos. As discussões e os resultados obtidos durante a etapa decorrente da execução dos experimentos são apresentados no Capítulo V e, por fim, no Capítulo VI traz as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 OBJETIVOS

A seguir são apresentados os objetivos gerais e específicos do presente trabalho

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o extrato da semente do maracujá obtido por extração supercrítica com dióxido de carbono e etanol como co-solvente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a. Determinar os rendimentos da extração da semente do maracujá utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem co-solvente.

b. Avaliar o efeito da aplicação de co-solvente sobre a dinâmica da extração e sua interação com o óleo da semente de maracujá.

c. Avaliar a influência dos parâmetros pressão e temperatura sobre o rendimento do extrato de semente de maracujá obtido por extração supercrítica.

d. Determinar a solubilidade do extrato de semente de maracujá no CO<sub>2</sub> supercrítico.

e. Caracterizar o perfil de triglicerídeos presente no extrato da semente de maracujá obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem aplicação de co-solvente.

f. Avaliar o perfil de triglicerídeos do óleo da semente de maracujá e seu impacto na produção e na qualidade do biodiesel obtido a partir deste.

g. Avaliar a viabilidade da aplicação do óleo da semente do maracujá no processo de transesterificação supercrítica de acordo com o perfil de triglicerídeos deste óleo.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

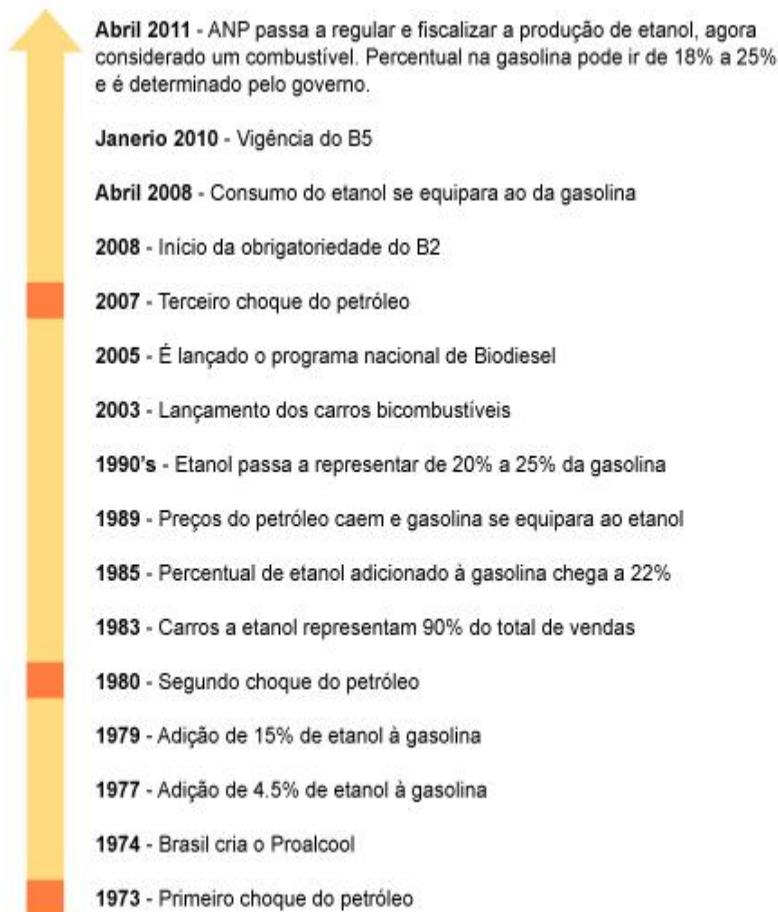
Os combustíveis são os motores do mundo, movimentam a economia e são importante fonte de riqueza para diversas nações. Atualmente a maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, o que limita sua exploração. É com base neste contexto, considerando a divisão político-econômica do mundo atual e a interdependência energética entre as nações, que se torna relevante o estudo de fontes energéticas alternativas incluindo as pesquisas na área dos biocombustíveis.

Segundo definição da ANP (2013), “Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia”. Líquidos ou gasosos são normalmente destinados ao setor de transporte (DEMIRBAS, 2007). No Brasil o biocombustível mais utilizado atualmente é o etanol obtido através da fermentação da cana-de-açúcar. Em segundo plano tem-se o biodiesel obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, o qual é adicionado ao diesel de petróleo em quantidades variáveis (ANP, 2013). A figura 1 apresenta a evolução do consumo de biocombustíveis no Brasil segundo a ANP (2013). As políticas nacionais têm se mostrado decisivas para a utilização de combustíveis provenientes de fontes renováveis.

A busca por combustíveis provenientes de fontes energéticas renováveis tem envolvido governantes e a comunidade científica há décadas na corrida por independência energética e sustentabilidade econômica. Neste contexto o governo brasileiro deu o primeiro passo nos anos 20 logo após a Segunda Guerra Mundial frente ao risco de interrupção da importação de petróleo. Entretanto, foi em 1975 que o país se destacou no desenvolvimento de alternativas sustentáveis com o lançamento do Programa Brasileiro de Etanol, conhecido como Proálcool, o qual tinha por objetivo desenvolver o uso de etanol como combustível (MASIERO e LOPES, 2008). Na época o programa foi uma resposta à crise do petróleo de 1973 pelo qual o governo incentivou a produção de etanol ao reduzir os impostos incidentes sobre a matéria-prima e prover subsídio à produção do biocombustível (SCARLAT e DALLEMAND, 2011).

Figura 1. Evolução do consumo de biocombustíveis no Brasil.

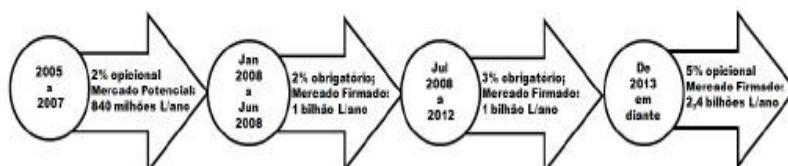
Fonte: ANP (2013)



Desde seu lançamento até o ano 2000, além de motivar as vendas de carros com motores a álcool, o programa impulsionou a substituição de 25 % da gasolina por etanol em cada litro de combustível evitando a emissão de 110 milhões de toneladas de gás carbônico na atmosfera e trazendo uma economia de US\$ 11,5 bilhões referente à importação de petróleo. Paralelamente o governo brasileiro também lançou um programa para o desenvolvimento e produção de biodiesel, o Próoleo, que tinha como foco matérias-primas como

algodão, babaçu, resíduos, palma, canola, mamona, nabo forrajero, soja e gordura animal. O programa foi descontinuado devido a redução nos preços do petróleo e retomado em 2003 como Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). (MASIERO e LOPES, 2008). A lei 11.097 estabelece a obrigatoriedade da adição de 2 % de Biodiesel ao diesel de petróleo a partir de janeiro de 2008. A Figura 2 apresenta as metas estabelecidas pelo governo brasileiro para o programa nacional de biodiesel (SANTOS, 2013, op. Cit.).

Figura 2. Metas estabelecidas pelo governo brasileiro para o PNPB  
Fonte: SANTOS (2013)



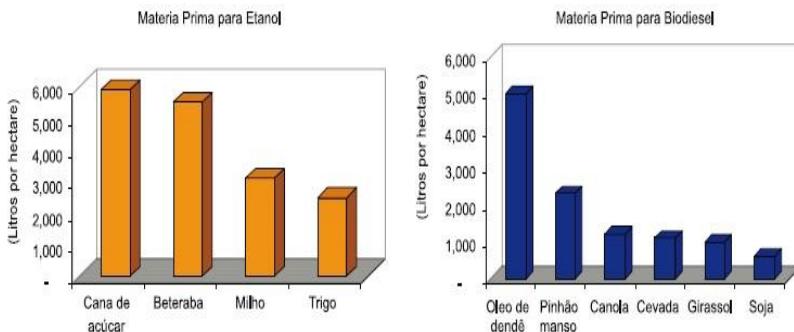
Os biocombustíveis são uma opção bastante discutida com o intuito de diversificar e aumentar a segurança e o abastecimento de energia reduzindo a emissão de gases de efeito estufa, além de emergir como oportunidade para criação de novos empregos e desenvolvimento das zonas rurais (SCARLAT e DALLEMAND, 2011). Com o uso dos biocombustíveis é possível reduzir a emissão dos gases de efeito estufa devido à absorção de carbono que ocorre durante o crescimento vegetal, a qual é uma das principais vantagens associadas ao uso desses. Contudo, recentemente diversas preocupações sobre a utilização dessa forma de combustível vieram à tona, com a presunção dos impactos negativos que tal prática poderia trazer ao meio ambiente (SCARLAT e DALLEMAND, 2011). Entre as preocupações estão o impacto advindo do uso da terra, a influência sobre o mercado agrícola e a diversidade de biocombustíveis que podem ser produzidos. A utilização de áreas anteriormente ocupadas por florestas para a produção de biocombustíveis pode levar ao aumento da emissão de CO<sub>2</sub> pelo setor agrícola (TIMILSINA e SHRESTHA, 2011). A diversidade de matéria-prima, as etapas envolvidas no processo de produção de biocombustíveis e suas complexidades levam a certa instabilidade do perfil dos gases liberados com o uso dos biocombustíveis. Além disso, existem preocupações associadas aos efeitos indiretos que esta prática pode causar sobre o mercado alimentício (SCARLAT e DALLEMAND, 2011). Ainda assim, questões de cunho político-social, como a

dependência energética de diversos países suprida por *commodities*, e contínuos aumentos do preço do petróleo, que tem acarretado efeitos diretos nas balanças comerciais desses, trazem perspectivas promissoras para o desenvolvimento de novas alternativas energéticas (MASIERO e LOPES, 2008). É neste cenário ainda incerto que o estudo para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biocombustíveis se faz importante.

Uma das variáveis mais importantes para a avaliação do retorno energético dos biocombustíveis é o rendimento de cada uma das culturas por hectare de terra cultivada. A maior parte das culturas potenciais demanda grandes extensões de terra cultivável, o que representa um desafio a ser superado (MASIERO e LOPES, 2008). Este fato destaca a importância do estudo de resíduos da indústria que possam contribuir em prol da produção de biocombustíveis.

Figura 3. Produção por hectare das principais culturas utilizadas na produção de biocombustíveis

Fonte: MASIERO e LOPES (2008)



O mercado dos biocombustíveis, já em expansão, irá continuar crescendo rapidamente durante o século XXI. A tendência é que tanto o mercado quanto as associações de biorrefinarias sigam os moldes de desenvolvimento do mercado dos hidrocarbonetos e suas refinarias que tiveram seu desenvolvimento atrelado a expansão da economia. Considerando os méritos ambientais dos biocombustíveis, estes irão rapidamente expandir sua representatividade na aplicação automotiva (DEMIRBAS, 2007).

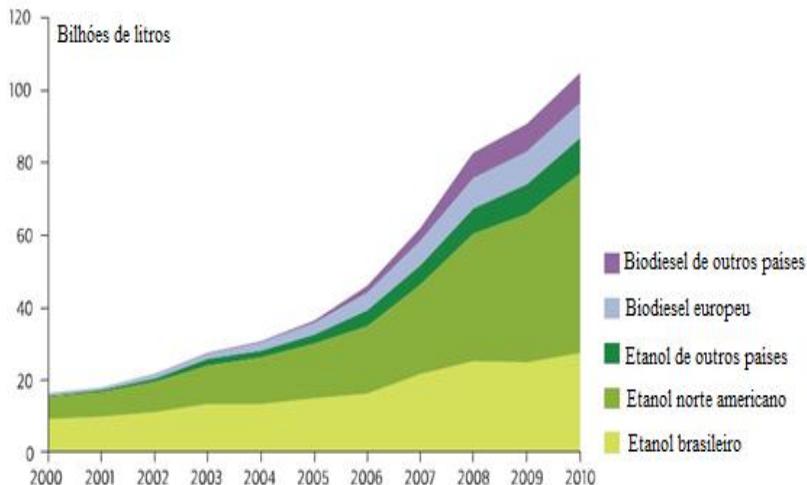
Diferentes cenários têm apontado os biocombustíveis como a solução para o futuro do sistema energético. Os cenários mais otimistas preveem que por volta de 2050, com a modernização dos sistemas de

produção de energia a partir de biomassa, esta forma de energia poderá representar a metade da demanda dos países em desenvolvimento. Tal perspectiva projeta a necessidade de 385 milhões de hectares de plantações para obtenção de biomassa em 2050 sendo três quartos dessa área estabelecida em países em desenvolvimento (DEMIRBAS, 2007).

Durante os últimos anos a produção de biocombustíveis vem crescendo de forma contínua, principalmente devido aos incentivos fiscais e as medidas políticas (SCARLAT e DALLEMAND, 2011). O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Em 2010, foi responsável pela produção de 2,4 bilhões de litros frente a uma capacidade instalada para produção de 5,8 bilhões de litros (ANP, 2013).

Os biocombustíveis são recursos importantes para produção de energia elétrica, aquecimento e combustíveis líquidos. Entretanto, os combustíveis líquidos automotivos são o principal setor energético consumidor de biomassa. Entre os mais importantes estão o bioetanol e o biodiesel, biocombustíveis líquidos com alto potencial para substituir a gasolina e o diesel derivado de petróleo. A perspectiva é que o bioetanol substitua a gasolina bem como o biodiesel o petrodiesel (DEMIRBAS, 2007). Em 2009 a produção global de biodiesel totalizou um montante de 5,1 bilhões de galões, sendo 80 % deste total produzido dentro da União Europeia. Só nos Estados Unidos, em 2008, a produção de biodiesel alcançou um total de 650 milhões de galões (SCARLAT e DALLEMAND, 2011).

Figura 4. Evolução da produção mundial de biocombustíveis de 2000 a 2010.  
Fonte: International Energy Agency (2011)

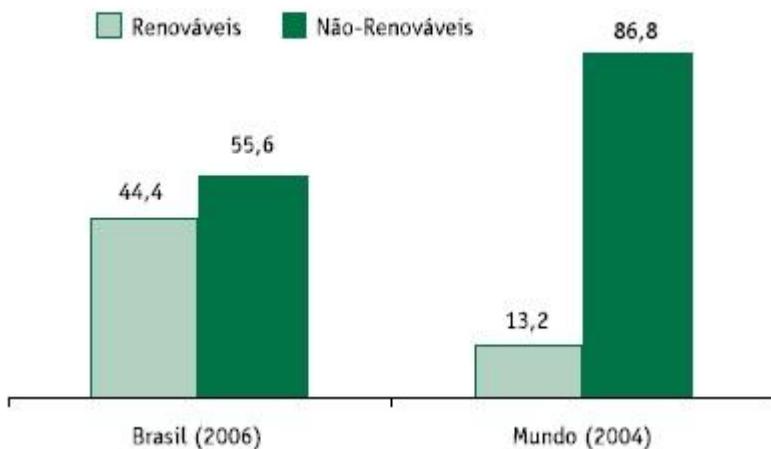


Em 2008 a extensão de terra empregada no cultivo de matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis foi estimada em 20 milhões de hectares ao redor do mundo, ou seja, aproximadamente 1 % do total de terra cultivada para a agricultura. Desse 1 % aproximadamente 8 milhões de hectares estão localizados no Brasil e são utilizados majoritariamente para a plantação de cana-de-açúcar (SCARLAT e DALLEMAND, 2011).

É bastante discutida a possibilidade da produção de biocombustíveis gerar mais postos de trabalho que a já consolidada produção de derivados do petróleo devido a ampla disponibilidade de biomassa das mais variadas fontes (DEMIRBAS, 2007).

De acordo com a ANP (2013), cerca de 50 % da energia e 18 % dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis, sendo que no restante do mundo 86 % da energia provém de fontes não renováveis, conforme pode ser observado na Figura 5. Países como Austrália, China, Índia, Indonésia, Malásia, Filipinas, Coréia do Sul, Taiwan e Tailândia também já definiram programas para utilização de misturas de biocombustíveis. A China propôs metas para 2010 e 2020 a fim de aumentar a produção de biocombustíveis em até 4 milhões de toneladas e 12 milhões de toneladas, respectivamente. Com a meta para 2020, a China será capaz de substituir 15 % da demanda de energia anteriormente utilizada em transportes por aquela de biomassa (SCARLAT e DALLEMAND, 2011).

Figura 5. Proporção das fontes energéticas no Brasil e no Mundo.  
Fonte: Rodrigues e Accarini.



Os custos de produção dos biocombustíveis vêm apresentando queda, tornando-os mais competitivos, principalmente quando o preço do óleo se mantém alto, mas ainda assim, na maioria dos casos, esses necessitam de subsídios para competirem no mercado diretamente com a gasolina e o diesel (TIMILSINA e SHRESTHA, 2011).

### 3.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL PARA MOTORES A DIESEL

Em 1900, na Exibição Universal em Paris, a companhia OTTO exibiu um pequeno motor que, a pedido do governo Francês, funcionou exclusivamente movido a óleo de amendoim. O motor que havia inicialmente sido desenvolvido para funcionar a partir do óleo diesel, trabalhou normalmente com óleo vegetal sem modificação alguma (SIDIBÉ et. al., 2010).

Durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais eram utilizados para abastecer motores a diesel em áreas isoladas. Um novo interesse por motores movidos a óleos vegetais surgiu por volta de 1970 com a segunda fase da crise do petróleo. Foi então que diversos países lançaram programas de pesquisa focados na otimização do uso de óleos vegetais como combustíveis (SIDIBÉ et. al., 2010). Apesar desta aplicação ser um dos pilares para diversas pesquisas, a falta de

sustentabilidade desta prática é bem conhecida (SCARLAT e DALLEMAND, 2011).

A aplicação de óleos vegetais diretamente como combustível, apesar de bastante conhecida e favorável do ponto de vista energético, causa diversos problemas ao motor, tais como entupimento de seus filtros, depósitos na câmara de combustão, carbonização do bico injetor, contaminação do óleo lubrificante, entre outros, problemas estes causados pela polimerização dos triglicerídeos através de ligações duplas assim como devido a sua baixa volatilidade. A alta viscosidade do óleo também conduz a problemas no bombeamento e atomização do combustível (ROSA, 2009). Diversas soluções já foram propostas e têm sido alvo de pesquisas como, por exemplo, a mistura de óleos vegetais com diesel em várias proporções; pré-aquecimento do óleo ou alimentação dupla; recirculação dos gases de escape no motor; adaptação da câmara de combustão (SIDIBÉ et. al., 2010).

Processos de transformação do óleo vegetal para redução da sua viscosidade, tais como diluição, pirólise, microemulsificação e transesterificação também são amplamente aplicados em seu processamento para aplicação como fonte energética. O processo de alcoólise de óleos vegetais produz alquil ésteres de ácidos graxos com características físicas similares às de combustíveis diesel, o que leva a crer que é o processo de transformação de óleos vegetais mais adequado em estudo até o presente. Em média a viscosidade do óleo vegetal puro é de 10 a 20 vezes maior que a do biodiesel obtido a partir de sua síntese, enquanto o alquil éster gerado apresenta viscosidade cerca de duas vezes maior que a do óleo diesel (RATHORE e MADRAS, 2007).

### 3.3 DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente de hidrocarbonetos formados por cadeias variando de seis a trinta carbonos em extensão, os quais podem conter em sua composição moléculas como enxofre, nitrogênio e compostos metálicos (CONPET, 2006). É gerado pela mistura de moléculas de hidrocarbonetos obtidas a partir do petróleo bruto por destilação geralmente na faixa de ebulição entre 150 e 380 °C. Normalmente, diferentes frações de destilado obtidas mais frequentemente da destilação primária são misturadas. Porém, em certos casos, componentes de outras etapas da destilação podem ser utilizados para aumentar a produção de diesel (OWEN e COLLEY, 1985). A proporção

das diferentes frações utilizadas permite classificar o produto final dentro de especificações estabelecidas, as quais visam assegurar o bom funcionamento dos motores, minimizando seus desgastes e mantendo a emissão de poluentes dentro dos limites mínimos aceitáveis pelos órgãos regulamentadores (CONPET, 2006)

Óleos vegetais e óleo diesel apresentam diferentes propriedades, uma vez que possuem estrutura molecular bastante distinta. Enquanto os óleos vegetais são produtos naturais resultantes da condensação da glicerina com AG, formando triésteres de glicerina, cujas cadeias laterais apresentam número de carbono que pode variar comumente de 14 a 18 carbonos, o óleo diesel é composto simplesmente por hidrocarbonetos com número médio de 14 carbonos em sua cadeia (ROSA, 2009 op.cit.).

Os motores de ignição por compressão foram criados por Dr. Rudolf Diesel com o intuito de melhorar a eficiência térmica relativamente pobre dos motores movidos à gasolina, através do emprego de alta taxa de compressão. Herbert Akroyd-Stuart contribuiu para a evolução dos moldes propostos por Diesel. Diesel propôs um modelo de ignição por compressão, o qual poderia ser alimentado por uma ampla gama de combustíveis, injetados por jato de ar e inflamados pelo ar quente comprimido. Já as pesquisas de Akroyd-Stuart consideraram a injeção de combustíveis líquidos sem a necessidade da injeção de ar, contando com uma fonte de calor externa ao invés do calor de compressão para dar partida no motor (OWEN e COLLEY, 1985).

No começo de sua utilização o diesel foi empregado industrialmente, em trens e meios de transporte aquáticos. Com o advento da Primeira Guerra Mundial foram dados os primeiros passos para o progresso deste combustível. Com a crise da gasolina em 1918 na Alemanha, sua utilização apareceu como uma alternativa viável para veículos de transporte comerciais, e o interesse em seu desenvolvimento para esta aplicação se espalhou pela Europa. Por volta de 1930 o uso do diesel como combustível para ônibus e caminhões já era significativo, embora sua utilização em carros ainda fosse limitada. Foi somente após a Segunda Guerra Mundial que o diesel encontrou seu espaço nos Estados Unidos, sendo empregado em ônibus e veículos de carga. Entre 1950 e 1960 a demanda por diesel automotivo aumentou constantemente

com o aumento da rede de autoestradas como resposta ao aumento do número de viagens tanto de operadores comerciais quanto de veículos próprios. Nestes casos, a opção pelos motores a diesel mostra o reflexo da melhora na economia desse combustível (OWEN e COLLEY, 1985).

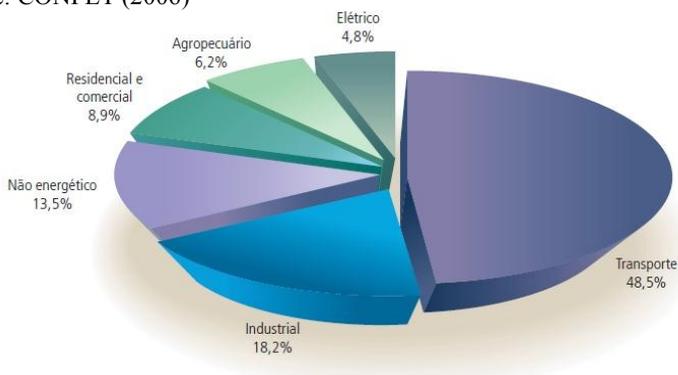
A evolução das ignições a diesel trouxe a necessidade de padrões de qualidade e maior refinamento do combustível. A eliminação de frações muito viscosas e resíduos fortes trouxeram benefícios para o comportamento dos motores, demonstrando maior eficiência e confiança (OWEN e COLLEY, 1985).

Óleo bruto e seus destilados são misturas de diversos tipos de hidrocarbonetos, como parafinas, naftenos e aromáticos em diversas proporções, diferindo, assim, em sua composição e, portanto, no tipo de diesel resultante. Dentre estes três tipos de combustíveis, os parafínicos são os que proporcionam as melhores características de partida da ignição. Em contrapartida, são os que apresentam as piores características a baixas temperaturas, pois as ceras precipitam com o decréscimo da temperatura, dificultando a ignição. Já para os combustíveis aromáticos ocorre o oposto, pois possuem maior massa específica e melhor solubilidade que as parafinas, resultando num poder de partida menor, porém melhor a baixas temperaturas. Como o óleo bruto é variável em sua composição de hidrocarbonetos, a qualidade de ignição e sua performance dependem fortemente do tipo de óleo empregado em sua destilação. Por isso muitas vezes, dependendo da origem do óleo, é necessária certa seletividade para que se obtenha um diesel de boa qualidade (OWEN e COLLEY, 1985).

Hoje em dia os combustíveis são definidos por especificações que consideram vários aspectos como as definições legais, teor de enxofre, níveis permitidos de água, sedimentos e acidez, cinzas e resíduos de carbono da combustão, padrões de segurança, fatores climáticos e considerações ambientais. Os critérios mais importantes que influenciam a combustão do óleo diesel são sua qualidade de ignição, volatilidade, massa específica e viscosidade. Sua propriedade de escoamento a frio também é importante, pois caso o combustível não alcance os injetores em quantidade suficiente, a combustão será comprometida (OWEN e COLLEY, 1985).

No Brasil, o setor que apresenta o maior consumo de derivados do petróleo é o de transportes, responsável por aproximadamente 50 % deste consumo, seguido do setor industrial. Juntos estes setores contabilizam 66,7 % do consumo de derivados do petróleo, conforme apresenta a distribuição na Figura 6 (CONPET, 2006).

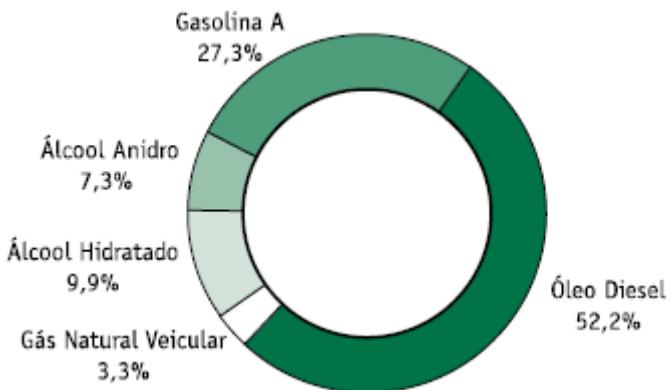
Figura 6. Distribuição do consumo de derivados do petróleo  
Fonte: CONPET (2006)



A Figura 7 apresenta a distribuição do consumo de derivados de petróleo no setor de transportes brasileiro em 2006 de acordo com o Ministério de Minas e Energia. O produto mais empregado foi o óleo diesel. A Figura 7 apresenta forte dependência em relação aos derivados do petróleo, o que foi um fator decisivo para o lançamento do PNPB, com o objetivo de introduzir o biodiesel no Brasil aumentando a segurança energética nacional de forma sustentável (RODRIGUES e ACCARINI).

Figura 7. Dependência em relação aos derivados do petróleo.

Fonte: Rodrigues e Accarini.



### 3.4 BIODIESEL

Biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos a qual possui características físico-químicas similares as do diesel convencional, derivado do petróleo, tais como calor de combustão, viscosidade e massa específica (GUI et. al., 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008). Tais ésteres podem ser obtidos a partir de uma diversa gama de óleos vegetais, sejam eles comestíveis ou não, por transesterificação alcoólica na presença de catalisadores ou em sua ausência. Mais de 95 % dos óleos e gorduras são essencialmente compostos de triglicerídeos, os quais são ésteres formados por uma molécula de esteroil e três outras moléculas de ácidos graxos (SOARES et. al., 2010).

A reação de transesterificação com alcoóis como metanol e etanol é uma reação reversível que segue uma ordem estequiométrica, onde um mol de triglicerídeos reage com 3 mols de álcool produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres alquílicos de ácidos graxos (GUI et. al., 2009).

O uso contínuo dos derivados do petróleo e sua ascensão intensificam a poluição dos grandes centros, contribuindo para o aquecimento global (MA e HANNA, 1999). O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel de petróleo, derivado da transformação de óleos vegetais ou gorduras animais em metil/etil ésteres de ácidos graxos, é biodegradável, renovável, atóxico, causa baixas emissões e, portando, é benéfico do ponto de vista ambiental (DEMIRBAS, 2007;

GUI et. al., 2009). Em casos particulares de emissão em locais fechados a exemplo de minas subterrâneas, o biodiesel tem demonstrado potencial de redução dos níveis de poluentes e compostos carcinogênicos (MA e HANNA, 1999).

Há aproximadamente 100 anos, Rudolf Diesel testou pela primeira vez a utilização de óleos vegetais como combustível para máquinas (DEMIRBAS, 2007; MA e HANNA, 1999). Com o advento da grande disponibilidade de petróleo e, portanto, baixo preço de mercado, as frações apropriadas de óleo bruto eram, e até hoje ainda são, refinadas e transformadas em diversos produtos, entre eles combustíveis como o óleo diesel. Entre 1930 e 1940 os óleos vegetais eram utilizados diretamente como combustíveis, mas não de forma frequente, geralmente em situações de emergência (MA e HANNA, 1999). Contudo a exploração plena dos combustíveis derivados dos óleos vegetais, como o biodiesel, só veio a se concretizar por volta de 1980 como fruto do interesse por fontes de energia renováveis capazes de reduzir a emissão dos gases de efeito estufa (DEMIRBAS, 2007; MA e HANNA, 1999). O aumento da demanda dos produtos derivados do petróleo e a tendência de elevação dos seus preços, assim como a perspectiva do esgotamento das reservas naturais, também contribuíram para que o início da exploração do biodiesel viesse à tona, já que esse é um tipo de combustível sustentável (SCARLAT e DALLEMAND, 2011; MA e HANNA, 1999). Desde então, tal combustível tem lentamente penetrado no mercado europeu, especialmente em países como Alemanha e França, na forma de mistura com o petrodiesel (DEMIRBAS, 2007). De acordo com Ma e Hanna (1999), o crescente e contínuo uso dos derivados do petróleo irá intensificar a poluição local do ar e tornar mais intenso o aquecimento global causado pelas emissões de dióxido de carbono (MA e HANNA, op. cit.1999).

Comercialmente as misturas de biodiesel com petrodiesel são chamadas de B5, B20 e B100 representando o volume percentual do componente biodiesel adicionado a mistura com o petrodiesel de 5, 20 e 100 % (vol.) respectivamente (DEMIRBAS, 2007).

Atualmente muitos países como, por exemplo, Brasil, Estados Unidos, Índia e Japão vêm explorando e utilizando comercialmente as misturas de biodiesel como combustível veicular (DEMIRBAS, 2007).

No Brasil e nos Estados Unidos a produção de etanol já está bastante consolidada, porém ainda são poucas as usinas que se dedicam a produção de biodiesel. Ainda assim, o número de usinas produtoras de biodiesel apresenta expansão considerável a taxas superiores as

produtoras de etanol, apesar da produção mundial de biodiesel ainda ser muito pequena quando comparada àquela (MASIERO e LOPES, 2008).

Apesar da indústria de biodiesel estar bem estabelecida em determinados países, esta também vem sendo afetada pela crise econômica mundial. Com o intuito de superar as adversidades econômicas impostas pelo atual cenário, é extremamente necessário o contínuo aperfeiçoamento dos aspectos relacionados à indústria do biodiesel a fim de fortalecer as perspectivas de melhora de penetração no mercado (DEMIRBAS, 2007).

O biodiesel pode ser derivado de uma enorme gama de matérias-primas comestíveis ou não comestíveis, o que segundo diversos autores irá assegurar um suprimento sustentável e estável de energia no futuro (GUI et. al., 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008).

Como uma das principais perspectivas entre os combustíveis do futuro, o biodiesel terá que competir economicamente com o petrodiesel, e para isso é necessário que se encontre meios de reduzir seu custo. Uma das alternativas, é utilizar matérias-primas com baixo valor agregado, como óleos não comestíveis, gorduras animais e subprodutos de refinarias. A disponibilidade e a sustentabilidade destas matérias-primas mais acessíveis será um ponto crucial para a produção de biodiesel mais competitivo. Felizmente, óleos vegetais não comestíveis, em sua maioria presentes em sementes e arbustos de árvores podem ser uma boa alternativa (BERCHMANS e HIRATA, 2008).

### 3.5 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Um dos principais problemas do uso do biodiesel é a escolha da matéria-prima a ser empregada no processo produtivo, já que critérios como disponibilidade e preço são decisivos para sua escolha. Por consequência, há diversas alternativas a serem exploradas (SCARLAT e DALLEMAND, 2011). Basicamente o biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou animais. Dentre os vegetais se destacam a canola, o girassol, a soja e o óleo de palma, este produzido em larga escala na Malásia e Indonésia, apesar de ainda a título experimental. Em 2005 a Alemanha se destacou pela produção de biodiesel a partir da beterraba, alcançando uma produção de 1.920 milhões de litros (MASIERO e LOPES, 2008).

### 3.5.1 Óleos e gorduras

Óleos e gorduras são compostos apolares, formados de diferentes moléculas de triglicerídeos em diversas proporções e, portanto, insolúveis em água. Ésteres, substâncias hidrofóbicas dos reinos vegetal e animal, sintetizadas a partir de um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos são chamadas de triglicerídeos. A associação destes forma, por sua vez, os óleos e gorduras. Os ácidos graxos podem variar em tamanho de cadeia e em número de saturações, o que caracteriza a diversidade de tais moléculas (MA e HANNA, 1999). Estas características resultam em diferentes valores de viscosidade e massa específica particulares a cada tipo de matéria graxa que, conseqüentemente, influenciam sua taxa de conversão a ésteres. Os triglicerídeos podem ser sólidos ou líquidos a temperatura ambiente dependendo da sua origem e precursores. Além de triglicerídeos, óleos e gorduras trazem em sua composição pequenas quantidades de outros compostos, tais como: mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis esteróis e vitaminas lipossolúveis (SOARES et.al., 2010).

Os ácidos graxos podem variar em comprimento de cadeia de carbono e em número de insaturações (ligações duplas). A Tabela 1a resume o perfil dos AG encontrados nos óleos vegetais, enquanto a Tabela 1b apresenta em que tipo de óleo cada um dos AG pode ser encontrado frequentemente (MA e HANNA, 1999).

Tabela 1 a. Perfil dos ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais.  
Fonte: Adaptado de Ma e Hanna (1999).

Óleo Vegetal	Composição de Ácidos Graxos (% massa)									
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:0	22:1	18:2	18:3	
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48	
Algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00	
Crambe	2,07	0,70	2,09	0,80	1,12	18,86	58,51	9,00	6,85	
Amendoim	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93	
Colza	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,40	0,00	22,30	8,23	
Soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31	
Girassol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00	

Tabela 1 b. Ácidos graxos frequentemente encontrados nos óleos e gorduras.  
Fonte: Adaptado de Ma e Hanna (1999).

Ácido Graxo	Soja	Algodão	Palma	Banha	Sebo	Coco
Láurico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico	0,1	0,7	1	1,4	2,8	19,2
Palmitico	10,2	20,1	42,8	23,6	23,3	9,8
Estearico	3,7	2,6	4,5	14,2	19,4	3
Oleico	22,8	19,2	40,5	44,2	42,4	6,9
Linoleico	53,7	55,2	10,1	10,7	2,9	2,2
Linolenico	8,6	0,6	0,2	0,4	0,9	0

Os óleos vegetais podem ser obtidos a partir de plantas oleaginosas, como o amendoim, a canola, a mamona, o girassol e a soja ou também das sementes de plantas oleaginosas, produzidas primeiramente para a utilização de suas fibras têxteis, como o algodão e o linho, os quais permitem a obtenção secundária de sua matéria lipídica. Entre os frutos oleaginosos estão as palmeiras, as oliveiras, os coqueiros e a noqueira (SIDIBÉ et. al., 2010). Os óleos vegetais são obtidos por extração ou prensagem e normalmente o extrato obtido contém ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis, água, substâncias aromáticas e outras impurezas. Até mesmo os óleos refinados e as gorduras possuem pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água, compostos esses que possuem efeito significativo durante a reação de transesterificação com alcoóis, ocorra ela em meio básico ou ácido. A presença de tais substâncias também interfere na etapa de separação dos ésteres de ácidosgraxos do glicerol (MA e HANNA, 1999).

Há diversas pesquisas em curso sobre a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais tais como de óleo de palma, de soja, girassol, coco, canola, e tungue. Já as gorduras animais, embora mencionadas frequentemente, não vêm sendo estudadas tão extensivamente como os óleos vegetais. Porém, diante dos estudos já realizados, o que se sabe é que alguns métodos aplicáveis a óleos vegetais não são igualmente aplicáveis às gorduras devido as suas características próprias (MA e HANNA, 1999).

Alguns dos glicerídeos naturais contêm altos níveis de instauração dos ácidos graxos o que confere a estes consistência líquida a temperatura ambiente. O seu uso direto como combustível não é adequado devido à alta viscosidade dessas substâncias. As gorduras, contudo, possuem a maior parte de seus ácidos graxos saturados. Portanto, são sólidas a temperatura ambiente. Dessa forma não podem ser utilizadas como combustível diretamente. O uso direto de óleos já citados como combustível para motores de combustão podem causar problemas como depósito de carbono, contaminação do óleo lubrificante e redução da durabilidade. Por esta razão deve-se fazer o uso de combustíveis derivados de tais compostos tornando-os compatíveis com os motores disponíveis atualmente e evitando a degradação dos mesmos (MA e HANNA, 1999).

A combustão do biodiesel gerado a partir de matérias-primas oleaginosas não produz óxido de enxofre, uma vez que a matéria-prima é livre de enxofre. Este fato minimiza a emissão de particulados em até três vezes e proporciona maior lubricidade em comparação ao combustível derivado do petróleo. É por isso que diversas políticas tem

impulsionado a utilização de biodiesel em substituição aos produtos derivados do petróleo. Além disso, determinadas matérias-primas podem originar biodiesel com número de cetano superior ao encontrado no óleo diesel, o que justifica sua utilização como aditivo de diesel fóssil (ROSA, 2009 op. cit.).

Figura 8. Origem de diferentes óleos e gorduras.

Fonte: Khalil (2006).

---

### **Origem Vegetal**

Clássicos: Girassol, Soja, Mamona, Dendê, Algodão, Colza, Amendoim

Exóticos: Macaúba, Babaçu, Coco, Pinhão Manso, Andiroba, Moringa

### **Origem Animal**

Sebo de boi, Banha de porco, Gordura de frango

### **Origem Industrial**

Ácidos Graxos (Borra)

---

A natureza dos ácidos graxos e sua quantidade presente no óleo vegetal dependem do tipo de cultura utilizada. A natureza do ácido graxo (AG) determina fortemente seu potencial de queima, o qual está ligado ao número de saturações do triglicerídeo (SIDIBÉ et. al., 2010).

A escolha do tipo de óleo vegetal a ser empregado na produção de biodiesel depende das condições específicas de cada país, tais como clima, espécies potenciais agrícolas, desenvolvimento econômico do país, procedimentos das indústrias, assim como do processamento de produtos secundários, entre outros. Por isso a cadeia do biodiesel tem seu desenvolvimento direcionado para o uso de subprodutos de indústrias, óleos e gorduras já utilizados, óleos não comestíveis e/ou provenientes de algas. O valor agregado destas matérias-primas é baixo, entretanto, sua disponibilidade é limitada. Por isto, novos tipos de oleaginosas tem sido testadas e investigadas. Como função da disponibilidade geográfica e condições climáticas, as seguintes culturas têm sido alvo de estudos e aplicação: *Jatropha curcas* e *Balanites aegyptiaca* (na África e Sul da Ásia), *Pongamia glabra*, *Pongamia pinnata*, *Mesua ferrea*, *Moringa oleifera*, *Madhuca indica* e microalgas (na Ásia), Mamona (na América do Sul), *Thlaspi arvense* (na América do Norte), óleos de tabaco, tomate e abóbora (nos Balcãs) (STAMENCOVIC et. al., 2011).

O Brasil possui vasta extensão territorial o que reflete em grande diversidade e disponibilidade de culturas para a produção de biodiesel. Entretanto, a opção por cada uma das culturas irá depender da disponibilidade regional, de sua competitividade econômica e da viabilidade técnica (SALLET e ALVIN, 2011). No Brasil, por exemplo, o estado da Bahia possui excelentes condições para a produção de oleaginosas como mamona, soja, palma, algodão e girassol, culturas bastante aplicadas na indústria do biodiesel. O pinhão manso apresenta produção considerável quando comparado a outras culturas, o qual é produzido em grande volume na região sul (COSTA et. al., 2010). Apesar destas perspectivas, no Brasil somente o óleo de soja é produzido em quantidades elevadas que possibilitem a produção de biodiesel em grande escala. Desta forma, é a cultura mais utilizada, representando de 70 a 80 % do suprimento desta indústria em função da sazonalidade e da economia. Ainda assim, em um país com vasta extensão territorial e diferentes características climáticas, diversas oleaginosas apresentam potencial para diversificar a matriz de produção do biodiesel. Porém, sua utilização ainda demanda pesquisas e estudos que definam as melhores práticas tecnológicas a serem aplicadas tanto ao que tange a produção quanto seu processamento. Entre as matérias-primas com possível aplicação para obtenção de biodiesel destacam-se a palma, o amendoim, a canola, o girassol e a mamona, além do sebo bovino e do óleo de algodão (UBRABIO, 2010). Na Tabela 2 são apresentadas as culturas mais promissoras em cada uma das regiões brasileiras. Já a Figura 9 ilustra a distribuição das principais culturas potenciais ao longo do território nacional.

Tabela 2. Oleaginosas para produção de biodiesel no Brasil.  
Fonte: Adaptado de Sallet e Alvin (2011).

OLEAGINOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL	
Região	Óleo Vegetal
Norte	Dendê, Babaçu e Soja
Nordeste	Babaçu, Soja, Mamona, Dendê, Algodão e Coco Soja, Mamona, Algodão, Girassol, Dende e Gordura animal
Centro-oeste	
Sudeste	Soja, Mamona, Algodão e Girassol
Sul	Soja, Milho, Canola, Girassol e Algodão

### 3.5.1.1 Propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras

Os óleos vegetais possuem características físicas próximas às características do óleo diesel e, assim, se comportam de forma similar a este. Os óleos vegetais são biodegradáveis, atóxicos e, como são produzidos a partir de matrizes vegetais, têm o potencial de reduzir significativamente as emissões atmosféricas de CO<sub>2</sub> (SIDIBÉ et. al., 2010). Assim, os óleos vegetais tem se mostrado mais atrativos nos últimos anos devido aos seus benefícios ambientais e ao fato de serem provenientes de fontes renováveis (GUI et. al., 2009).

Em 1970 estudos apontaram que a viscosidade dos óleos vegetais poderia ser reduzida por meio de um processo químico simples e que o produto de tal reação poderia funcionar como diesel em modernos motores (GUI et. al., 2009).

Fundamentalmente a alta viscosidade é o maior problema associado ao uso direto de óleos vegetais. Para solucionar esse problema diversos métodos para reduzir sua viscosidade foram propostos, entre eles diluição, microemulsão, pirólise, craqueamento catalítico e transesterificação (GUI et. al., 2009).

Figura 9. Distribuição das principais oleaginosas no território brasileiro  
 Fonte: Biodiesel Brasil (2013)



Tabela 3. Propriedades de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel.  
 Fonte: Adaptado de Gui et. al. (2009)

Propriedades	Não comestíveis				Comestíveis			Diesel derivado do petróleo
	Pinhão	Manso	Mamona	Canola	Palma	Soja		
Viscosidade a 40 °C	4,80	-	-	4,50	4,42	4,08		2,60
Capacidade Calorífica (MJ/kg)	39,23	39,50	260	37,00	-	39,76		42,00
Ponto de Inflamação (°C)	135	-32	170	182	15	69		68
Ponto de Nuvem (°C)	2	0,020	-12	-	0,020	-3		-20
Conteúdo de Cinzas (% m)	0,012	-	-	-	0,020	-		0,010
Acidez (mgKOH/g)	0,40	-	-	-	0,08	-		-

### 3.5.2 Álcool – etanol X metanol

Entre os alcoóis que podem ser empregados no processo de transesterificação estão o metanol, etanol, propanol, butanol e amil alcoóis. Os mais comumente utilizados são o etanol e o metanol, este especificamente devido a seu baixo custo e suas características físico-químicas favoráveis como polaridade e cadeia alcoólica curta que permitem a rápida reação com os triglicerídeos alvo (MA e HANNA, 1999).

O Brasil não é um país autossuficiente na produção de metanol, entretanto é forte produtor mundial de etanol. Neste contexto a escolha do etanol como matéria-prima para a produção de biodiesel demonstra ser mais vantajosa, além de sustentável do ponto de vista ambiental, sem despertar preocupações relativas à sua toxicidade (SOARES et. al, 2010).

O metanol é muito empregado em processos de transesterificação, pois os metil ésteres sintetizados com o emprego deste são bastante similares ao óleo diesel derivado do petróleo. Não obstante, a aplicação do metanol faz com que o processo não seja integralmente renovável, uma vez que esse álcool é um derivado de fontes fósseis como petróleo e gás natural (GUI et. al., 2009).

De acordo com a maioria dos estudiosos, a rota etílica é mais lenta em comparação com a rota metílica. Isto pode ser explicado pela reatividade dos radicais metóxi ser maior do que a dos radicais etóxi. Como o comprimento das cadeias de carbono aumenta, a nucleofilicidade do aniôn alcóxi diminui, levando a uma diminuição da reatividade do aniôn alcóxi. Entretanto, contradições são também encontradas na literatura. Alguns pesquisadores relatam que o emprego do metanol em processos não catalíticos beneficia o processo devido a sua alta acidez que permite o ataque de ambas as cadeias dos triacilgliceróis. Por outro lado, outros autores relatam taxas mais altas de conversão com o emprego do etanol, justificadas por sua característica de solubilidade ser mais próxima a dos óleos ao contrário do metanol, o qual não possui parâmetros de solubilidade próximos aos destas matérias-primas (STAMENKOVIC et.al., 2011).

Uma das preocupações que motiva a produção de biodiesel é o esgotamento e a dependência de fontes fósseis. Desta forma, a utilização de metanol não seria a solução mais adequada ao processo. O etanol é um álcool bastante similar ao metanol, apresenta cadeia ligeiramente mais longa devido a adição de um grupo metil ao metanol. Portanto, ambos alcoóis possuem propriedades físico-químicas similares. Entretanto, quando empregado etanol, o produto obtido não será mais metil ésteres e sim etil ésteres (GUI et. al., 2009).

Hoje em dia o etanol pode ser facilmente sintetizado sem grandes impactos ao meio ambiente. A biomassa gerada em grandes volumes é fermentada dando origem ao álcool etílico ou bioetanol. Este processo é vastamente aplicado no Brasil principalmente, para a produção de combustíveis automotivos a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Desta forma o biodiesel obtido a partir da reação com etanol pode ser classificado como um combustível 100 % renovável. Uma vez que a indústria do etanol já está bastante estabelecida, a utilização deste álcool para a produção de biodiesel em grande escala não seria um problema; pelo contrário, é uma alternativa muito promissora. Ainda assim os estudos referentes ao emprego de bioetanol como alternativa ao processo de produção de biodiesel são bastante limitados para convencer a indústria dos benefícios e da viabilidade dessa alternativa (GUI et. al., 2009).

Figura 10. Vantagens e desvantagens dos solventes etanol e metanol.  
Fonte: Khalil (2006).

Álcool	Vantagens	Desvantagens
METANOL	Menor custo	Não renovável
	Menor consumo	Risco à saúde
	Maior reatividade	Produto importado
	Não higroscópico	Não biodegradável
ETANOL	Maior rendimento	Maior custo
	Maior oferta	Maior consumo
	Renovável	Higroscópico
	Biodegradável	Menor reatividade

Um dos argumentos utilizados na defesa da rota metílica é a relação consumo de álcool e seu rendimento em biodiesel. Considerando-se 1 kg de óleo a ser transesterificado, são necessários 105g de metanol para produzir 1,09 L de biodiesel. No caso do etanol são necessários 150 g de álcool para obtenção de 1,17 L de biodiesel. Entretanto, questões como oferta, segurança e apelo ambiental também são muito relevantes e devem ser consideradas para a escolha das matérias primas (KAHLIL, 2006).

### 3.6 ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL

A produção do biodiesel tem por objetivo transformar as propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras a fim de tornar sua aplicação em motores atrativa.

Há diversas rotas para a geração do biodiesel. Como já exposto, triglicerídeos são empregados como combustível há muitos anos, porém, sua baixa eficiência e os problemas associados ao seu uso são diversos. A fim de solucionar o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais uma das primeiras soluções estudadas foi a formação de microemulsões de triglicerídeos com solventes como etanol e metanol. Entretanto, diversos outros problemas ainda persistiam. Outra alternativa bastante estudada é o craqueamento térmico, que nada mais é que a transformação de substâncias por meio do seu aquecimento, dando origem a moléculas menores e diversas reações secundárias. Porém, o processo é caro, envolve grande gasto energético e resulta em modestos rendimentos. A ausência de oxigênio no processo também leva a desvantagens, uma vez que os benefícios ambientais associados ao uso de combustíveis oxigenados são perdidos (MA e HANNA, 1999).

#### 3.6.1 Transesterificação de óleos vegetais

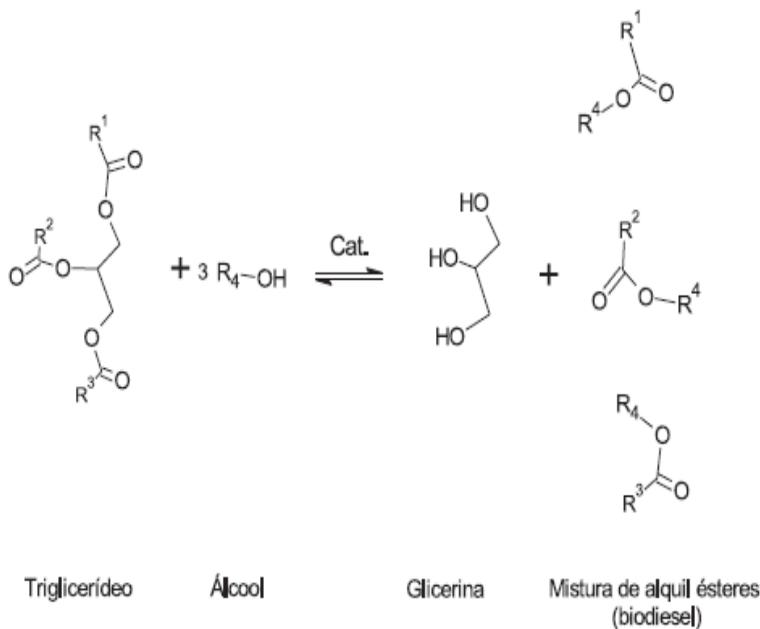
Transesterificação, também chamada de alcóolise, é a reação de óleos e gorduras com alcoóis formando ésteres e glicerol. As reações de esterificação e transesterificação, utilizando alcoóis de cadeia curta, como metanol e etanol, são atualmente as mais favoráveis rotas de produção de biodiesel. Qualquer tipo de matéria-prima que contenha AG livres ou triglicerídeos tais como óleos vegetais, gorduras animais e subprodutos da indústria que os contenham, pode ser convertida em biodiesel (DEMIRBAS, 2007; GUI et. al., 2009). Nos Estados Unidos a produção de biodiesel é baseada na conversão do óleo de soja ao

biodiesel utilizando metanol como solvente (TIMILSINA e SHRESTHA, 2011).

Dentre os fatores que influenciam a transesterificação estão o tipo de álcool, a proporção molar entre glicérides e álcool, tipo e quantidade de catalisador, temperatura, tempo de reação e conteúdo de AG livres e água presentes na matéria graxa (GUI et. al., 2009).

Figura 11. Reação de transesterificação de triglicérides.

Fonte: Adaptado de Lobo et. al (2009).



A Figura 11 representa a reação de transesterificação que ocorre entre ácidos graxos e álcool produzindo biodiesel. Durante a reação, os grupos alcóxi do triglicérido são substituídos pelo grupo alquila proveniente do álcool, resultando na formação de ésteres alquílicos de AG como produto e glicerol como subproduto. Devido à natureza heterogênea da mistura óleo-álcool provocada pela diferença de polaridade entre os dois compostos, a reação de transesterificação ocorre de forma muito lenta, praticamente imperceptível, quando mantida às condições ambientes de pressão e temperatura. Por isso torna-se necessária a utilização de métodos de aceleração da reação tais como

catalisadores ou condições extremas de pressão e temperatura, a fim de superar essa limitação, melhorando a taxa de reação e o rendimento dos produtos (GUI et. al., 2009).

A transesterificação é o processo resultante de consecutivas reações reversíveis. Os triglicerídeos são primeiramente convertidos a diglicerídeos que por sua vez são convertidos a monoglicerídeos e, finalmente, a gliceróis. Em cada etapa é liberado um mol de éster que irá compor o biodiesel resultante. As reações são reversíveis, embora o equilíbrio seja deslocado para a produção de ésteres de AG e glicerol (LOBO et. al., 2009).

### **3.6.2 Transesterificação catalítica**

Como a reação de transesterificação a temperatura ambiente ocorre em taxas extremamente pequenas esta reação pode ser acelerada através de processo catalítico. Há diversos tipos de catalisadores ácidos ou básicos, sejam eles homogêneos ou heterogêneos, os quais são utilizados para induzir a transesterificação catalítica. A Figura 12 ilustra o processo de transesterificação catalítica. A utilização de catalisadores pode complicar a reação de transesterificação, principalmente pela necessidade de separar o catalisador dos produtos ao fim da reação (GUI et. al., 2009).

Atualmente a catálise homogênea é o método mais utilizado industrialmente para a produção de biodiesel. Entretanto, a catálise é um método muito sensível à presença de água e AG livres, naturalmente presentes nos óleos vegetais, já que potencializam a ocorrência de reações reversas prejudicando, assim, o rendimento da transesterificação. Além disso, etapas de separação e purificação são necessárias ao fim do processo para remoção de produtos de reação indesejáveis como sabões e catalisadores não reagidos. Consequentemente uma grande quantidade de energia é requerida para tratar a água utilizada nessas etapas subsequentes à reação propriamente dita (GUI et. al., 2009).

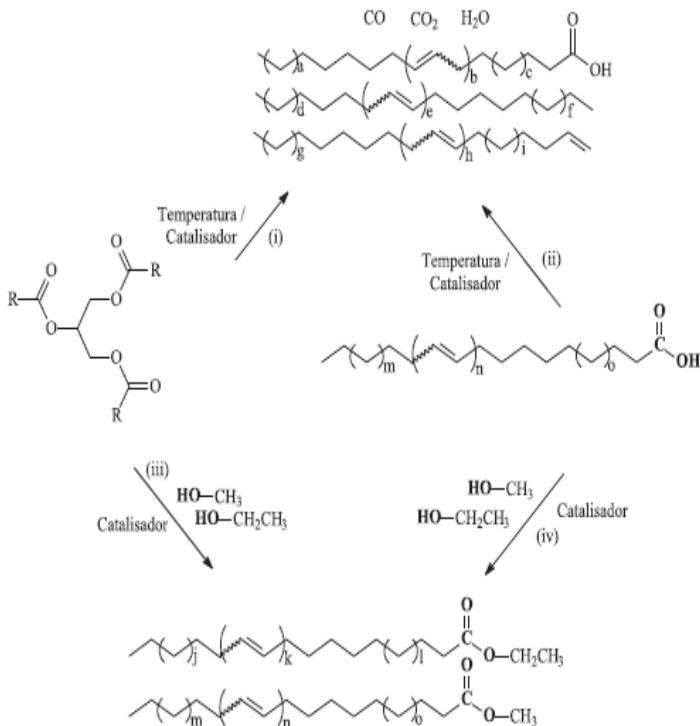
A grande quantidade de energia requerida no processo de catálise homogênea e a geração de produtos indesejáveis levaram os pesquisadores a investigar com maior perspicácia o método de catálise heterogênea para a produção de biodiesel. Esse método vem apresentando grande tolerância ao conteúdo de ácidos graxos livres presente na matéria-prima, e o processo subsequente à reação de separação e purificação é razoavelmente simples quando comparado à

catálise homogênea. Entretanto, este método apresenta uma baixa taxa de conversão devido às limitações impostas pela transferência de massa entre a fase líquida do reagente e a fase sólida do catalisador. Outro problema relacionado aos catalisadores é a eficiência destes quando empregados em reações de catálise heterogênea, a qual é afetada de forma indesejada pela presença de água nos óleos e gorduras (GUI et. al., 2010).

A catálise básica é bastante utilizada industrialmente pois requer tempo de reação relativamente curto, se comparado à catálise ácida, e o catalisador empregado é menos corrosivo que os ácidos, sendo mais fácil a separação dos produtos de reação (SOARES et. al., 2010). Para o emprego de catálise básica a matéria-prima deve ser substancialmente anidra, uma vez que moléculas de água alteram parcialmente a reação de transesterificação causando saponificação das gorduras, o que compromete o rendimento do processo. Quando a matéria-prima possui alto conteúdo de umidade e AG livres a catálise ácida pode ser aplicada como etapa prévia a transesterificação básica a fim de purificar a matéria-prima (MA e HANNA, 1999).

Figura 12. Transesterificação catalítica.

Fonte: Suarez e Meneghetti (2007).



O produto da reação de transesterificação é uma mistura de ésteres, gliceróis, álcool, tri, di e monoglicerídeos e catalisadores (quando utilizados). A obtenção puramente de ésteres não é difícil desde que a matéria-prima seja livre de impurezas (MA e HANNA, 1999).

### 3.6.3 Transesterificação não catalítica

Diversos trabalhos têm demonstrado que a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais pode ser feita sem a adição de catalisadores à mistura óleo-álcool, simplesmente adequando-se as variáveis pressão e temperatura para que ocorra a transesterificação (GUI et. al., 2009). A pressurização e o aquecimento simultâneos do

sistema álcool-óleo, a parâmetros acima da  $T_c$  e  $P_c$  do álcool em questão, fazem com que este alcance seu estado supercrítico eliminando a separação de fases que pode ser observada nos processos catalíticos. É, então, estabelecido um contato íntimo entre as fases, propício à reação em questão. No estado supercrítico a constante dielétrica do álcool líquido tende a decrescer, o que aumenta a solubilidade do óleo no álcool, permitindo que a reação de transesterificação ocorra em um curto tempo reacional, uma vez que a reação não é mais limitada pela transferência de massa entre as fases (OLIVARES-CARRILO e QUESADA-MEDINA, 2011). Este processo é conhecido como reação de transesterificação supercrítica (TSC) e não requer a utilização de catalisadores para aceleração do processo, tornando-o muito mais simples em termos de custo e purificação do produto final quando comparado aos processos tradicionais (GUI et. al., 2009).

Pesquisas sobre a produção de biodiesel via transesterificação não catalítica com o emprego do etanol são ainda limitadas. Informações sobre os efeitos da interação entre os parâmetros aplicados ao processo, bem como sua otimização para alcance de melhores rendimentos são necessárias (GUI et. al., 2009). Há um grande número de estudos sobre os processos não catalíticos metilícos enquanto a utilização de etanol ainda requer maiores investigações (STAMENKOVIC et. al., 2011).

Grande parte da complexidade tecnológica atual envolvendo múltiplas etapas, como o pré-tratamento dos triglicerídeos e pós-tratamentos do produto para separação e purificação do biodiesel, está relacionada à presença de contaminantes na matéria-prima como, por exemplo, água e AG livres ou de impurezas no produto final como glicerol, metanol ou etanol e sabões (ANITESCU et. al., 2008). Estudos demonstram que o processo de transesterificação supercrítica não é sensível a presença de água ou AG livres no óleo, apresentando rendimentos elevados (VALLE et. al. 2010). Comparado aos métodos catalíticos convencionais, o método supercrítico demonstra ser capaz de reduzir o tempo de transesterificação de horas para minutos através de um processo contínuo que não requer pré-tratamento da matéria-prima. Isto, pois, tanto a reação de etanólise quanto a de transesterificação, ocorrem simultaneamente, o que permite a utilização de resíduos ou óleos brutos. No caso da TSC a mistura reacional assume uma única fase homogênea acelerando o tempo de reação, pois o contato entre as fases é beneficiado evitando fatores limitantes como a transferência de

massa entre as fases, o que pode ser observado na Figura 13. Neste caso o álcool é tanto reagente quanto catalisador (STAMENKOVIC, et. al., 2011). No entanto, muitos fatores afetam o método, tais como: temperatura, pressão, tempo de residência, proporção molar de álcool e triglicerídeos, composição da matéria-prima, bem como parâmetros de miscibilidade e solubilidade (ANITESCU et. al., 2008).

Apesar de não ser necessária a adição de catalisadores, as condições aplicadas ao processo para que a reação aconteça em meio supercrítico são bastante drásticas: altas pressões e temperaturas são impostas ao sistema. Por esta razão, a adição de co-solventes ao processo vem sendo estudada. O emprego de CO<sub>2</sub> e outros co-solventes, como propano, é capaz de minimizar os parâmetros necessários para que o álcool atinja seu estado supercrítico, através das interações entre esses. Estudos apontam redução da temperatura necessária para o alcance da miscibilidade de 400 °C para 280 °C com o emprego de co-solventes (SANTOS, 2009; SAWANGKEAW et. al., 2010). Isto ocorre não somente com a temperatura, mas também com a pressão e a proporção molar requerida, pois a adição do co-solvente induz a transição da mistura reacional a uma única fase, o que conduz a altos rendimentos aplicando-se moderados parâmetros operacionais quando comparados aos aplicados na ausência de co-solvente. O emprego do co-solvente aumenta a homogeneidade do sistema sem alterar o mecanismo de reação, além de reduzir o tempo de reação devido à diluição e obstrução dos reagentes (SAWANGKEAW et. al., 2010). Quanto empregado CO<sub>2</sub>, permite ainda a separação do solvente por simples descompressão do sistema controlada pelo reator. O grau de pureza do biodiesel obtido é elevado, porém ainda é um processo caro para aplicação em escala industrial (KAHLIL, 2006).

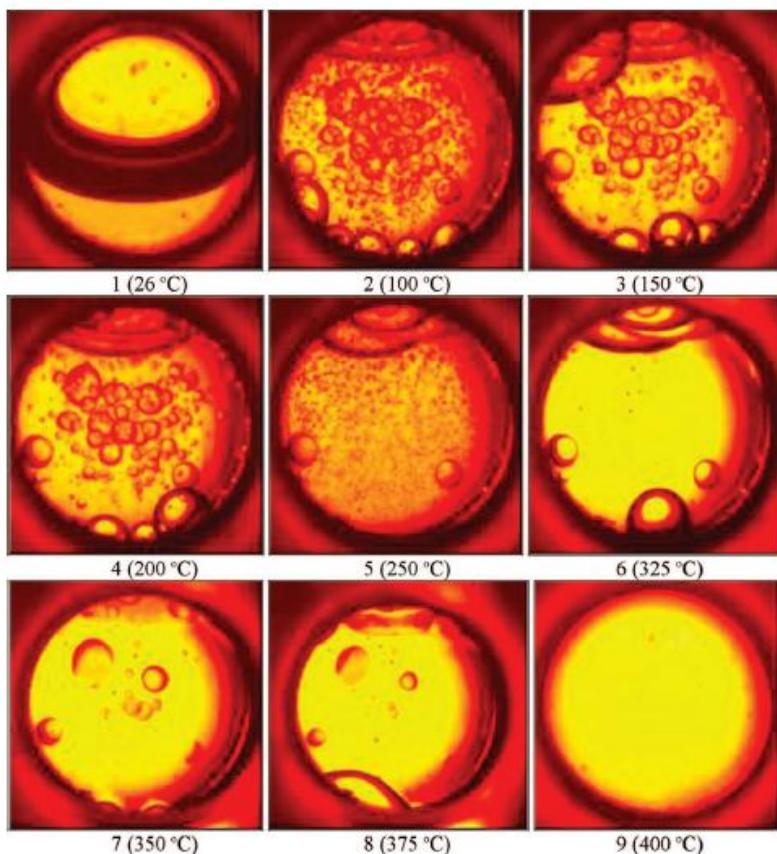
Em termos de purificação do produto final, co-solventes gasosos e passíveis de reutilização, como o CO<sub>2</sub> são mais atrativos que os solventes líquidos, como o propano (SAWANGKEAW et. al., 2010). O dióxido de carbono em estado supercrítico é uma ótima alternativa de co-solvente, pois se trata de um composto atóxico, bastante disponível, que possui propriedades críticas moderadas, 31,1 °C e 7,38 MPa. Este solvente tem sido usado em processos como glicerólise e hidrólise de óleos e gorduras (VARMA et. al., 2010).

Devido ao alto capital necessário à construção de reatores supercríticos e a alta energia utilizada na operação, os processos não catalíticos para produção de biodiesel ainda não possuem aplicação industrial (STAMENKOVIC et. al., 2011).

Em resumo as vantagens do processo não catalítico estão na alta taxa de reação, simples separação e purificação dos produtos finais e nenhuma produção de resíduos referente à separação do catalisador do produto final, tornando este processo ambientalmente favorável (STAMENKOVIC et. al., 2011).

Figura 13. Miscibilidade de óleo em etanol a diferentes condições.

Fonte: Anitescu et. al. (2008).



### 3.6.1.1 Parâmetros operacionais da reação de transesterificação supercrítica

Os parâmetros chave na reação de transesterificação não catalítica são temperatura, pressão e proporção molar de álcool para óleo. A TSC requer altas pressões e temperaturas (SWANGKEAW et. al., 2010), de forma que o processo com emprego de etanol deve ser executado por volta do ponto crítico deste álcool, isto é, 243° C e 64 bar. Estudos têm demonstrado boas taxas de conversão em proporções molares ótimas de 40:1 (STAMENKOVIC et. al., 2011).

A temperatura é o parâmetro mais crítico em reações de TSC para a determinação da extensão da reação, pois exerce forte influência sobre as taxas de reação. O emprego de temperaturas supercríticas ao invés de subcríticas pode incrementar o rendimento do processo de 10 a 20 % (STAMENKOVIC et. al., 2011). Embora altas temperaturas possam aumentar o rendimento da reação, também conduzem à degradação da matéria-prima, que pode resultar em decréscimo da taxa de conversão (SWANGKEAW et. al., 2010). Tal condição pode favorecer a reação inversa de glicerol com etil ésteres causando a degradação dos produtos de reação (STAMENKOVIC et. al., 2011). Desta forma, se faz necessária a determinação das temperaturas ótimas para cada processo.

A pressão de operação tem sido alvo de poucos estudos, os quais demonstram que sua influência no processo de conversão não promove variação significativa no rendimento de ésteres (STAMENKOVIC et. al., 2011).

### 3.6.2 Transesterificação *in situ*

A tecnologia industrial convencional para a síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais envolve o isolamento do óleo da semente, seu refino para, então, ser transesterificado. Geralmente a extração de óleos vegetais é feita por prensagem mecânica ou hidráulica, seguida por extração com solvente. A combinação destas operações produz rendimentos de extração do óleo de até 98 %, no caso de girassol, com um teor de óleo residual no bolo de alimentação entre 0,5 % e 1,5 %. Esses processos consomem grandes quantidades de energia, de água e de produtos químicos com muitas perdas de óleo neutro e a produção de grandes quantidades de subprodutos indesejáveis (KARTIKA et. al., 2013).

A produção de biodiesel *in situ* é um novo método ainda em investigação. Este tipo de transesterificação é realizada sem o emprego do pré-tratamento da matéria-prima, ou seja, não é realizada a separação do óleo de sua matriz. Ao invés do óleo, é utilizada a matriz vegetal inteira e toda a reação ocorre ainda dentro da estrutura do grão que, quando triturado e filtrado, libera ao invés do conteúdo graxo, o biodiesel como produto do óleo já transesterificado. Uma vantagem do processo é a disponibilização do óleo pleno sem sofrer qualquer alteração por exposição ao meio ambiente, como oxidação, que desencadeia a produção de AG livres. Desta forma, são eliminadas as etapas de extração e refino do óleo vegetal. Como co-produtos do processo resultam a casca e a polpa da matéria vegetal que podem ser utilizadas na produção de fertilizantes orgânicos, etanol e ração animal. A consequência da eliminação algumas etapas tem grande relevância para redução dos custos associados a produção de biodiesel (KAHLIL, 2006; STAMENKOVIC et. al., 2011).

Vários autores têm discutido o problema das limitações de transferência de massa em reações de transesterificação devido à baixa solubilidade do óleo na fase alcoólica, o que diminui a taxa de reação, resultando em baixo rendimento de éster. Uma alternativa para resolver este problema é o uso de um co-solvente que acelera a reação, assim como o emprego da tecnologia supercrítica, aumentando a miscibilidade do óleo em álcool (HINCAPIÉ e MONDRAGÓN, 2011).

A transesterificação *in situ* é uma alternativa ainda em desenvolvimento para obtenção de biodiesel mais simples, compacta e eficiente (KARTIKA et. al., 2013).

### 3.7 QUALIDADE DO BODIESEL

A qualidade do biodiesel é função da estrutura molecular dos ésteres que o compõe. Estas estruturas podem variar tanto em grau de insaturação quanto em tamanho de cadeia. As insaturações podem ainda variar em posição e presença ou não de agrupamentos na cadeia. Outros contaminantes como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio podem influenciar a qualidade do biodiesel, sejam esses provenientes do processamento do óleo e produção do biodiesel ou essencialmente da matéria-prima. A qualidade do biodiesel indicará seu desempenho. A fim de garantir a qualidade deste combustível existem padrões de

qualidade que devem ser respeitados no que se refere ao teor de contaminantes, evitando que estes interfiram no desempenho do motor ou configurem ameaça ambiental. A Tabela 4 apresenta um resumo das características mais importantes do biodiesel (LOBO et. al., 2009).

A massa específica do biodiesel é função das características estruturais dos alquilésteres que o compõe. A combinação entre o tamanho da cadeia carbônica e do grau de insaturações dos ésteres influencia a massa específica, de forma que quanto maior o comprimento das cadeias carbônicas maior será este valor. Porém quanto maior o grau de insaturações, menor a massa específica. A presença de impurezas como álcool também irá influenciar o valor de massa específica resultante (LOBO et. al., 2009).

Da mesma forma que a massa específica, a viscosidade cinemática aumenta com o tamanho da cadeia carbônica. Porém o aumento do grau de insaturações também aumenta o valor deste parâmetro (LOBO et. al., 2009). A operação do motor a diesel é afetada por altas viscosidades, as quais induzem a redução da vazão de injeção e comprometem a atomização e vaporização do combustível, resultando em possível combustão incompleta (SIDIBÉ et. al., 2010). A alta viscosidade também é um indicativo de degradação do combustível, pois a formação de produtos de oxidação pode alterar o valor da viscosidade (LOBO et. al., 2009).

O índice de iodo mede o grau de insaturação da cadeia do triglicerídeo que será empregado. Quanto maior o índice de iodo maior seu grau de insaturação e, portanto, menor seu poder de combustão. A Tabela 4 mostra o índice de iodo de algumas matérias-primas (SIDIBÉ et. al., 2010).

Tabela 4. Classificação e índice de iodo de óleos e gorduras.

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

Índice de Iodo	Classificação	Tipo de Cultura
5 a 50	Saturados	Copra, Sebo
50 a 100	Monoinsaturados	Colza, Oliva, Amendoim
100 a 150	Diinsaturados	Girassol, Soja, Milho
Maior que 150	Triinsaturados	Tungue, Linho

O número de cetano (CN) determina o atraso na ignição do combustível. Logo, reflete a qualidade da combustão deste. Quanto maior o CN mais curto é o tempo de ignição e maior a flamabilidade do

combustível (LOBO et. al., 2009; SIDIBÉ et. al., 2010). Esse aumenta em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica não ramificada (LOBO et. al., 2009). O CN de óleos vegetais, em sua maioria, está na faixa de 29 a 43, enquanto o do diesel respeita a faixa de 45 a 55. A consequência de um baixo CN são a dificuldade de partida da ignição e a ocorrência de barulho (SIDIBÉ et. al., 2010).

O poder calorífico determina o consumo de combustível devido à quantidade de calor emitido, a qual é crucial para o desempenho do motor. Combinado com a massa específica, o poder calorífico é útil para determinação da taxa de escoamento do biodiesel, em comparação com o do diesel de petróleo (SIDIBÉ et. al., 2010). Na Tabela 5 são encontrados os padrões de qualidade do biodiesel de acordo com as normas brasileira, europeia e norte-americana.

Tabela 5. Padrões de qualidade do biodiesel.  
 Fonte: Lobo et. al.(2009).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	BRASIL ANP 07/2008	EU EM 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	-
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos máx.	% volume	-	-	0,05
Ponto de fulgor mín.	°C	100	120	130
Destilação; 90 % vol. recuperados, máx	°C	-	-	360
Resíduo de carbono, máx.	% massa	Em 100 % da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx	% massa	0,02	0,02	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	1	3
Número de cetano	-	Anotar	51 (min)	47 (mín.)
Ponto de entupimento do filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	-
Ponto de fluidez (PP)	°C	-	Por região	-

Ponto de nuvem (CP)	°C	-	-	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	-
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-
Metanol ou etanol, máx.	% massa		0,2	-
Índice de iodo	gI/100g	Anotar	120 (máx.)	-
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	6	-
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolenico	% massa	-	12 máx.	-
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	-	1 máx.	-

Índice de peróxido é uma medida que remete a estabilidade oxidativa do óleo. Quanto mais insaturado for o óleo, menor será sua estabilidade a oxidação. A oxidação é um fenômeno comum de degradação de triglicerídeos que causa modificações químicas em sua estrutura formando peróxidos, AG livres e, por fim, outros compostos de cadeia curta como aldeídos e cetonas. Há uma faixa de índice de peróxidos na qual o CN aumenta na mesma proporção em que este índice (SIDIBÉ et. al., 2010).

Baixas temperaturas provocam a solidificação parcial do biodiesel ou redução da sua fluidez, o que pode causar interrupção do fluxo de combustível e até mesmo entupimento de determinados componentes do sistema de filtração, impactando a partida do motor (LOBO et. al., 2009). Este comportamento é influenciado pela presença de ceras no combustível que depende da natureza da matriz vegetal, sendo preocupante em produtos de esterificação que apresentam cadeias longas (SIDIBÉ et. al., 2010). Três testes monitoram o comportamento do combustível a baixas temperaturas: ponto de névoa, temperatura durante o resfriamento em que são observados os primeiros cristais; ponto de entupimento do filtro a frio, temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade e ponto de fluidez, temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade sob certas condições de teste. Quanto maior o tamanho da cadeia ou teor de saturações dos ésteres, maiores serão os resultados destes testes. Assim, biodiesel originário de gorduras saturadas apresentará valores elevados se comparados aos esperados de gorduras insaturadas como as de origem vegetal (LOBO et. al., 2009).

### 3.8 EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

A mais de dois mil anos atrás, a destilação por arraste de vapor já era utilizada como método de obtenção de óleos vegetais, primeiramente na região do Egito, Índia e Pérsia, sendo aperfeiçoada pelos árabes por volta do século IX (BURT, 2004). Destilação por arraste a vapor é o método mais popular utilizado para a produção de óleos destinados a comercialização (BURT, op.cit.).

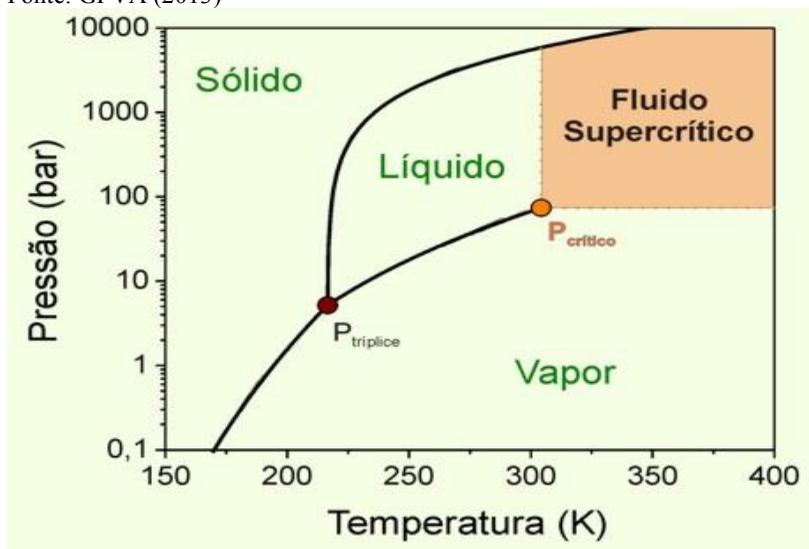
Restrições ambientais, regulamentos de saúde pública e exigências dos consumidores têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias limpas (PEREIRA e MEIRELES, 2007). O interesse pela utilização de fluidos supercríticos é resultado da crescente conscientização sobre a saúde pública e ambiental, das normas mais rigorosas em relação ao tratamento de resíduos químicos, e das emissões de gases tóxicos e, por fim, da necessidade do uso de tecnologias

limpas, em conformidade com os requisitos da química verde. Esse é um dos vários métodos não convencionais utilizados para obtenção do extrato da biomassa para subsequente conversão a biodiesel (BREET et. al., 2011).

Quando um fluido é levado à determinada pressão e temperatura acima do seu ponto crítico, ou seja, sua temperatura e pressão críticas, se torna um fluido supercrítico (FSC). O estado supercrítico de um fluido é definido pelas características que este apresenta quando submetido à pressão e temperatura críticas. Nessas condições os estados líquido e gasoso não podem mais ser distinguidos e o fluido apresenta comportamentos associados tanto as características de gases quanto de fluidos. Neste caso, o fluido se torna compressível apesar de apresentar massa específica e capacidade de solvatação similar a de líquidos. Devido à baixa viscosidade e relativamente alta difusividade associadas ao estado supercrítico, os fluidos supercríticos possuem propriedades de transporte melhores que as do estado líquido. Assim, podem difundir facilmente através de materiais sólidos e, portanto, alcançar bons rendimentos de extração rapidamente (ARVANITOYANNIS e VARZAKAS, 2008). A extração com fluidos supercríticos (ESC) é um método conduzido em ausência de ar evitando, assim, a degradação térmica e oxidativa de compostos naturais (DAHN et. al., 2010). O CO<sub>2</sub> supercrítico é o solvente mais utilizado por ser atóxico, não inflamável, de baixo custo e alta disponibilidade. Além disso, apresenta propriedades supercríticas amenas, 32 °C e 74bar (PEREIRA e MEIRELES, 2007).

Figura 14. Diagrama de fases do dióxido de carbono.

Fonte: GPVA (2013)



Entretanto há um aspecto relacionado ao CO<sub>2</sub> que pode comprometer seu desempenho quando empregado como solvente: sua polaridade. Apesar de apresentar baixa polaridade esta característica pode ser alterada através da adição de co-solventes como o CO<sub>2</sub> com a finalidade de melhorar a extração de compostos polares (ARAÚJO e MEIRELES, 2000).

A tecnologia supercrítica é um método sustentável, sem impactos ambientais no qual o poder do solvente e sua seletividade podem ser ajustados de acordo com as condições de operação atribuídas ao processo (HEGEL et. al., 2011). Estudos dessa tecnologia são amplamente encontrados na literatura para os mais variados fins: extração de compostos, isolamento de produtos de alto valor agregado, fracionamento de moléculas, entre outros, o que envolve o emprego dos mais variados substratos, tais como sementes, algas, microorganismos, sejam eles subprodutos da indústria ou matéria-prima disponível. Inúmeras matrizes vegetais têm sido utilizadas como fontes naturais para a extração com fluidos pressurizados, como legumes, pimentas, plantas aromáticas e frutas (ARVANITOYANNIS e VARZAKAS, 2008).

A eficácia da extração de compostos naturais é função da solubilidade destes nos fluidos supercríticos; quanto maior a

solubilidade, maior será o rendimento do processo. No entanto, sendo o CO<sub>2</sub> um solvente apolar, não é capaz de solubilizar compostos polares, o que pode prejudicar a eficiência da extração desses. A solubilidade de determinados compostos no solvente supercrítico pode ser melhorada através da variação da temperatura e da pressão de extração, que em particular pode ser influenciada pela adição de co-solventes polares ao solvente principal. A manipulação das condições de operação regula a massa específica do CO<sub>2</sub> que, por sua vez, determina seu poder de solvatação. A adição de co-solventes polares ao CO<sub>2</sub> supercrítico forma um solvente misto de polaridade superior a do CO<sub>2</sub>, alterando a capacidade de solubilizar compostos polares não solúveis em CO<sub>2</sub> supercrítico puro. O etanol é frequentemente combinado com CO<sub>2</sub> supercrítico para extração de produtos naturais por ser atóxico e miscível em CO<sub>2</sub> (DAHAN et. al. 2010). A polaridade final da mistura é função da quantidade de co-solvente adicionado ao processo.

O uso de dióxido de carbono com adição de co-solventes para a extração de triglicerídeos tem sido investigado em diversos casos, tais como obtenção de extratos de canola, soja, lecitina e girassol. A adição de compostos polares pode melhorar a solubilidade de lipídeos, os quais são normalmente insolúveis em dióxido de carbono puro (HEGEL et. al., 2011). O custo do processo de extração é função da sua eficiência, do custo da matéria-prima e dos solventes envolvidos. Desta forma, afeta também o custo de extração o volume de dióxido de carbono empregado em função do tempo do processo. Por isso diversos estudos têm utilizado o emprego de co-solventes (IÇEN e GURU, 2010).

De forma geral, a extração supercrítica com dióxido de carbono comporta-se como uma extração com solvente orgânico. Porém, quando comparada a solventes líquidos possui vantagens, como a seletividade, a qual pode ser ajustada a valores variando do estado semelhante ao líquido ao estado semelhante a gás (REVERCHON, 1997). O alto poder seletivo dos fluidos supercríticos é resultado da influência da temperatura e pressão sobre as propriedades do solvente, principalmente a massa específica. Este arranjo das fases de separação pode ser o passo fundamental para o processo de implementação bem sucedida da ESC (REVERCHON, op.cit.). Desta forma tal método de extração tem demonstrado ser um processo tecnicamente viável de separação para a obtenção de diversos extratos vegetais (PEREIRA e MEIRELES, 2007).

No entanto, um problema para a aplicação desta tecnologia é o alto custo do equipamento, e da matéria-prima, pois esta requer o emprego de pré-tratamento para a matriz vegetal. Devido a isto, o uso da

extração supercrítica é indicado quando é requerida elevada qualidade de produto final (PEREIRA e MEIRELES,2007).

A planta piloto de um sistema de extração supercrítica basicamente consiste em uma bomba de solvente, que empurra o fluido até o sistema, uma célula ou uma coluna de extração, de acordo com a configuração do sistema e natureza do material a ser estudado, e um ou mais separadores, onde o solvente é despressurizado e, portanto, o extrato coletado (ARVANITOYANNIS e VARZAKAS, 2008).

### 3.8.1 Influência dos parâmetros pressão e temperatura sobre a extração supercrítica

A interdependência do volume, temperatura e pressão são de vital importância para a extração com fluidos supercríticos, já que as propriedades dos compostos supercríticos variam fortemente com as variáveis de estado e estas variações são a base de diversas aplicações (CARLSON, 2006 apud BRUNNER,1994)

Figura 15. Curva típica de extração.

Fonte: Brunner (1994)



Após serem definidos os parâmetros iniciais de um processo, deve ser feita a análise da influência da pressão e da temperatura sobre o mesmo, uma vez que a manipulação destas variáveis é fundamental para sua eficiência. A eficiência está relacionada ao gasto energético do processo e ao comportamento do solvente frente às condições

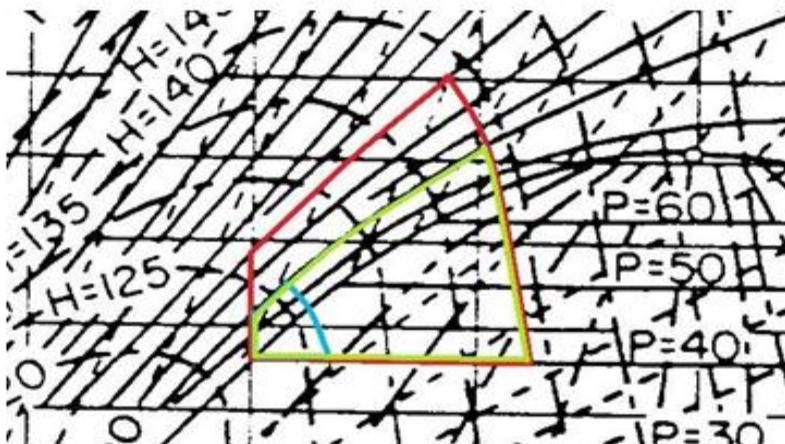
termodinâmicas a ele impostas. Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos de cada etapa utiliza-se o diagrama de fases do solvente em questão, o que permite a otimização do processo, tornando possível a análise da energia requerida por cada etapa.

O custo energético está diretamente relacionado à escolha adequada das condições operacionais. Para isto, é preciso um estudo e definição do ciclo ótimo do solvente através de seu diagrama de temperatura versus entropia. Com base nesse tipo de análise é possível propor o melhor arranjo para a unidade e definir o uso de trocadores de calor, bombas ou compressores, válvulas de redução de pressão e separadores (PENEDO E COELHO, 1997).

O processo de ESC envolve basicamente uma compressão adiabática, uma compressão isentrópica, um aquecimento isobárico e uma expansão isoentálpica.

Na Figura 16 é proposto o ciclo ao qual o dióxido de carbono é submetido durante o processo de extração supercrítica em um diagrama de TxS. Para diferentes condições de operação tem-se diferentes ciclos, devido às variações de pressão e temperatura.

Figura 16. Diagrama T x S para o dióxido de carbono nas seguintes condições de temperatura e pressão: 40 °C e 200bar (—), 32 °C e 100 bar (—) e 15 °C e 100bar (—).



### 3.8.2 Efeito dos modificadores (co-solventes)

A utilização de modificadores em processos de extração supercrítica é uma prática comum para adequação das propriedades de polaridade e seletividade do CO<sub>2</sub> supercrítico. Apesar do CO<sub>2</sub> em seu estado supercrítico ser um ótimo solvente, conforme já exposto, sua capacidade de extração é muito pequena quando comparada a de solventes líquidos (SHIMOYAMA et. al., 2010). O CO<sub>2</sub> supercrítico é um solvente hidrofóbico e sua polaridade pode ser modificada pelo uso de co-solventes polares com o intuito de melhorar sua capacidade de extração de compostos hidrofílicos, como terpenos e sesquiterpenos oxigenados (TALANSIER et. al., 2008).

A eficiência do processo de ESC depende, principalmente, do poder solvente do dióxido de carbono. Este pode ser facilmente manipulado através dos parâmetros pressão e temperatura. Entretanto, a adição de pequenas quantidades de solventes orgânicos ao CO<sub>2</sub> pode modificar drasticamente sua capacidade de solvatação de determinados componentes. Esta prática também pode auxiliar na separação e fracionamento de alguns produtos ao fim do processo. A utilização do solvente orgânico pode também melhorar a seletividade do solvente resultando em maior eficiência da extração. Geralmente, a adição do co-solvente resulta em rendimentos maiores que aqueles obtidos com o emprego do CO<sub>2</sub> na forma pura (ASEP et. al. 2013).

Para melhorar a capacidade de solvatação do CO<sub>2</sub>, afetada por sua característica apolar, são utilizados outros solventes com características de polaridade superiores as desse.

No entanto, há diversas limitações práticas: amônia supercrítica, por exemplo, poderia ser uma opção atrativa do ponto de vista de força do solvente; porém, é um componente altamente reativo, tornando muito perigosa para utilização rotineira. Outros solventes, tais como metanol e isopropanol, podem ser boas alternativas, mas necessitam de condições drásticas para atingir o estado supercrítico. A acetona e o isopropanol são modificadores polares frequentemente utilizados na indústria para remoção de óleos. Assim, um modificador polar é geralmente adicionado ao dióxido de carbono supercrítico para extrair os compostos orgânicos altamente polares. Além de melhorar a solubilidade do CO<sub>2</sub> supercrítico, o co-solvente interage com a matriz do composto alvo promovendo a rápida dessorção desse no FSC. O etanol é comumente utilizado como modificador para a extração de produtos naturais devido a sua baixa toxicidade (ASEP et. al., 2013).

Alguns estudos têm mostrado que co-solventes, tais como metanol ou acetona, possuem a capacidade de alterar a polaridade do CO<sub>2</sub>, aumentando a solubilidade do extrato no solvente. O co-solvente é um solvente que pode ser adicionado ao sistema de diferentes maneiras. Em sistemas que dispõem de duas bombas, o modificador pode ser bombeado paralelamente ao co-solvente, misturado-o ao FSC. Caso não seja adaptado para este tipo de dinâmica, o co-solvente pode ser adicionado diretamente ao vaso de extração junto a amostra. Ambos os sistemas têm mostrado bons resultados (LOPEZ-MESAS et. al., 2005).

A utilização de co-solventes tem sido aplicada para diversas finalidades: extração de carotenóides (MACÍAS-SANCHES et. al., 2009), compostos voláteis (TALANSIER et. al., 2008), isolamento de compostos de interesse (SHIMOYAMA et. al., 2010), bem como para a extração de ácidos graxos e triglicerídeos (KOGA et. al., 1996; ASEP et.al., 2013; LÓPEZ-MESAS et. al., 2005).

Em alguns casos a utilização de co-solventes pode afetar as características do produto final, como observado por Zancan et.al. (2002), que estudou a aplicação de co-solventes na extração de óleo-resina do gengibre. O resultado foi a obtenção de extratos com diferentes composições químicas, interferindo, portanto, na atividade antioxidante destes. Apesar da aplicação de co-solventes ser uma ótima alternativa para a aceleração do processo de extração supercrítica, através da modificação do poder de solvatação do CO<sub>2</sub>, é importante investigar as possíveis interferências do uso destes na qualidade do produto extraído.

### 3.9 MARACUJÁ (*PASSIFLORA EDULIS* SIMS)

Há vários anos foram descobertas milhões de antigas sementes de maracujá em um sítio arqueológico no estado da Virginia na América do Norte, revelando fortes evidências do uso pré-histórico da fruta por povos antigos. A fruta era consumida por índios e mais tarde também por colonos europeus que elogiavam seu sabor. O uso medicinal do gênero *Passiflora* foi enaltecido pela primeira vez por um pesquisador espanhol chamado Monardus em 1569 e desde então, seu uso terapêutico se espalhou por diversos países (DHAWAN et. al., 2004).

O maracujá é uma planta trepadeira, dicotiledônea, de crescimento contínuo e vigoroso da família Passifloracea, mais precisamente do gênero *Passiflora* (SEAGRI, 2011). Este gênero compreende mais de 500 espécies sendo o maior da família Passifloraceae. As espécies deste gênero são distribuídas em regiões

temperadas quentes e regiões tropicais, sendo raras na Ásia, Austrália e África tropical. Muitas espécies do gênero *Passiflora* são cultivadas nos trópicos devido a seus frutos comestíveis, e entre estas a mais comumente cultivada é a *Passiflora edulis* Sims (DHAWAN et. al., 2004). Do ponto de vista econômico, as espécies de maior interesse são o maracujá amarelo ou azedo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg), o maracujá roxo (*Passiflora edulis* Sims) e o maracujá doce (*Passiflora alata* Ait) (SEAGRI, 2011). O fruto do maracujazeiro, conforme pode ser visto na Figura 17, têm formato que pode variar entre globuloso, ovóide e piriforme e peso também variável entre 30 e 300 gramas. Pode ter coloração amarela roxa, esverdeada ou avermelhada e quando maduro o fruto desprende-se do pé e cai ao chão. Dentro do fruto há uma cavidade que abriga a polpa de coloração amarela a alaranjada, a qual envolve numerosas sementes pretas ovais que podem chegar a 200 por fruto (SEAGRI, 2011). O maracujá, cientificamente denominado como *Passiflora edulis*, é um fruto originário da América Tropical, mais precisamente do Brasil. Atualmente é cultivado em larga escala nos trópicos, regiões subtropicais e temperadas incluindo o Brasil (FERRARI, et. al., 2004; ZAHEDI e AZARPOUR, 2011), tanto que este é o maior produtor de maracujá-amarelo, respondendo por 90 % da produção mundial, seguido do Peru, Venezuela, África do Sul, Sri Lanka e Austrália. Boa parte do que se produz no Brasil é exportado (OLIVEIRA et. al., 2011; FERRARI et. al., 2004).

Figura 17. Fruto do maracujazeiro



O suco do maracujá pode ser consumido em sua forma natural, ou na forma industrializada, sendo a segunda o objeto de maior interesse econômico associado a esse fruto: seu suco na forma concentrada (FERRARI et. al., 2004). Entre os sucos de frutas tropicais, o de maracujá tem grande aceitação dos consumidores impulsionando não somente a demanda do mercado interno, mas também consolidando o Brasil como o maior exportador do suco dessa fruta (OLIVEIRA et. al., 2011; FERRARI et. al., 2004). O maracujá é exportado sob a forma de fruta fresca ou fruta conservada e de suco concentrado para países da Europa e América Latina, como Argentina e Uruguai. Entretanto o comércio da fruta fresca responde somente por uma pequena parcela das exportações, tendo as frutas conservadas e os sucos concentrados a maior representatividade (FERRARI et. al., 2004). Este panorama pode ser observado no mercado interno, já que a fruta fresca constitui um produto muito perecível cultivado geralmente por pequenos agricultores que não dispõem de estrutura consolidada para evitar a degradação do produto e dependem de acertos estratégicos com indústrias para contornar a perecibilidade do maracujá. Ainda assim as frutas conservadas são de grande aceitação, principalmente em mercados como o italiano, norte-americano, alemão e argentino. Mas nenhum outro produto do maracujá tem tanta importância quanto o suco concentrado, responsável pela maior parcela dos ganhos dessa indústria, o qual é exportado principalmente para países como Holanda, Estados Unidos, Porto Rico, Japão e Alemanha (EMBRAPA, 2003).

Por ser ainda ingrediente amplamente empregado na composição de diversos produtos tais como sorvetes, pudins, mousses, geléias, molhos, sucos, isotônicos, entre outros, este fruto tem grande importância para a indústria de alimentos. Nas últimas décadas a indústria de alimentos tem demonstrado forte expansão devido à organização social e a necessidade do aumento da vida de prateleira dos produtos industrializados, evitando ao máximo o desperdício de alimentos, uma das grandes preocupações mundiais.

As frutas tropicais são alimentos muito atrativos devido ao seu valor nutricional e sabor exótico. Por isto existe uma tendência de expansão do seu mercado consumidor em escala mundial. Do ponto de vista nutricional o maracujá é rico em vitamina C, cálcio e fósforo (FERRARI et. al., 2004). Seguindo essa tendência, diversos frutos comestíveis são utilizados como matéria-prima pela indústria de sucos naturais e concentrados, doces em conserva, polpas e extratos, dos quais muitos possuem sementes que não são incorporadas ao produto final. Estas caracterizam subprodutos do processo, os quais poderiam ser mais

bem aproveitados minimizando o desperdício de alimentos e as perdas associadas ao processo produtivo (JORGE e KOBORI, 2005). Entre os países em desenvolvimento, o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de frutas, sendo que a maior parte da produção está concentrada nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Bahia, Pernambuco, Alagoas e outros estados do Norte e Nordeste (FERRARI et. al., 2004). Somente no Rio de Janeiro as indústrias chegam a processar 7000 toneladas de maracujá anualmente. Contudo, somente 35 % desse total são aproveitados, sendo o restante descartado como subproduto da indústria (OLIVEIRA et. al., 2011). Devido à sazonalidade da produção do maracujá, há períodos de falta de matéria-prima, por isso também a importância do processamento desse fruto (EMBRAPA, 2003).

O crescente emprego de frutas como matéria-prima pela indústria de alimentos traz à tona a preocupação com o descarte dos resíduos do processamento de frutas tropicais, tais como o maracujá, já que estes subprodutos são suscetíveis à degradação microbiológica, tornando muitas vezes complicada sua posterior utilização. Uma solução seria o tratamento dos resíduos evitando a degradação microbiológica, mas normalmente o custo associado às etapas de secagem, armazenamento e transporte dos resíduos torna esta possibilidade economicamente inviável. Por isso diversos subprodutos industriais são empregados na alimentação animal ou produção de fertilizantes (JORGE e KOBORI, 2005; FERRARI et. al., 2004). Contudo, a demanda por fertilizantes pode variar de acordo com a sazonalidade e a produção agrícola, bem como a demanda por ração (JORGE e KOBORI, 2005). Além disso, o uso das sementes de maracujá para enriquecimento da ração animal pode ser limitado pelo alto conteúdo de lignina e celulose das mesmas, principalmente para monogástricos (FERRARI et. al., 2004). Por fim as restrições legais impostas a utilização e descarte de fertilizantes é uma problemática desta indústria. Assim, se torna necessário encontrar soluções mais sustentáveis, eficientes, econômicas e seguras para o beneficiamento desses subprodutos, gerando empregos e tornando economicamente viável o amplo aproveitamento dos alimentos (JORGE e KOBORI, 2005).

Por volta de 50 % do peso inicial das frutas cítricas utilizadas industrialmente são descartadas como subprodutos do seu processamento. Entre os subprodutos estão partes como pele, membranas, resquícios de polpa, bagaço e sementes, ricas em fibras, ceras, óleos, melão etc., das quais certos componentes podem ser isolados, como a pectina e as essências, ou sintetizados como os álcoois.

O beneficiamento do que é descartado e seu processamento para a obtenção de outros subprodutos com maior valor agregado é uma solução para aumentar o rendimento econômico das indústrias de sucos e processamento de frutos em geral. De acordo com a composição destes subprodutos eles são utilizados para os mais variados fins. Os de composição química mais simples e menor valor comercial são frequentemente adicionados à alimentação animal, já outras partes como as cascas das frutas, as quais são muito ricas quimicamente, são utilizadas para a obtenção de citoflavonóides, compostos aromáticos, carotenoides e concentrados de fibras dietéticas (ARVANITOYANNIS e VARZAKAS, 2008).

A casca do maracujá, *in natura*, devido ao seu alto conteúdo de pectina, pode ser utilizada para obtenção da própria pectina isolada, ou na produção de doces em calda (FERRARI et. al., 2004). As fibras dos frutos possuem qualidade superior às fibras de outras fontes devido aos componentes bioativos com propriedades antioxidantes associados a elas, tais como flavonoides e vitamina C (ARVANITOYANNIS e VARZAKAS, 2008).

As sementes do maracujá são ricas em conteúdo lipídico, as quais podem ser processadas para fins comestíveis ou não, fibras e minerais e possuem ainda boa quantidade de proteínas (OLIVEIRA et. al., 2011).

No processamento industrial do maracujá são utilizados frutos em diferentes estádios de maturação e, portanto com diferentes formatos e tamanhos, mas a única parte que normalmente é aproveitada do fruto é o suco. As demais partes como a casca e as sementes são descartadas, e como possuem uma grande representatividade frente à massa inicial de matéria-prima, é de suma importância agregar valor a esses subprodutos, tanto do ponto de vista econômico quanto científico e tecnológico (OLIVEIRA et. al., 2011).

A sobra resultante do processamento do maracujá consiste em mais de 75% do peso inicial de matéria-prima, da qual a pele representa 90 % do total de sobras (ARVANITOYANNIS e VARZAKAS, 2008).

### **3.9.1 Óleo da semente do maracujá**

A composição das sementes de cítricos pode variar, em média, de 28 e 35 % em teor de óleo, e a casca representa de 23 a 25 %. Este óleo é composto substancialmente de triacilgliceróis que chegam a representar mais de 95 % do conteúdo graxo da semente. Em menores proporções estão também presentes os AG livres, hidrocarbonetos,

esteróis e matéria não gordurosa. Do ponto de vista químico, os principais AG quem compõem o óleo dessas sementes são o palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (JORGE e KOBORI, 2005).

Figura 18. Sementes do maracujá.



O óleo presente na semente do maracujá é rico em ácido linoleico, que representa aproximadamente 65 % do total de óleo (ARVANITTOYANNIS e VARZAKAS, 2008).

Estudos sobre a composição do óleo presente nas sementes do maracujá (*Passiflora edulis*, *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* e *passiflora foetida*) revelaram a presença de 22 a 28 % de óleo na semente composto pelos seguintes ácidos graxos: linoléico (55- 66%), oléico (18-20%), palmítico (10-14%) e linolênico (0,8-1,1%), apesar de em menor proporção. Avaliando a composição revelada pelo estudo das sementes do maracujá, estas se mostram uma ótima alternativa para o emprego na alimentação humana. Entretanto, para tal seria necessário o processamento, refino ou hidrogenação, representando custos adicionais ao produto final (JORGE e KOBORI, 2005).

O óleo das sementes do maracujá apresenta coloração amarela, odor suave e sabor característico agradável (JORGE e KOBORI, 2005; FERRARI et. al., 2004). Do ponto de vista físico-químico, possui baixa secatividade, médio índice de saponificação e baixa estabilidade. Devido ao alto conteúdo de ácido linoleico é bastante suscetível a rancidez oxidativa. Esse pode também ser empregado na formulação de sabonetes, cosméticos, tintas e vernizes (JORGE e KOBORI, 2005). O farelo desengordurado, resultante da extração do

óleo do maracujá é bastante rico, apresentando alto teor de fibras, proteínas e carboidratos (FERRARI et. al., 2004).

Um dos grandes desafios da produção de biodiesel é a disponibilidade de matéria-prima barata para sua produção (VARMA et. al., 2010). Desta forma o óleo da semente do maracujá aparece como uma alternativa a ser investigada.

### 3.10 ANÁLISE DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATORAFIA GASOSA (CG)

Cromatografia é um método físico-químico de separação de compostos presentes em uma mistura por meio da divisão destes entre duas fases que estejam intimamente próximas. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move sobre esta separando os componentes. Durante o movimento da fase móvel, os componentes da mistura são distribuídos entre ambas as fases. Desta forma cada um dos compostos presentes na fase móvel é seletivamente retido na fase estacionária em diferentes pontos desta de acordo com suas propriedades físico-químicas, tais como: carga elétrica, massa molecular, estrutura conformacional, entre outras. Isso resulta em migrações diferenciais.

A simplicidade e facilidade de separação e quantificação, característica deste método de análise, faz com que a cromatografia se destaque entre os métodos modernos de análise de compostos químicos tais como os AG. Outras técnicas instrumentais podem ser associadas a este método a fim de obter-se resultados mais refinados como, por exemplo, a espectrofotometria, a espectrometria de massa e a de infravermelho (CURI et.al., 2002).

Em colunas não-polares, os ésteres metílicos de ácidos graxos são eluídos de acordo com seus pontos de ebulição de forma crescente. Compostos insaturados eluem antes de seus correspondentes saturados com mesmo comprimento de cadeia, ordem esta inversa em colunas com fase de polaridade intermediária ou altamente polares (CURI et.al., 2002).

A quantificação de AG é feita por comparação do composto a ser analisado com misturas padrão de AG as quais podem ser obtidas comercialmente. Estas misturas contêm quantidades conhecidas de ésteres metílicos de AG que, quando comparados em termos de tempo de retenção com os da amostra em questão, nas mesmas condições, permitem sua quantificação. O ideal é utilizar-se um padrão de referência que possua uma mistura natural de AG de composição

conhecida. É, então, construído um gráfico relacionando a razão (área de cada padrão/ área do padrão interno) e a concentração de cada padrão. Através da razão das áreas obtidas no cromatograma da amostra, pode-se obter a concentração para cada ácido graxo. Apesar da cromatografia gasosa ser uma análise destrutível, é o método mais recomendado para análises quantitativas devido, principalmente, a sua alta sensibilidade. Essa técnica requer a formação de compostos voláteis. Portanto, triacilgliceróis, fosfolipídeos, ésteres de colesterol e AG livres devem ser convertidos em seus ésteres metílicos correspondentes por meio da transesterificação (CURI et.al., 2002).

### 3.11 CONSIDERAÇÕES

Na revisão bibliográfica foram apresentados diversos aspectos importantes acerca da produção de biodiesel. Procurou-se mostrar um panorama geral da produção de biodiesel no Brasil e no mundo, em que sentido as técnicas desta arte já evoluíram e em que sentido a comunidade científica tem avançado nos estudos ressaltando os aspectos que motivam o estudo do processo. Fica claro que a organização econômico-social na qual se está inserido é fator determinante para o desenvolvimento da indústria do biodiesel. A dependência do petróleo e aspectos ambientais são os verdadeiros motores que impulsionam o progresso na área de biocombustíveis. O Brasil é modelo na produção de biocombustíveis e o desenvolvimento da indústria do etanol, incentivada por fortes políticas governamentais, colocou o país no foco das discussões mais importantes sobre matrizes energéticas renováveis, o que demonstra cenário ideal para o desenvolvimento de outras fontes energéticas potenciais como o biodiesel.

O emprego de fluidos supercríticos em tecnologias como a extração e o processo de transesterificação possui diversas vantagens quando comparada aos processos tradicionais, como a redução do tempo de extração/reação, a fácil separação dos produtos obtidos, o emprego de solventes atóxicos, como o CO<sub>2</sub> e o etanol, e no caso da transesterificação, a ausência do catalisador. Apesar da reação de transesterificação acontecer somente em condições bastante severas há diversas vantagens em sua utilização, como a tolerância a impurezas contidas na matéria-prima, as elevadas conversões em curtos períodos reacionais e a facilidade de separação dos produtos. O emprego de co-solventes no processo de reação ainda está sendo estudado, porém os resultados disponíveis na literatura apontam potencial em sua utilização,

por isso é importante conhecer-se o comportamento dos óleos vegetais na presença de álcoois e CO<sub>2</sub>.

Estudos sobre o óleo de maracujá demonstram alto conteúdo de AG em seu interior. Ainda assim esse é um subproduto do processamento da indústria do maracujá. Embora o fruto do maracujá seja objeto de várias pesquisas, a utilização comercial do óleo presente no interior das suas sementes ainda não é uma prática muito usual. Considerando que muitas toneladas de semente de maracujá são descartadas pela indústria ano a ano este óleo pode ser uma boa alternativa para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo valor agregado, um ponto chave para a consolidação da tecnologia, já que atualmente o processo de obtenção de biodiesel ainda apresenta altos custos envolvidos.

Breet et. al. (2011) propôs estudos prévios do óleo de pinhão manso obtido pelo método de extração supercrítica a fim de entender o potencial desta cultura como biomassa alternativa ao processo de produção de biodiesel. Foram estudados aspectos importantes, como o conteúdo de óleo presente nas sementes, a solubilidade do óleo no dióxido de carbono supercrítico, as condições ótimas para a extração do óleo com dióxido de carbono supercrítico e os parâmetros de ativação do mecanismo de extração.

Dabdoub e Bronzeel (2009) publicaram uma análise crítica do panorama atual e das perspectivas na academia e na indústria do biodiesel, concluindo que diversas publicações têm como alvo a produção do biodiesel a partir dos mais variados tipos de matéria-prima, com foco na transesterificação dos óleos e gorduras para, então, posterior análise das propriedades do biodiesel resultante. A partir destes resultados inferem a possibilidade ou não de se enquadrarem nas normas de qualidade. Entretanto, previsões quanto às propriedades do biodiesel podem ser feitas através da simples análise das características físico-químicas do óleo presente na matriz vegetal, uma vez que a qualidade do biodiesel obtido é função direta das características físico-químicas do óleo ou da gordura utilizados como material de partida (DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

Baseando-se no exposto por Dabdoub e Bronzeel (2009) e nos estudos de Breet et. al. (2011), a proposta do presente trabalho é avaliar o potencial do uso do óleo da semente do maracujá para aplicação no processo de conversão a biodiesel em processos supercríticos. Para isso serão exploradas as características do óleo da semente de maracujá, as condições ótimas para sua obtenção por meio do processo de extração supercrítica, possíveis alterações químicas da composição do óleo

advindas da interação com etanol, a solubilidade deste óleo no  $\text{CO}_2$  e possíveis alterações que o emprego do etanol como co-solvente possa proporcionar na dinâmica do processo de obtenção do óleo de maracujá com fluidos supercríticos.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e os procedimentos utilizados na execução dos experimentos e nas suas análises.

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

A matriz vegetal empregada nas extrações, maracujá (*Passiflora edulis*) *in natura* da marca Trombini, classificação Super, foi adquirida no CEASA de São José (SC). Em todas as extrações foi utilizado dióxido de carbono como solvente, da marca Linde, com 99,9 % de pureza, fornecido em cilindros de 25 kg.

Figura 19. Maracujá (*Passiflora edulis* Sims) utilizado nos experimentos.



Nas extrações com co-solvente foi utilizado álcool etílico P.A. da marca Vetec ( $\rho = 0,790 \text{ kg/m}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para evaporação do co-solvente foi empregado nitrogênio, da marca Linde, com 99,9 % de pureza, fornecido em cilindros de  $10 \text{ m}^3$ . As amostras foram coletadas em frascos de vidro com tampa plástica rosqueável, os quais foram limpos, secos em estufa e pesados ao início de cada uma das extrações.

O tratamento das sementes de maracujá foi realizado em estufa com circulação e renovação de ar Marconi, modelo MA 03515. O mesmo equipamento foi utilizado para a execução da fase final de evaporação do co-solvente presente no extrato. A execução dos experimentos de determinação de umidade das sementes do maracujá foi realizada em estufa marca Petrodidática sem circulação de ar.

Foi utilizada balança semi-analítica marca Gehaka, modelo BG 200, para quantificação das massas de semente utilizadas nos experimentos e do extrato obtido ao fim dos mesmos. As pesagens referentes aos ensaios de solubilidade experimental do óleo de maracujá em etanol foram feitas em balança analítica marca Marte modelo AY 220 devido a sua maior precisão.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Preparo da matriz vegetal

Os frutos de maracujá com diâmetro médio horizontal de 8,7 cm foram cortados ao meio e a polpa separada da casca com auxílio de uma colher. A polpa foi peneirada separando as sementes do suco, as quais foram submetidas a secagem em estufa com circulação e renovação de ar, por 24 horas a 50 °C. Já secas, as sementes foram submetidas a jatos de ar comprimido, a fim de separar possíveis resquícios de outras partes dos frutos indesejáveis e, após, trituradas em liquidificador doméstico. Por fim a matriz vegetal tratada foi armazenada em potes de vidro com tampa plástica, envoltos por papel alumínio mantidos em geladeira a temperatura de 4 °C antes da execução dos experimentos.

### 4.2.2 Determinação do grau de umidade das sementes de maracujá

O grau de umidade das sementes de maracujá foi determinado através da metodologia padrão AOAC (1997) em estufa a 105 °C até atingir peso constante, descrito em Regras Para Análise de Sementes, 2009 estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Foram conduzidos dois experimentos em paralelo: no experimento A foi aplicado o método conforme descrito, em sementes inteiras já secas. Ao experimento B foi aplicado o mesmo procedimento, porém as sementes já preparadas para a extração, ou seja, secas e moídas.

### 4.2.3 Determinação da massa específica aparente

Para a determinação da massa específica aparente da semente de maracujá, o extrator foi preenchido manualmente com matriz vegetal pré-tratada. À medida que a amostra foi colocada no extrator, o mesmo foi agitado a fim de acomodar perfeitamente as partículas, evitando bolsões de ar no interior do leito. Como tanto o volume interno do extrator quanto a massa da amostra são conhecidos, a massa específica aparente foi determinada através da Equação I.

$$\rho_l = \frac{m_a}{v} \quad (I)$$

Onde:

$\rho_l$  - Massa específica aparente das sementes de maracujá (g/cm<sup>3</sup>);

$m_a$  - Massa de amostra carregada no extrator (g);

$v$  - Volume interno do extrator (cm<sup>3</sup>).

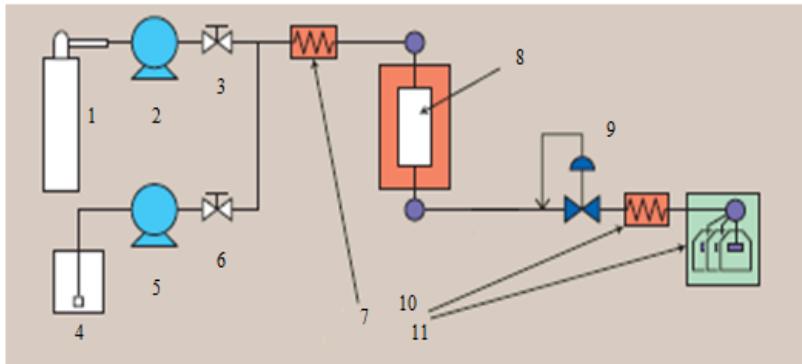
### 4.2.4 Unidade de Extração

As extrações a altas pressões foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina, campus Trindade, Florianópolis, SC, em um sistema de extração supercrítica da marca Jasco, conforme Figuras 20a e 20b. O sistema é formado por uma bomba de dióxido de carbono supercrítico ligada a um cilindro de CO<sub>2</sub>, uma bomba de transferência de solvente modificador (co-solvente) ligada ao frasco de armazenamento do solvente utilizado, no caso etanol, um vaso de extração do tipo coluna, o qual abriga a matriz vegetal e é posicionado no interior de um forno para controle da temperatura do próprio vaso, além disto, há um banho termostático (Figura 20c) acoplado ao sistema e uma válvula automática de controle de pressão conectados em linha. Para o controle do sistema foi utilizado o *software* EZ Chrom. As Figuras 20a, 20b e 20c apresentam um esquema do equipamento de ESC onde foram executados os experimentos e fotos dos mesmos respectivamente.

Antes do início de cada extração o vaso extrator foi lavado com água e detergente, enxaguado com água e posteriormente também com álcool, seco com ar comprimido e pesado em balança digital semi-analítica (KN500, Digimed, Brasil). Uma vez seco, o volume total do

vaso extrator (10 mL) foi completado com a matriz vegetal já preparada e novamente pesado na mesma balança.

Figura 20 a. Esquema do sistema de extração supercrítica.



1. Cilindro de dióxido de carbono
2. Bomba de dióxido de carbono
- 3,6. Válvulas de controle de fluxo
4. Recipiente contendo cosolvente
5. Bomba de cosolvente

- 7, 10. Controladores de temperatura
8. Vaso de Extração envolvido pelo forno para controle da temperatura
9. Válvula *Backpressure*
11. Recipiente para coleta de amostra

Figura 20 b. Equipamento de extração supercrítica.



Figura 20 c. Banho termostático.



O vaso extrator foi conectado ao sistema de ESC e aguardado tempo necessário para o forno alcançar a temperatura desejada. Quando alcançada a temperatura de trabalho, foi aberta a válvula de

dióxido de carbono e, nos casos do emprego do co-solvente, também a válvula do co-solvente, permitindo o fluxo dos solventes para o interior do vaso de extração, promovendo o aumento de pressão dentro do sistema, uma vez que a válvula *backpressure* foi mantida fechada até o alcance da pressão empregada. No exato momento em que a válvula *backpressure* liberou a primeira fração de amostra, o sistema alcançou a pressão de trabalho e foi iniciada a contagem do tempo de extração. Em todos os experimentos a vazão foi fixada em 3 ml/min e a proporção de co-solvente, quando aplicado, foi fixada em 10 % do volume total de solvente. A injeção do mesmo foi modulada pelo software de controle do sistema.

#### **4.2.5 Extração supercrítica com dióxido de carbono (ESC-CO<sub>2</sub>) – Experimentos Cinéticos**

As curvas de extração da semente do maracujá foram construídas a partir dos experimentos cinéticos que determinaram a massa acumulada de extrato em função do tempo de extração. Em cada extração foram empregados dois frascos de vidro previamente secos e pesados em balança semi-analítica para a coleta das amostras. Posicionou-se um frasco por vez, o qual foi substituído a cada dez minutos de forma a revezar os frascos durante um tempo total de 330 min para as extrações realizadas a 250bar e 170 min para as extrações a 300bar. A cada reversão os frascos foram pesados a fim de se quantificar o total de massa extraída por período até o momento em que não foi mais possível a recuperação do extrato, ou seja, o peso do frasco não sofreu mais variação significativa, caracterizando o fim da extração. Após, os frascos foram tampados, envoltos em papel alumínio e armazenados em geladeira. Embora as curvas de extração possam ser construídas a partir dos dados de CO<sub>2</sub> consumido em função do tempo de extração, optou-se por medir a massa acumulada de extrato em função do tempo.

Os experimentos cinéticos foram realizados utilizando-se CO<sub>2</sub> puro, nas condições de pressão e temperatura expostas na Tabela 7.

#### **4.2.6 Extração supercrítica com dióxido de carbono e emprego de co-solvente (ESC-EtOH)**

A coleta do extrato obtido com emprego do co-solvente também foi feita em frascos de vidro. Entretanto, os frascos foram substituídos a cada período de 20 ou 30 min, totalizando um tempo de

extração que variou de 60 a 180 min. Desta forma, para uma extração de 60 min, por exemplo, todo o extrato obtido nos primeiros 30 min foi armazenado em um único frasco o qual foi substituído por outro frasco a fim de armazenar o conteúdo coletado nos 30 min finais da extração. O conteúdo etílico extraído foi evaporado logo após a extração. A evaporação do co-solvente foi realizada em duas etapas: a primeira etapa envolveu a injeção de nitrogênio gasoso, a fim de promover a evaporação parcial do etanol, e a segunda etapa em estufa com circulação e renovação de ar, completando a evaporação total do co-solvente. Inicialmente os frascos com amostra foram posicionados em uma grade e no interior de cada frasco nitrogênio gasoso foi injetado através de mangueiras finas de silicone, posicionadas de forma inclinada em direção a superfície da amostra, a baixa vazão, a fim de manter a separação de fases observada no interior de cada frasco, entre o co-solvente e extrato, como pode ser visto na Figura 21. Ao passo que não foi mais possível à visualização da fase alcoólica, chegou ao fim a primeira etapa e as amostras foram submetidas a segunda etapa. Nesta os frascos foram mantidos em estufa com circulação e renovação de ar a 50 °C, sendo pesados periodicamente até que atingido peso constante. Ao fim da evaporação os frascos foram fechados, envoltos em papel alumínio e armazenados em geladeira.

#### **4.2.7 Proposta experimental para análise das condições de operação e influência da adição do co-solvente na dinâmica de extração com CO<sub>2</sub> pressurizado**

A Tabela 6 descreve a proposta experimental para a avaliação de diferentes condições de operação da extração com CO<sub>2</sub> pressurizado. Uma vez que a extração supercrítica de óleo de maracujá já foi estudada por outros autores, o trabalho apresenta como foco principal a avaliação da influência da adição do co-solvente. Os experimentos cinéticos foram realizados para construção das curvas de extração e confirmação das tendências encontradas por outros autores. Cada corrida foi executada em triplicata nas condições expostas conforme Tabela 6. A partir dos valores obtidos em cada uma das corridas foram calculados os valores médios utilizados na construção das curvas de extração.

Figura 21. Extrato de Maracujá obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e co-solvente etanol.



Tabela 6. Condições experimentais propostas para a avaliação das variáveis pressão, temperatura e adição de co-solvente nas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Corrida	Temperatura (T <sup>o</sup> C)	Pressão (bar)	Solvente	Co-solvente
1	55	250	CO <sub>2</sub>	
3	60	250	CO <sub>2</sub>	
5	70	250	CO <sub>2</sub>	
2	55	250	CO <sub>2</sub>	Etanol
4	60	250	CO <sub>2</sub>	Etanol
6	70	250	CO <sub>2</sub>	Etanol
7	55	300	CO <sub>2</sub>	
9	60	300	CO <sub>2</sub>	
11	70	300	CO <sub>2</sub>	
8	55	300	CO <sub>2</sub>	Etanol
10	60	300	CO <sub>2</sub>	Etanol
12	70	300	CO <sub>2</sub>	Etanol

#### 4.2.8 Cálculo do rendimento das extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico

O rendimento experimental das extrações foi calculado com o emprego da equação (II):

$$X_{exp} = \left( \frac{m_e}{m_{semente}} \right) \times 100 \quad (II)$$

$m_e$  - Massa do extrato da semente de maracujá;

$m_{semente}$  - Massa total de amostra de semente de maracujá;

$X_{exp}$  - Rendimento experimental;

#### 4.2.9 Determinação da massa específica dos solventes

A massa específica do CO<sub>2</sub> foi determinada para cada uma das condições de pressão e temperatura através da equação de Angus et. al. (1976), obtida com base em dados experimentais.

As massa específica da mistura de CO<sub>2</sub> e etanol foi também determinada para cada uma das condições de pressão e temperatura através do software ProPhyPlus 2.

#### 4.2.10 Solubilidade experimental do extrato de semente de maracujá em CO<sub>2</sub>

A solubilidade do extrato de semente de maracujá em CO<sub>2</sub> foi determinada utilizando-se um método dinâmico para cada uma das condições de pressão e temperatura aplicadas aos experimentos cinéticos. Foram construídas curvas de massa de extrato acumulada em função do tempo e massa de CO<sub>2</sub>, solvente, consumido em função do tempo. Considerando-se somente a parte linear das curvas foi calculada a solubilidade experimental através da Equação III:

$$S_{CO_2} = \frac{a_{extrato}}{a_{solvente}} \quad (III)$$

$S_{CO_2}$  - Solubilidade experimental ( $g_{extrato}/g_{solvente}$ )

$a_{extrato}$  - Coeficiente angular da curva de massa de extrato extraída em função do tempo;

$a_{solvente}$  - Coeficiente angular da curva de CO<sub>2</sub> consumido em função do tempo;

#### **4.2.11 Caracterização química dos extratos de semente de maracujá**

A caracterização do perfil de ácidos graxos do extrato da semente do maracujá foi realizada no LABCAL – Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina por cromatografia gasosa em coluna capilar, equipada com detector de ionização de chama seguindo a metodologia descrita pela AOAC conforme o método 996.06 (AOAC, 2001).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de determinação do grau de umidade das sementes bem como nas extrações do óleo da semente de maracujá utilizando CO<sub>2</sub> a altas pressões e diferentes temperaturas, com ausência e adição de co-solvente.

No item 5.1 serão apresentados os resultados da análise de umidade das sementes do maracujá.

O item 5.2 apresentará a massa específica aparente determinada para os experimentos com semente de maracujá.

No item 5.3 serão comparados os rendimentos obtidos nas extrações supercríticas do óleo da semente de maracujá utilizando CO<sub>2</sub> em diferentes condições de pressão e temperatura.

Também será avaliada a dinâmica de extração observada dada a adição do co-solvente à extração no item 5.4.

### 5.1 GRAU DE UMIDADE

Os experimentos para a determinação do teor de água presente nas sementes de maracujá foi realizado em triplicat. Na Tabela 7 são apresentados os valores médios calculados tanto em base seca como em base úmida.

Tabela 7. Resultado da determinação de umidade das sementes do maracujá, calculadas em base seca e base úmida para as sementes moídas e inteiras.

Base Úmida (gH <sub>2</sub> O/g <sub>amostra</sub> *100)		Base Seca (gH <sub>2</sub> O/g <sub>amostra</sub> *100)	
U% semente	U% semente moída	U% semente	U% semente moída
3,63	6,54	3,77	7,00

U%<sub>semente</sub> – Teor de umidade médio para os experimentos realizados com sementes inteiras;

U%<sub>semente moída</sub> – Teor de umidade médio para os experimentos realizados com sementes moídas.

Samico (2010) avaliou o teor de umidade das sementes de maracujá trituradas após tratamento a 55 °C por 20 horas detectando 8,44 % de umidade, o que demonstra acordo com os dados

apresentados. No presente trabalho as amostras foram tratadas por 24 horas a 55 °C o que resultou em 7 % de umidade. Da mesma forma, Jorge e Kobori (2009) encontraram teor de umidade de 6,89 % nas sementes já secas, enquanto Chau e Huang (2004) detectaram umidade em torno de 6 %. A casca da semente de maracujá é bastante rígida, de coloração escura e em seu interior está presente uma massa esbranquiçada com textura oleosa. A quebra da casca rígida através da moagem expõe a porção interna de modo a disponibilizar umidade e compostos voláteis presentes em seu interior. Os dados obtidos enfatizam a importância da moagem para exposição dos compostos, uma vez que a casca da semente funciona como forte barreira. Quando submetidas às mesmas condições, as sementes moídas apresentaram umidade superior às sementes inteiras, demonstrando a presença de bastante umidade no interior da semente. A literatura indica a TSC como um processo tolerante a presença de água na matriz vegetal. Portanto, a presença de umidade no interior da matriz não aparece como fator restritivo para aplicação da semente no processo de TSC *in situ*. Entretanto, a presença de água no interior da matriz vegetal é um fator negativo no processo de ESC, pois como o CO<sub>2</sub> é um solvente apolar e a água um solvente polar, existe competitividade entre ambas as moléculas. Além disso, a molécula de água possui geometria muito maior se comparada à molécula de CO<sub>2</sub>, ocasionando impedimento estérico à penetração do CO<sub>2</sub>. Desta forma, quanto maior o teor de umidade presente na planta, maior será a barreira física e polar que dificultará a penetração do CO<sub>2</sub> no interior da matriz vegetal, impedindo a solvatação do óleo no solvente apolar.

## 5.2 MASSA ESPECÍFICA APARENTE DAS AMOSTRAS DE MARACUJÁ

A massa específica aparente determinada para as amostras de semente de maracujá utilizadas nas extrações foi determinada, com auxílio da Equação 1, em 0,686 g/cm<sup>3</sup>.

## 5.3 EXTRAÇÕES DE SEMENTE DE MARACUJÁ COM CO<sub>2</sub> SUPERCRTICO

Neste item serão avaliados os efeitos dos parâmetros pressão e temperatura sobre o rendimento obtido nas extrações do óleo de maracujá e suas relações com o tempo necessário para a saturação da

matriz. Será também discutido o efeito da adição de co-solvente às extrações em diferentes temperaturas, pressão e tempos de extração. Os experimentos têm por objetivo avaliar o efeito de três variáveis no processo de extração, a pressão em dois níveis (250 e 300 bar), a temperatura em três níveis (55, 60 e 70 °C) e a adição de co-solvente. Considerando os limites de operação do equipamento, os níveis foram estabelecidos a fim de se empregar as condições mais extremas possíveis, de acordo com os limites operacionais dos equipamentos disponíveis, pois a reação de transesterificação ocorre a altas pressões e altas temperaturas, sendo desejável conhecer o comportamento físico-químico do extrato quando submetido a tais condições.

Cada experimento foi realizado em triplicata, com a vazão fixada em 3 ml/min. Serão apresentadas também as médias calculadas a partir dos resultados de rendimentos obtidos ao longo dos experimentos.

Para a avaliação do processo de extração supercrítica de óleo de maracujá não foi fixado tempo estático. Portanto, a coleta de amostra foi realizada a partir do momento em que o sistema de extração alcançou os parâmetros de extração pré-estabelecidos.

O leito foi completado com matriz vegetal de forma a não provocar compactação, empacotamento ou ocasionar a formação de caminhos preferenciais, o que poderia prejudicar o rendimento final das extrações. Para cada extração foi utilizada massa média de maracujá moído de 7 gramas.

O extrato de maracujá apresentou coloração amarela intensa acompanhada de odor adocicado, suave e característico. Na Figura 21 o óleo de maracujá encontra-se ainda dissolvido em etanol logo após sua extração.

### **5.3.1 Influência das condições de operação sobre o rendimento das extrações da semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico.**

Inicialmente foram realizados experimentos da extração da semente do maracujá utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como único solvente. As curvas destas extrações foram construídas a partir dos dados de rendimento calculados conforme descrito no item 4.2.8 de acordo com a Equação 2 e descritas na Tabela 6 (corridas 1,2,3,7, 8 e 9) a fim de se avaliar o mecanismos de extração supercrítica do extrato do maracujá.

Nos Gráficos 1.a e 1.b são apresentadas as curvas de rendimento e massa acumulada, respectivamente, construídas a partir

dos dados obtidos nas extrações. Neste tópico as curvas são avaliadas em termos de rendimento parcial e global de extração. Rendimento global da extração é definido como a quantidade de extrato presente na matriz sólida possível de ser extraído pelo solvente nas condições estabelecidas de temperatura e pressão para um tempo de processo pré-determinado (MICHELIN 2009, op. cit.).

Nos gráficos 1a e 1b são apresentadas as curvas de massa acumulada e rendimento da extração em função do tempo para as corridas 1, 2, 3,7, 8 e 9.

Gráfico 1a. Perfis de rendimento mássico em função do tempo para a extração da semente da maracujá sob diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

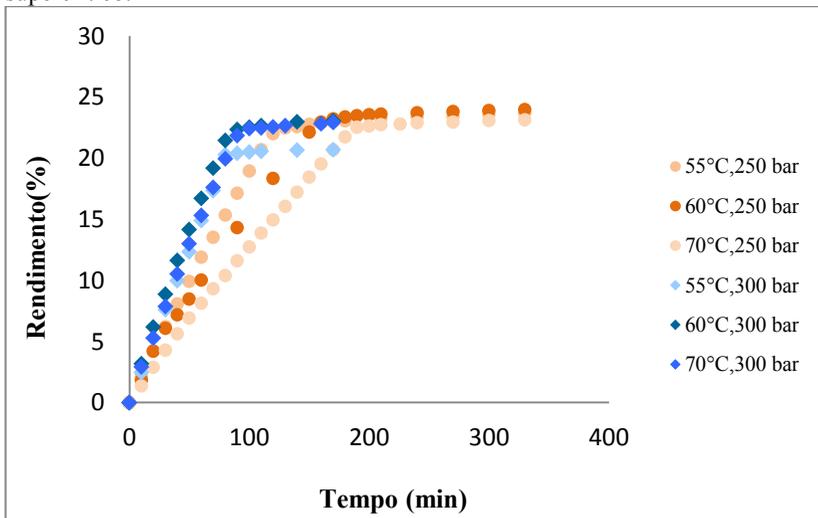
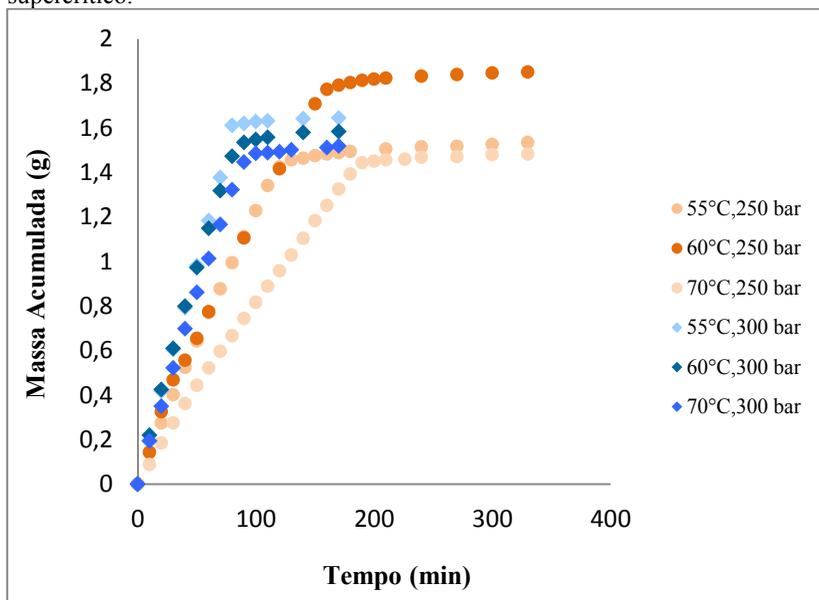


Gráfico 1b. Perfis de massa acumulada em função do tempo para extração da semente do maracujá sob diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.



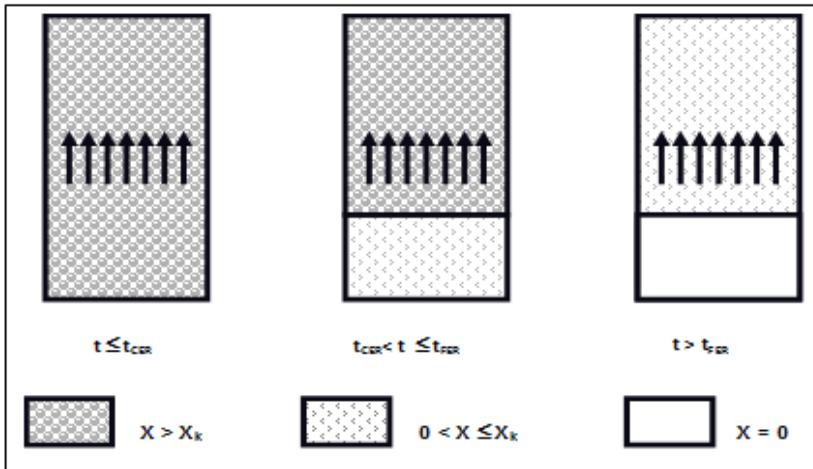
Em todas as curvas, tanto de rendimento quanto de massa acumulada, pode ser detectada a existência de duas regiões lineares características ao processo de extração supercrítica: uma fase inicial, onde a reta apresenta inclinação acentuada, e uma segunda fase, onde a reta apresenta inclinação muito mais amena.

O primeiro estágio linear da curva, referente à reta que tem início no ponto de tempo e rendimento zero, corresponde à região de taxa de extração constante (CER). Durante este período parte do extrato encontra-se disponível na região interfacial das partículas devido ao processo de fragmentação da célula vegetal. Portanto, o mesmo é facilmente extraído pelo solvente (ROSA e MEIRELES, 2005; DONELIAN et. al. 2009). Consequentemente, o fluxo mássico, nesse período, é regido pelo mecanismo de convecção no filme de solvente ao redor das partículas vegetais (SOVOVÁ, 1994 apud ROSA e MEIRELES, 2005) e é nesta região que podem ser determinadas as maiores taxas de extração durante o processo devido à alta e fácil disponibilidade de extrato (ROSA e MEIRELES, 2005 op.cit.).

Após certo tempo, dependente das condições de extração, há um período de transição em que a taxa de extração diminui rapidamente. Durante tal período a transferência de massa é dada tanto pelo mecanismo de convecção quanto pelo mecanismo de difusão. Logo após a transição, a taxa de extração prossegue em um ritmo muito mais lento que o observado na fase inicial do processo (DONELIAN et.al., op.cit.), caracterizando a segunda região linear, a região de queda da taxa de extração (FER). Esta segunda região é observada durante longos tempos de operação, quando todo o extratoque estava facilmente acessível já foi extraído. Ao contrário do primeiro estágio, nesse período observam-se as menores taxas de extração do processo, e o fluxo mássico é limitado pela difusão do soluto no interior das partículas vegetais (ROSA e MEIRELES, 2005 op.cit.).

Na Figura 22 pode ser observado o comportamento de extração nos diferentes estágios do processo em termos de fluxo mássico.  $X_k$  representa a fração de extrato de difícil acesso, que será extraído por difusão intraparticular. Em  $t \leq t_{CER}$  é observado que o fluxo mássico ocorre somente por meio do mecanismo convectivo. Quando  $t_{CER} < t \leq t_{FER}$ , a transferência de massa ocorre tanto por meio da difusão quanto da convecção. E, por fim, quando  $t > t_{FER}$  é observado que o fluxo mássico ocorre somente por meio do mecanismo difusivo.

Figura 22. Comportamento da extração em termos de fluxo mássico para a região de taxa de extração constante (CER) ( $t \leq t_{CER}$ ), período de transição ( $t_{CER} < t \leq t_{FER}$ ) e região de queda da taxa de extração (FER) ( $t > t_{FER}$ ).



As curvas referentes aos experimentos realizados a 250 bar apresentaram inclinações diversas durante a CER, demonstrando que a tal pressão a influência da temperatura é bastante expressiva. Ao fim da CER as três curvas atingiram rendimento semelhante. Assim, a temperatura não afetou o rendimento global da extração, somente o tempo global da extração. Como a CER é a fase determinante da velocidade global da reação, uma vez que é nesta etapa que são observados os maiores fluxos mássicos, observa-se que à medida que a temperatura sofre elevação ocorre o aumento da CER e, portanto, redução da velocidade de extração. As curvas apontam tendência negativa do efeito da elevação da temperatura sobre o tempo de extração. Porém, quando a pressão é elevada a 300 bar, nota-se que esta influência da temperatura sobre a velocidade do processo é amenizada e, portanto, as curvas de extração demonstraram inclinação bastante semelhante durante a CER.

As propriedades de transporte do solvente, como difusão e viscosidade, são afetadas por variações de temperatura de forma a promover maiores fluxos. Contudo quando a uma determinada pressão, o aumento da pressão de vapor do extrato, proporcionado pela elevação da temperatura, afeta os valores de massa específica de forma negativa, o que pode comprometer o processo (FREITAS et.al., 2008).

De forma geral, as curvas a 300 bar apresentaram maior inclinação da reta se comparadas as curvas a 250 bar, demonstrando a influência que a elevação da pressão realiza sobre o fluxo mássico e, portanto, sobre o tempo de extração. Entretanto as curvas não apresentam grandes diferenças de rendimento global de extração, apesar das diferentes inclinações observadas as extrações apresentam a mesma tendência de rendimento alcançando o patamares acima de 20 % de rendimento mássico.

### **5.3.2 Influência dos parâmetros de operação sobre a massa específica do solvente CO<sub>2</sub>**

A Tabela 8 apresenta a influência da combinação dos parâmetros T e P na massa específica final do solvente CO<sub>2</sub>. Para o intervalo de condições as quais o sistema foi submetido houve variação razoável da massa específica do solvente de 0,737 g/cm<sup>3</sup> a 0,863 g/cm<sup>3</sup>.

A condição de 300 bar e 60°C apresentou as maiores taxas de extração, enquanto a curva que apresentou as menores taxas de extração foi a 250 bar e 70 °C o que pode ser explicado pela massa específica do solvente. A 300 bar e 60 °C foi observada a maior massa específica,

0,863 g/cm<sup>3</sup>, enquanto para a 250 bar e 70 °C foi calculada a menor massa específica do solvente dentro da faixa dos experimentos, 0,737 g/cm<sup>3</sup>. A taxa de extração é dada pela inclinação da reta referente a CER, quanto maior inclinação da reta maiores as taxas de extração, assim como o contrário também se aplica.

Variações nas condições de operação, tanto de pressão quanto de temperatura, influenciam as propriedades do solvente como massa específica, viscosidade e difusividade. O acréscimo da pressão influencia a massa específica do solvente de forma a elevá-la, o que favorece o rendimento da extração, mas afeta também os outros parâmetros. A viscosidade tende a aumentar e, portanto, a difusividade é reduzida, o que de certa forma desfavorece o processo. O aumento da temperatura tem efeito contrário, reflete em redução da massa específica do solvente desfavorecendo a solvatação do extrato, mas por outro lado reduz a viscosidade e, portanto, eleva a sua difusividade, favorecendo a extração. A variação de temperatura também tem reflexo na pressão de vapor do extrato, proporcionando o incremento desta, o que conduz a maiores rendimentos (McHOUGH e KRUKONIS, 1994). A sinergia dos parâmetros de extração é muito complexa e, portanto, o que determinará o comportamento da extração é a combinação de todas essas influências, resultando em diferentes rendimentos e dinâmicas de extração para cada uma das condições testadas.

A solubilidade do extrato no solvente utilizado, assim como a seletividade do solvente aos compostos presentes no extrato, são parâmetros que influenciam diretamente o rendimento do processo de extração e podem ser ajustados através da combinação dos parâmetros pressão e temperatura (condições de operação), os quais determinam a massa específica do solvente (REVERCHON, 1997).

Tabela 8. Massa específica do solvente CO<sub>2</sub>, calculada pela equação de Angus et. al. (1976) e rendimento total das extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico calculada pela Eq. (II) para as diferentes condições experimentais apresentadas.

<b>Corrida</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b><math>\rho_{CO_2}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>X<sub>total</sub> (%)</b>
1	55	250	0,811	23,670
2	60	250	0,787	23,970
3	70	250	0,737	23,140
7	55	300	0,850	20,690
8	60	300	0,863	23,050
9	70	300	0,788	22,910

Os números obtidos evidenciam a influência positiva do acréscimo de pressão sobre a massa específica do solvente. Fixando-se determinada temperatura, a elevação da pressão torna o solvente mais denso, o que beneficia o processo de extração visto a maior disponibilidade de solvente em um determinado volume. Entretanto, o efeito da temperatura é oposto, quando fixada uma pressão a massa específica do solvente aumenta com o decréscimo da temperatura. Apesar da condição de 60 °C e 300 bar ter apresentado a maior massa específica calculada, o maior rendimento obtido foi observado à pressão mais amena, 250 bar na mesma temperatura, evidenciando a predominância da influência da pressão sob a dinâmica de extração e mais uma vez demonstrando a complexidade da combinação dos fatores pressão e temperatura. Os experimentos a 250 bar foram conduzidos por 330 min, enquanto os experimentos a 300 bar foram conduzidos por 170 min, isto pois as extrações foram cessadas no momentos em que não foi mais observado acúmulo de massa significativo. Portanto, a influência do tempo de extração não foi avaliada. No gráfico 1.b, que demonstra o acúmulo de massa ao longo do tempo decorrido durante os experimentos, é possível perceber que nos tempos definidos, 170 e 330 min, as curvas haviam atingido o período FER denotado pela tendência de platô das curvas onde não ocorre mais variação mássica significativa.

### **5.3.3 Solubilidade experimental do extrato da semente do maracujá no solvente CO<sub>2</sub>**

Conforme já exposto, a solubilidade também é um parâmetro influenciado pelas condições de operação, tais como pressão e temperatura, tendo reflexo no rendimento final da extração. Essa também é função da composição química e da natureza das moléculas alvo da extração e quanto maior a solubilidade do soluto no solvente, maiores serão as taxas de extração e menor o tempo para a curva de extração alcançar a etapa FER.

A determinação da solubilidade experimental foi feita graficamente através de regressões lineares das CER para as curvas de massa de extrato acumulado e massa de solvente acumulada em função do tempo. Com isto foi possível relacionar a quantidade de extrato de semente de maracujá obtida com a quantidade de solvente utilizada na extração.

As maiores solubilidades foram determinadas para a pressão de 300 bar, sendo o maior valor calculado a esta pressão e 55 °C, referente à corrida 7 onde foi observado o rendimento de 20,69 %. Isto ocorre, pois, a variação da pressão influencia a massa específica do solvente de forma positiva, e assim sua capacidade de solubilização de compostos (McHOUGH e KRUNONIS, 1994). Dentre os valores de solubilidade determinados a 250 bar o maior valor encontrado foi a temperatura de 55 °C. De fato a análise do gráfico 1a confirma este comportamento. É possível observar que em ambas as pressões as curvas que apresentaram as maiores inclinações na fase CER são referentes à temperatura de 55 °C, demonstrando o efeito da solubilidade sobre a velocidade de extração.

Tabela 9. Massa específica do solvente CO<sub>2</sub>, calculada pela equação de Angus et. al. (1976) e solubilidade experimental do extrato no solvente CO<sub>2</sub> para as extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico nas diferentes condições experimentais apresentadas.

Corrida	Temperatura (T <sup>o</sup> C)	Pressão (bar)	Solvente	$\rho_{CO_2}$ (g/cm <sup>3</sup> )	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mg <sub>extrato</sub> /g <sub>solvente</sub> )
1	55	250	CO <sub>2</sub>	0,811	4,729
2	60	250	CO <sub>2</sub>	0,787	4,450
3	70	250	CO <sub>2</sub>	0,737	3,664
7	55	300	CO <sub>2</sub>	0,850	7,410
8	60	300	CO <sub>2</sub>	0,863	6,760
9	70	300	CO <sub>2</sub>	0,788	6,811

O sucesso dos processos que empregam FSC depende fortemente do poder solvente do fluido, da volatilidade do soluto e da variação destas propriedades em função das condições de operação. De forma geral, a solubilidade de um composto aumenta com a elevação da temperatura crítica do FSC, embora os efeitos de massa específica e de polaridade também influenciem tal característica. A volatilidade dos solutos é beneficiada com o incremento da temperatura. O poder solvente dos FSC está diretamente relacionado à sua massa específica, o que aumenta à medida que a pressão aumenta e a temperatura é reduzida. Assim, o poder solvente dos FSC e a volatilidade dos solutos interagem de forma complexa, de modo que variações anômalas podem ser observadas na solubilidade a determinadas condições de operação. Na região próxima ao ponto crítico do fluido, região onde este sofre forte compressão, ocorre o comportamento retrógrado ou condensação retrógrada, uma redução acentuada da solubilidade à medida que a temperatura sofre elevação (DEL VALLE e AGUILERA, 1999). Este fenômeno pode ser observado em ambas as pressões, 250 e 300 bar e temperaturas acima de 55 °C.

#### **5.3.4 Extrato do óleo do maracujá: literatura x resultados alcançados**

Outros autores também estudaram a extração do óleo da semente do maracujá por CO<sub>2</sub> supercrítico e encontraram resultados bastante semelhantes. Liu et. al. (2009) e Zahedi e Azarpour (2011) avaliaram os efeitos das variáveis pressão, temperatura e tempo de extração, demonstrando que o tempo de extração possui influência nos resultados obtidos a baixas pressões, uma vez que a extração ocorre a taxas mais lentas. Porém, esta influência é pouco significativa quando avaliado o processo a altas pressões. Em baixos níveis de temperatura, de 50 °C a 55 °C o rendimento do óleo aumentou com o aumento da temperatura, o que pode ser explicado pelo aumento da velocidade de transferência de massa. No entanto, a temperaturas superiores, de 55 °C a 60 °C o rendimento de óleo diminui com o aumento da temperatura, provavelmente devido redução da massa específica do dióxido de carbono. A pressão teve um efeito linear positivo sobre o rendimento do óleo em níveis de baixa pressão, entre 200 e 250 bar, devido a influência positiva nos valores de solubilidade do óleo no solvente, o que é justificado pelo aumento da massa específica do dióxido de carbono com o aumento da pressão. Em níveis de alta pressão, no entanto, foi observado efeito negativo da pressão sobre o rendimento de óleo. Este é

provavelmente um reflexo do aumento das interações soluto-solvente repulsivas, resultantes do estado altamente comprimido do dióxido de carbono (LIU et. al., 2009; ZAHEDI e AZARPOUR, 2011). Comportamento semelhante foi observado nos experimentos conduzidos neste trabalho. Nos mais baixos níveis de temperatura, 55 °C e 60 °C, onde o acréscimo da temperatura resultou no aumento do rendimento global, porém o aumento da temperatura até 70 °C conduziu a rendimentos menores, demonstrando o efeito negativo do aumento da temperatura. Desta forma há um ponto ótimo de temperatura para que se tenha os melhores rendimentos, para ambos níveis de pressão. Entretanto os melhores resultados de rendimento, 23,97 % a 250 bar e 23,05% a 300 bar a temperatura de 60 °C foram observados a massa específicas intermediárias, demonstrando que não somente o efeito da massa específica é determinante para o processo, mas a combinação dos efeitos da massa específica, viscosidade e difusividade. Dinâmica semelhante foi observada por Girardi (2010) que estudou a extração de erva-mate com o emprego do CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 20 a 40 °C e pressões de 100 a 250 bar. A Tabela 10 aponta os rendimentos obtidos nos trabalhos disponíveis na literatura.

Tabela 10. Rendimentos experimentais da extração de semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico obtidos no presente trabalho e por outros autores nas diferentes condições experimentais apresentadas.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>X<sub>exp</sub> (%)</b>	<b>X<sub>Liu</sub> (%)</b>	<b>X<sub>ZAHEDI, AZARPOUR</sub> (%)</b>
55	250	23,67	25,33	24,78
60	250	23,97	24,27	24,27
70	250	23,14	-	-
55	300	20,69	-	24,37
60	300	23,05	24,81	24,54
70	300	22,91	-	-

#### 5.4 EXTRAÇÕES DA SEMENTE DO MARACUJÁ COM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E CO-SOLVENTE ETANOL

Com o objetivo de se avaliar o efeito da interação do óleo da semente do maracujá com o etanol, este matéria-prima essencial para a transesterificação do óleo a biodiesel, realizou-se experimentos de extrações supercríticas com solvente CO<sub>2</sub> aplicando etanol como co-

solvente. Além do CO<sub>2</sub> demonstrar propriedades adequadas à extração de triglicerídeos, a adição de uma pequena quantidade de solvente polar, tal como o etanol, pode melhorar significativamente a extração de diversos compostos (SANCHEZ – VICENTE et. al., 2009).

Foram, então, avaliadas as mesmas condições de operação aplicadas às extrações de óleo de maracujá em CO<sub>2</sub> supercrítico, anteriormente discutidas, porém com o emprego de EtOH como co-solvente de extração. Os rendimentos utilizados para construir as curvas de extração foram calculados de acordo com a Equação 2 do item 4.2.8.

#### 5.4.1 Condições de operação dos experimentos com emprego de etanol

Na Tabela 11 são descritas as condições de operação empregadas.

Os Gráficos 2a e 2b demonstram o efeito da adição do co-solvente sobre o rendimento das extrações. São apresentados dois gráficos: o 2a apresenta os rendimentos obtidos sem adição e com adição de co-solvente para a pressão de 250bar nos três níveis de temperatura, e da mesma forma os dados são apresentados no Gráfico 2b para a pressão de 300bar.

Tabela 11. Condições experimentais propostas para a avaliação das variáveis pressão e temperatura nas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico e adição de co-solvente etanol.

<b>Corrida</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Co-solvente</b>
1	55	250	CO <sub>2</sub>	
2	60	250	CO <sub>2</sub>	
3	70	250	CO <sub>2</sub>	
4	55	250	CO <sub>2</sub>	EtOH
5	60	250	CO <sub>2</sub>	EtOH
6	70	250	CO <sub>2</sub>	EtOH
7	55	300	CO <sub>2</sub>	
8	60	300	CO <sub>2</sub>	
9	70	300	CO <sub>2</sub>	
10	55	300	CO <sub>2</sub>	EtOH
11	60	300	CO <sub>2</sub>	EtOH
12	70	300	CO <sub>2</sub>	EtOH



O emprego de co-solvente não permite a construção de curvas de massa acumulada já que após a extração as amostras devem ser tratadas para a evaporação do solvente. Assim a evaporação de pequenas massas poderia acarretar grandes erros inerentes ao processo. Os rendimentos obtidos são apresentados em forma de pontos nos gráficos. As curvas a 250 bar foram separadas em duas etapas, uma etapa do tempo zero ao tempo de 30 min e a segunda etapa do tempo de 31 min ao tempo de 60 min, enquanto as curvas a 300 bar foram coletadas em três etapas, de 0 a 20 min, de 21 a 30 min e de 31 a 60 min. Foram realizados experimentos prévios separando os frascos em tempos aleatórios. Nestes experimentos as extrações a 250 bar demonstraram coloração amarelada até o tempo de 20 min, persistindo até os 30 min quando a coloração dos produtos passou a apresentar tendência translúcida, indicando o fim do período de obtenção do extrato. Já no caso das extrações conduzidas a 300 bar, os frascos apresentaram coloração totalmente translúcida aos 30 min de extração, o que justifica a segregação de tais experimentos em três frascos, permitindo observar o ponto final de obtenção do extrato.

O produto da extração com co-solvente apresentou coloração fortemente amarela nas primeiras fases da extração. No interior do frasco foi possível observar a formação de duas fases, a fase mais pesada, caracterizada pela presença de óleo, e uma fase mais leve caracterizada, predominantemente, pela presença de etanol, como pode ser observado nas Figuras 23a, 23b e 23c. A fase com coloração amarela forte corresponde à fase lipídica, enquanto a fase dispersa no solvente corresponde a fração fenólica (CASTRO – VARGAS et. al., 2011). As Figuras 23 a, 23b e 23c mostram os produtos de reação em diferentes tempos de extração. É possível observar que a fase lipídica é extraída ao longo da primeira hora de extração. Após o tempo de 60 min. há o domínio da extração de compostos fenólicos, uma vez que a separação de fases não é mais observada, permanecendo somente a fração fenólica dispersa no solvente.

Figura 23 a. Extrato de maracujá obtido por extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico e co-solvente etanol coletado em um único frasco



Figura 23 b. Extrato de maracujá obtido por extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico e co-solvente etanol, coleta dividida em dois frascos.

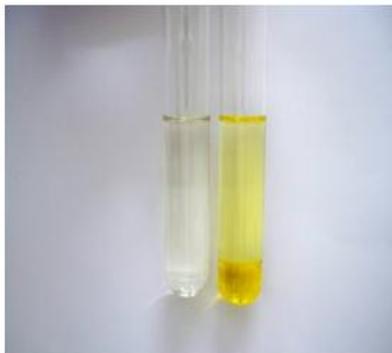
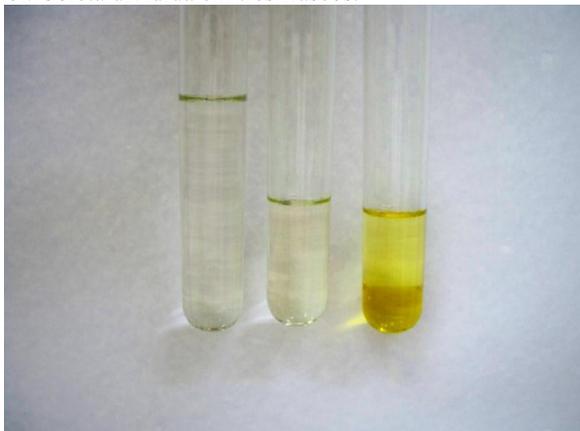


Figura 23 c. Extrato de maracujá obtido por extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico e co-solvente etanol. Coleta dividida em três frascos.



Os pontos no gráfico, referentes às curvas de extração com adição de co-solvente demonstram a ação positiva do emprego do EtOH. De forma, geral as curvas de ESC-EtOH sofreram defasagem em relação às curvas de ESC- $\text{CO}_2$  no que se refere ao eixo das coordenadas. Em relação ao eixo das abscissas as curvas de ESC-EtOH apresentaram coerência com as curvas de ESC- $\text{CO}_2$ , o que demonstra que a adição do co-solvente não impactou negativamente o rendimento da extração e reduziu significativamente o tempo necessário para atingir rendimentos

próximos aos obtidos nos experimentos sem emprego de co-solvente. Em geral, quando um co-solvente possui temperatura crítica inferior a do FSC utilizado como solvente, ocorrerá a diminuição da solubilidade de compostos extraíveis. Entretanto, quando o co-solvente possui uma temperatura crítica superior à relatada para o FSC, ocorre o inverso, aumento da solubilidade dos compostos extraíveis (BRUNNER, 1994). Isto confirma o observado nos experimentos, uma vez que o etanol possui temperatura crítica de 240,7 °C, valor bastante superior à temperatura crítica do dióxido de carbono, 31,1 °C.

Na Tabela 12 são apresentados os melhores rendimentos obtidos para as extrações com emprego de co-solvente e os valores médios de rendimento observados nas extrações supercríticas da semente do maracujá em dois momentos do experimento, no tempo de 60 min e no momento final. Conforme já exposto, para as extrações a 250 bar o tempo final foi fixado em 330 min e a 300 bar em 170 min. Tomou-se o tempo de 60 min, pois a análise gráfica e visual dos dados demonstra que por volta do tempo de 60 min as ESC-EtOH atingiram rendimentos próximos aos observados durante a CER nas ESC-CO<sub>2</sub>, momento em que o fluxo de massa é regido pela combinação dos mecanismos de convecção e difusão reduzindo as taxas de extração.

A análise dos rendimentos obtidos a pressão de 250 bar demonstra que a adição do co-solvente foi capaz de conduzir a rendimentos aproximadamente duas vezes superiores aos obtidos por ESC-CO<sub>2</sub> no tempo de 60 min. Entretanto, no  $t_{\text{final}}$  os valores atingiram patamares idênticos ou ligeiramente superiores. A 300 bar pode ser observada a mesma tendência, porém os valores de rendimento da ESC-EtOH assumiram valores mais próximos aos obtidos por ESC-CO<sub>2</sub> devido ao efeito da pressão sobre a massa específica do CO<sub>2</sub>. Entretanto, os valores de rendimento obtidos por ESC-EtOH foram de 40 a 55 % superiores aos obtidos por ESC. Somente para a condição de 70 °C e 300 bar o comportamento descrito não foi observado, o que pode ser explicado pela ocorrência de erros experimentais. A temperatura de 70 °C foi utilizada como valor máximo de energia por ser o limite de operação do equipamento. Porém, quando empregado o co-solvente nesta temperatura ocorreram problemas operacionais relacionados ao fechamento hermético do vaso extrator, o que comprometeu os resultados a tal condição.

Tabela 12. Rendimentos experimentais da extração de semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico nos tempos t=60min e t= tempo final de extração nas diferentes condições experimentais apresentadas, com e sem adição de co-solvente.

Corrida	Temperatura (T°C)	Pressão (bar)	Solvente	Co-solvente	X%	
					t = 60 min	t = t <sub>final</sub>
1	55	250	CO <sub>2</sub>		11,89	23,67
4	55	250	CO <sub>2</sub>	EtOH	23,59	
2	60	250	CO <sub>2</sub>		10,03	23,97
5	60	250	CO <sub>2</sub>	EtOH	23,48	
3	70	250	CO <sub>2</sub>		8,13	23,14
6	70	250	CO <sub>2</sub>	EtOH	23,69	
7	55	300	CO <sub>2</sub>		14,88	20,69
10	55	300	CO <sub>2</sub>	EtOH	23,13	
8	60	300	CO <sub>2</sub>		16,72	23,05
11	60	300	CO <sub>2</sub>	EtOH	23,26	
9	70	300	CO <sub>2</sub>		15,30	22,92
12	70	300	CO <sub>2</sub>	EtOH	18,96	

A aceleração da velocidade de extração pode ser explicada pelo aumento da massa específica do solvente quando adicionado co-solvente ao sistema. Solventes orgânicos possuem massa específicas superiores à massa específica do CO<sub>2</sub>, o que potencializa a extração (STIEVANO e ELVASSORE, 2005).

Stievano e Elvassore (2005) estudaram o equilíbrio de fases do sistema binário CO<sub>2</sub>-EtOH e concluíram que a massa específica do líquido saturado é regida por dois fenômenos complexos: a compressão do líquido devido a imposição de alta pressão e pela solubilização do CO<sub>2</sub> no líquido saturado. O primeiro fenômeno é dominante quando o CO<sub>2</sub> não está fortemente solubilizado no solvente orgânico e, neste caso, a massa específica do líquido saturado aumenta com o aumento da pressão do sistema. Por outro lado quando a solubilização do CO<sub>2</sub> no líquido saturado é favorecida, o valor da massa específica do líquido saturado tende aos valores de massa específica do CO<sub>2</sub> puro, valor o qual é mais baixo que dos solventes orgânicos. Entretanto, em sistemas binários a altas pressões a expansão do líquido saturado pela solubilização do CO<sub>2</sub> é predominante (STIEVANO e ELVASSORE, 2005).

Na Tabela 13 são apresentados os valores de massa específica do CO<sub>2</sub> puro nas condições de operação e as massas específicas da mistura solvente-co-solvente nas mesmas condições. Somente na condição de 250 bar e 60 °C a adição do co-solvente promoveu o aumento da massa específica da mistura quando comparada a massa específica do solvente CO<sub>2</sub> puro. Em todas as demais condições a massa específica da mistura tende a valores inferiores aos do CO<sub>2</sub> puro nas mesmas condições.

Quando fixada determinada pressão a variação da temperatura tem efeito inverso ao valor da massa específica, ou seja, a elevação de temperatura conduziu ao decréscimo dos valores de massa específica da mistura, embora em proporção baixa. O efeito da pressão de extração sobre a massa específica do solvente é mais pronunciado quanto se trata de CO<sub>2</sub> puro. A mesma tendência foi observada por Sanchez-Vicente et. al. (2009).

A uma dada pressão o rendimento da extração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico diminui à medida que a temperatura é reduzida, este efeito é atribuído ao decréscimo da massa específica que predomina sobre o efeito da pressão de vapor do soluto. Em altas pressões, acima de 200 bar, o efeito da temperatura sobre a massa específica é menos pronunciado e o reflexo da pressão de vapor do soluto predomina sobre o resultado (SANCHEZ – VICENTE et. al., 2009).

Tabela 13. Massa específica do solvente CO<sub>2</sub> calculada pela equação de Angus et. al. (1976) e da mistura solvente CO<sub>2</sub> + co-solvente etanol, calculada pelo software ProPhyPlus 2 para as diferentes condições experimentais apresentadas.

Corrida	Temperatura (T°C)	Pressão (bar)	Solvente	Co-solvente	$\rho_{\text{CO}_2+\text{EtOH}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{CO}_2}$ (g/cm <sup>3</sup> )
1	55	250	CO <sub>2</sub>			0,811
2	60	250	CO <sub>2</sub>			0,786
3	70	250	CO <sub>2</sub>			0,737
4	55	250	CO <sub>2</sub>	EtOH	0,809	0,811
5	60	250	CO <sub>2</sub>	EtOH	0,791	0,787
6	70	250	CO <sub>2</sub>	EtOH	0,753	0,737
7	55	300	CO <sub>2</sub>			0,850
8	60	300	CO <sub>2</sub>			0,863
9	70	300	CO <sub>2</sub>			0,788
10	55	300	CO <sub>2</sub>	EtOH	0,834	0,850
11	60	300	CO <sub>2</sub>	EtOH	0,818	0,863
12	70	300	CO <sub>2</sub>	EtOH	0,784	0,789

Isto explica o efeito negativo do rendimento das extrações realizadas a 70 °C o que pode influenciar a transesterificação *in situ*. Neste tipo de processo não são aplicados processos de separação prévia do óleo da matriz vegetal para posterior reação. Tanto a reação quanto a extração são conduzidos em um único processo que apresenta dinâmica de reação extremamente complexa. Uma vez que a TSC requer altas temperaturas para sua condução, o processo pode ser influenciado pelo efeito da temperatura sobre a massa específica do solvente, de forma a impactar o aproveitamento do óleo disponível na semente.

Embora a massa específica tenha sido afetada negativamente pela adição do co-solvente, o efeito positivo do emprego de EtOH nas extrações pode ser explicada pela variação na polaridade do solvente. A extração supercrítica é um método muito efetivo utilizado para a extração de óleos presentes em sementes, porém sua seletividade faz com que certos compostos polares não solúveis no CO<sub>2</sub> permaneçam na matriz prejudicando o rendimento da extração. Muitos destes compostos são de grande valor e poderiam ser recuperados e isolados, proporcionando vantagens econômicas ao método (MONTANARI et. al., 1999). O uso de solventes orgânicos em pequenas quantidades combinadas com CO<sub>2</sub> em estado supercrítico tem sido empregada com o intuito de melhorar os rendimentos observados em ESC-CO<sub>2</sub>, uma vez que a adição do co-solvente é capaz de alterar a seletividade do solvente. Esse conduz a mudanças relacionadas à polaridade e interações específicas com o soluto formando pontes de hidrogênio ou mesmo interagindo com o sítio ativo da matriz sólida de forma que as interações entre o soluto e a matriz sólida sejam quebradas e haja a substituição pelo co-solvente neste ponto da matriz. Vários estudos tem mostrado o potencial deste método para aumentar o rendimento do processo ESC-CO<sub>2</sub>, uma vez que o aumento da proporção EtOH – CO<sub>2</sub> conduz a maiores solubilidades do óleo na mistura solvente. O co-solvente é capaz de alterar a solubilidade de AG no solvente beneficiando o rendimento final (DALMOLIN et. al, 2010; LIU et.al., 2009). O etanol possui em sua molécula o grupo OH, que permite a formação de pontes hidrogênio entre as moléculas deste álcool e dos compostos polares presentes nos extratos orgânicos (LEE et al., 2000). Isto explica o observado para algumas ESC-EtOH. Além de acelerar a extração em certas condições os rendimentos globais obtidos com aplicação de 10 % de co-solvente foram ligeiramente superiores aos obtidos por ESC-CO<sub>2</sub>, como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14. Rendimentos experimentais globais das extrações de semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico nas diferentes condições experimentais apresentadas, com e sem adição de co-solvente.

<b>Temperatura (T°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>X<sub>CO<sub>2</sub>+EtOH</sub> (%)</b>	<b>X<sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)</b>
55	250	23,88	23,67
60	250	23,26	23,97
70	250	20,40	23,14
55	300	23,75	20,69
60	300	23,39	23,05
70	300	23,69	22,91

Comportamento similar foi observado por Castro-Vargas et. al. (2010) ao estudar a extração de semente de goiaba utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e co-solvente. À temperatura constante, o aumento da pressão proporcionou o aumento do rendimento devido à modificação da massa específica do solvente. Entretanto, à pressão constante, o rendimento total apresentou decréscimo com o aumento da temperatura devido à redução da massa específica, condição que comprometeu a extração de fenólicos. Os experimentos com semente de goiaba apresentaram os melhores rendimentos a 60 °C, o que também foi observado no presente trabalho conforme exposto na Tabela 14. Os maiores rendimentos foram observados a temperaturas mais amenas, 55 °C e 60 °C.

O efeito da temperatura no rendimento de extração, à pressão constante é explicado por dois mecanismos complementares: o aumento na temperatura de operação que por sua vez aumenta a solubilidade devido ao aumento da pressão de vapor do soluto e, por outro lado, reduz a solubilidade devido ao decréscimo dos valores da massa específica do solvente (MICHELIN, 2009). A competição entre esses dois mecanismos origina o fenômeno de retrogradação, onde em uma determinada pressão o efeito da variação da temperatura pode incorrer em decréscimo do rendimento global da extração. Este fenômeno representa a influência da pressão de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente no valor da solubilidade e, conseqüentemente, no rendimento de processo. Abaixo do ponto de inversão das isotermas, o efeito da massa específica é maior e o aumento da temperatura diminui a massa específica e o rendimento da extração, enquanto que acima da

pressão de inversão, o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor de soluto e o rendimento da extração (LEE et. al., 2000; MICHELIN et. al., 2005).

## 5.5 PERFIL DE TRIGLICERÍDEOS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ

As Tabelas 15a e 15b apresentam o perfil de triglicerídeos do extrato obtido durante os experimentos com CO<sub>2</sub> supercrítico, com e sem co-solvente.

Os dados apresentados nas Tabelas 15a e 15b referentes ao perfil dos ácidos graxos que compõe o óleo da semente de maracujá obtidos em diferentes condições de operação por extração com FSC mostram pequena variação qualitativa de conteúdo graxo em qualquer uma das condições, com e sem adição de co-solvente. Esse óleo é composto essencialmente por AG de cadeia longa variando de 16 a 20 carbonos, com destaque quantitativo para os ácidos linoleico, oleico e palmítico, AG majoritários que representam mais de 96 % da composição lipídica do óleo.

Tabela 15 a. Perfil de triglicerídeos do extrato da semente de maracujá determinado por CG obtidos por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de modificador à pressão de 250 bar, de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 6.

CONDIÇÃO	250 bar					
	SOMENTE CO <sub>2</sub>			COM EtOH		
	55	60	70	55	60	70
Ácidos Graxos (g/100 g)	1	2	3	4	5	6
Araquídico (C20:0)	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,16
Eicosadienóico (C20:2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eicosenóico (C20:1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,16
Estearíco (C18:0)	2,45	2,53	2,50	2,50	2,55	2,50
Linoleíco (C18:2n 6c)	72,00	72,10	72,24	72,32	71,92	72,15
Linolênico (C18:3n 3c)	0,40	0,41	0,41	0,41	0,43	0,40
Oleíco (C18:1n 9c)	14,04	14,39	14,29	14,20	14,38	14,19
Palmitolêico (C16:1)	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18
Palmitíco (C16:0)	10,49	10,23	10,24	10,24	10,27	10,27
Láurico (C12:0)	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ Saturados	13,25	12,92	12,90	12,90	12,99	12,93
Σ Insaturados	86,62	87,07	87,11	87,10	87,01	87,08

Tabela 15 b. Perfil de triglicerídeos do extrato da semente de maracujá determinado por CG obtidos por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de modificador à pressão de 300 bar, de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 6.

CONDIÇÃO	300 Bar					
	SOMENTE CO <sub>2</sub>			COM EtOH		
	55	60	70	55	60	70
Ácidos Graxos (g/100 g)	7	8	9	10	11	12
Araquídico (C20:0)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,18
Eicosadienóico (C20:2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
Eicosenóico (C20:1)	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00
Estearíco (C18:0)	2,52	2,50	2,50	2,50	2,50	2,52
Linoleico (C18:2n 6c)	72,34	72,23	72,17	72,29	72,37	71,98
Linolênico (C18:3n 3c)	0,41	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40
Oleico (C18:1n 9c)	14,19	14,21	14,16	14,22	14,13	14,26
Palmitolêico (C16:1)	0,17	0,17	0,18	0,17	0,17	0,17
Palmitíco (C16:0)	10,22	10,29	10,30	10,24	10,26	10,34
Láurico (C12:0)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ Saturados	12,90	12,95	12,96	12,90	12,92	13,04
Σ Insaturados	87,11	87,04	87,05	87,10	87,08	86,97

As corridas 5, 6 e 9 apontaram presença de ácido ecosenólico, a corrida 12 apontou presença de ácido eicosadienólico da mesma forma que a corrida 1apontou presença de ácido láurico, isoladamente. O ácido láurico foi obtido somente à condição mais amena, tanto de pressão quanto de temperatura, 250 bar e 55 °C. Em contrapartida o ácido eicosadienólico só foi obtido à condição mais severa imposta à extração, 300 bar e 70 °C. Por fim o ácido ecosenólico foi observado em ambas as pressões para 70 °C e somente a 250 bar para temperatura de 60°C. Com exceção desses três AG, todos demais apresentados na Tabela 15 a foram encontrados em todos os experimentos.

Ferrari et. al. (2004) estudaram o óleo de maracujá obtido com o emprego de solventes orgânicos, por extrações realizadas em extrator do tipo *soxhlet*. A caracterização desse óleo apontou teor de ácidos graxos saturados próximo a 13 % e AG insaturados próximo a 87 %, assim como o encontrado por Vieira (2006) que estudou a composição do óleo da semente de diferentes espécies de maracujá incluindo *passiflora edulis*. Liu et. al. (2009) estudou o óleo das sementes de maracujá obtido por extração supercrítica com dióxido de carbono chegando a resultados semelhantes aos descritos por Ferrari et.al. (2004) e Vieira (2006). Os dados apresentados nas Tabelas 15 a e 15 b confirmam o resultado obtido por Ferrari et. al. (2004), Vieira (2006) e Liu et. al.(2009) demonstrando que o óleo de maracujá é bastante insaturado. A caracterização do óleo de maracujá obtido em todas as corridas, independente das condições experimentais e dos solventes empregados, também demonstrou teor de AG insaturados próximo a 87 % e, portanto, teor de AG saturados próximo a 13 % conforme os Gráficos 3a e 3b.

As Tabelas 15a e 15b mostram que aproximadamente 97 % do óleo do maracujá é constituído por apenas três ácidos graxos majoritários, o linoleico, que aparece como principal AG presente neste óleo, oleico e palmítico. Ferrari et. al. (2004) apontaram presença ainda superior destes três ácidos na composição do óleo de maracujá, sendo responsáveis por 99 % do teor de AG.

As variações na composição dos óleos essenciais e das características morfológicas têm sido observadas dependendo da origem geográfica do material (TAVARES et. al., 2005). O produto da extração pode variar em quantidade, qualidade e composição de acordo com os fatores bióticos e abióticos. As características biológicas da planta são os chamados fatores bióticos como idade, estágio e órgão onde o óleo é sintetizado. Já os fatores abióticos são as características geográficas, como a composição do solo e o clima. Portanto, fatores como

temperatura, umidade relativa, fertilização, regime de ventos e tempo de exposição ao sol influenciam o óleo estocado na planta.

Apesar de Ferrari et. al. (2004) e Vieira (2006) terem descrito presença de ácido mirístico na composição do óleo de *passiflora edulis*, este não foi detectado em nenhum dos experimentos. Entretanto foi observada a presença de outros AG não descritos por ambos, tais como palmitoleico e araquídico.

Comparando os dados apresentados nas Tabelas 15a e 15 b é possível observar que a adição de co-solvente, de forma geral, não causou alteração na composição de AG do óleo obtido em nenhuma das condições aplicadas. Além de reduzir significativamente o tempo de extração do óleo disponível na semente, se comparado à ESC - CO<sub>2</sub> como solvente, este não sofreu alteração em seu perfil de triglicerídeos.

Gráfico 3 a. Proporção de ácidos graxos saturados do óleo de semente de maracujá obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de co-solvente a pressão de 250 bar.

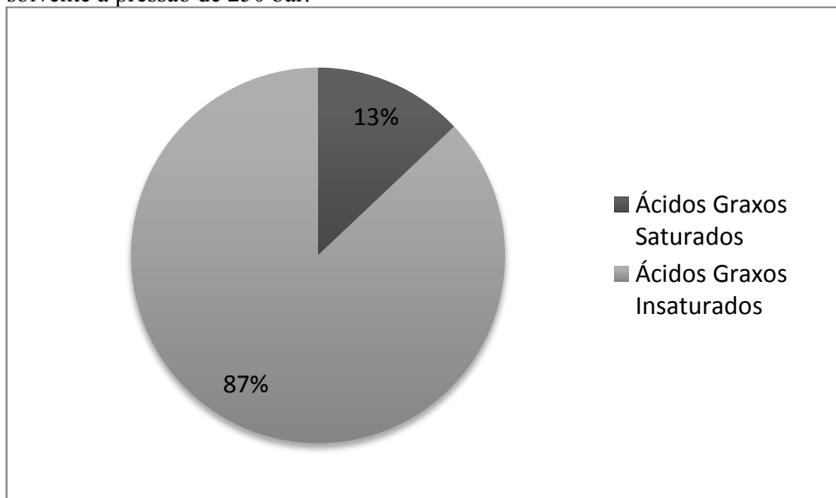
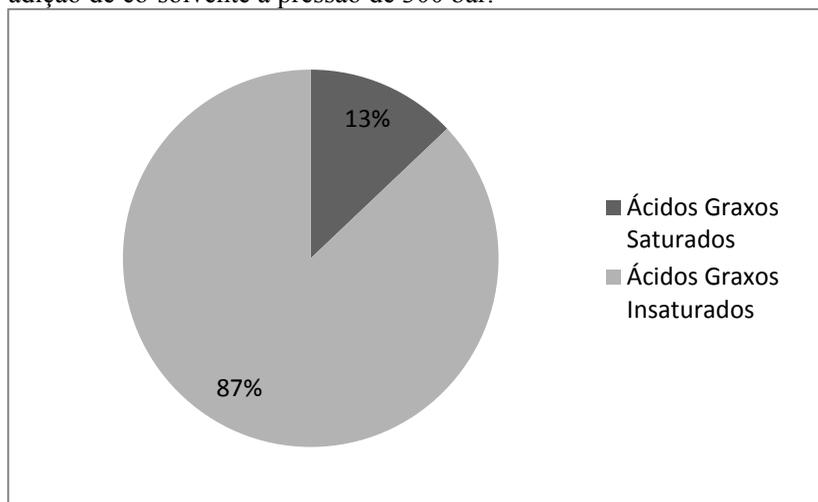


Gráfico 3 b. Proporção de ácidos graxos saturados do óleo de semente de maracujá obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem adição de co-solvente a pressão de 300 bar.



## 5.7 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DA SEMENTE DO MARACUJÁ

Conforme a especificação da norma ASTM OS 121-99 0 biodiesel deve ser formado por ésteres de cadeias hidrocarbônicas entre C:12 e C:23. Entretanto, esta análise de forma isolada não pode prever se o biodiesel irá atender ou não os padrões de qualidade mínimos estabelecidos mundialmente. Isso, pois a estrutura química e os teores de cada uma das substâncias presentes na matéria-prima não somente irão influenciar a qualidade do biodiesel, mas também afetar o funcionamento do motor ao qual será aplicado (DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

Biodiesel contém ácidos graxos com diferentes níveis de insaturação. As propriedades combustíveis do biodiesel são dependentes da quantidade e das características físico químicas de cada ácido graxo presente em sua matéria-prima (KARMAKAR et. al., 2010). O tipo de planta irá determinar o perfil de triglicerídeos presente no óleo, o que por sua vez irá influenciar diretamente as características do biodiesel a ser produzido.

As propriedades físico-químicas dos óleos, gorduras e de seus ésteres derivados variam com as quantidades de cada um dos ácidos

graxos presentes na matéria-prima. Teor de AG livres (FFA) é a quantidade de AG presentes no óleo, porém não ligadas a nenhuma molécula de triglicerídeo. Os AG livres podem ser formados pelo aquecimento do óleo, ocasionando a quebra das longas cadeias de carbono em cadeias menores até que sejam liberados AG livres. Em processos de transesterificação convencionais os AG livres reagem com álcalis formando sabões e água, os quais devem ser separados do biodiesel para não prejudicar sua eficiência (KARMAKAR et. al., 2010).

Entretanto, o processo de transesterificação em meio supercrítico é tolerante a presença de AG livres no óleo. Na presença de água, os triglicerídeos podem ser hidrolisados parcialmente a AG e diglicerídeos quando em certas condições de reação. A Figura 24 resume as reações que ocorrem durante a transesterificação de óleos e gorduras (SAWANGKEAW, 2010).

Apesar de ser um problema em reações catalíticas, a presença de AG livres e água na matéria-prima não representa qualquer problema no processo supercrítico não catalítico. Ao contrário dos processos catalíticos, em processos de TSC, a conversão tende a aumentar com o aumento do teor de AG livres. A umidade presente na matéria-prima pode hidrolisar o óleo a ácidos graxos livres os quais sofrem transesterificação mais rapidamente que alcoólise. Esta particularidade do processo pode ser explicada por duas razões: AG livres, principalmente insaturados, são mais solúveis em álcool que triacilgliceróis. Além disso, o mecanismo de reação em meio supercrítico é muito mais complexo. Além da presença de água contribuir para fácil separação dos produtos ao fim do processo supercrítico, sua presença também beneficia a formação de etil ésteres devido a sua possível ação catalítica no processo e redução da degradação dos AG (STAMENKOVIC et. al., 2011).

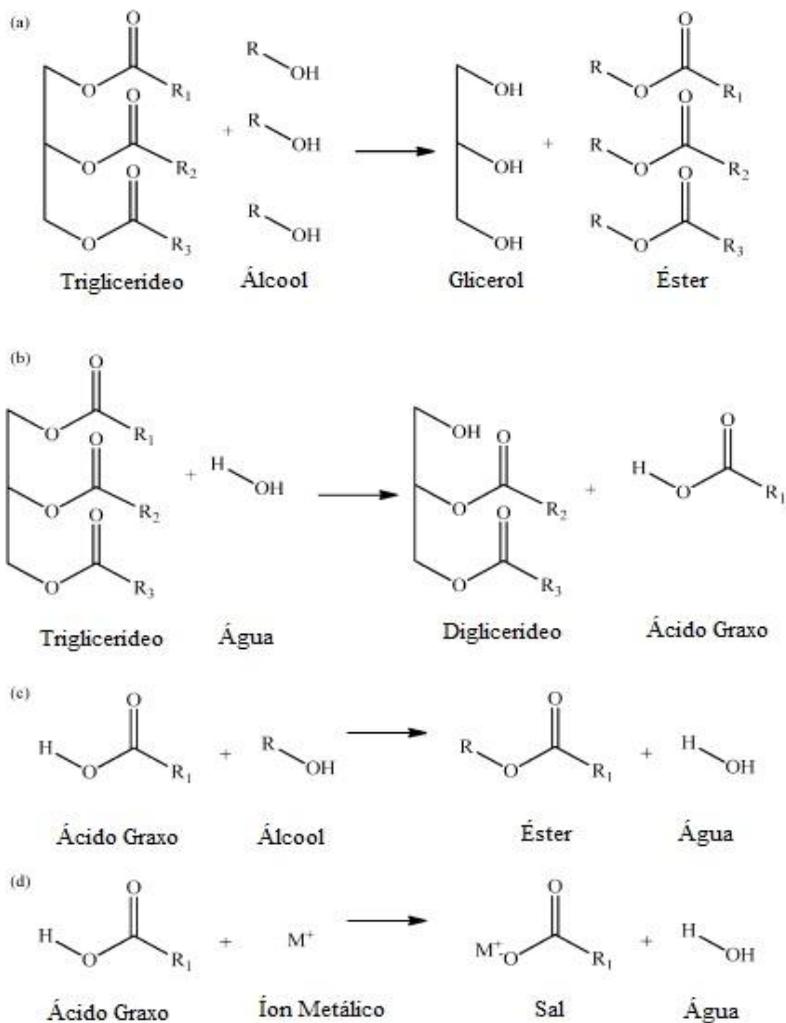
Embora tanto a umidade quanto o teor de AG livres não representem ameaça ao processo de TSC, o teor de FFA presente no extrato da semente do maracujá é baixo, próximo a 0,67 % (FERRARI et. al., 2004), o que não comprometeria nem sua aplicação em processos catalíticos.

No presente trabalho as sementes foram previamente secas, pois o processo de extração supercrítica pode ser comprometido pela presença de água na matriz vegetal. Desta forma experimentos com a matriz vegetal úmida seriam importantes para predizer a influência da presença de água no processo de transesterificação supercrítica *in situ*.

Isto é importante, pois, nesse tipo de processo tanto a reação quanto a extração ocorrem como resultado de uma única etapa.

Figura 24. Esquema das reações de (a) Transesterificação, (b) Hidrólise, (c) Esterificação, (d) Saponificação.

Fonte: Adaptado de Sawangkeaw (2010).



A principal característica dos óleos que irá influenciar a qualidade final do biodiesel é seu perfil de triglicerídeos, pois a partir do

conhecimento deste que poderá ser escolhido o processo de transesterificação mais adequado a ser empregado, assim como prever a qualidade dos produtos. A transesterificação não altera a composição de AG do óleo precursor e esta composição tem um importante papel em parâmetros críticos do biodiesel como número de cetano e propriedades de escoamento a frio (KARMAKAR et. al., 2010).

A rapidez de um combustível para inflamar espontaneamente sob as condições de pressão e temperatura estabelecidas na câmara de combustão do motor é indicada pelo número de cetano. Quanto maior o número, mais fácil será sua ignição. Este número é determinado comparando-se a qualidade da inflamação do combustível em questão, sob condições padrão de operação, com a inflamação de duas outras misturas de combustíveis referências com número de cetano conhecido (OWEN e COLLEY, 1985).

O número de cetano (CN) aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do óleo e com o teor de saturações que se fazem presentes (DABDOUB E BRONZEEL, 2009; KARMAKAR et. al., 2010). Quanto mais insaturado o óleo (C18: 2 C18:3) menor será o CN do biodiesel sintetizado. Isto tem sido observado em produtos de transesterificação do óleo de soja, sementes de uva e girassol, por exemplo. Desta forma é possível prever que o biodiesel potencialmente produzido a partir do óleo de maracujá tem grandes chances de apresentar baixo CN, uma vez que predomina em sua composição o ácido linoleico (C18: 2n 6c) responsável por pouco mais de 70 % da composição deste óleo. Um exemplo típico de CN bastante alto é caso do óleo de palma constituído em grande parte por ácido palmítico (C16: 0) e esteárico (C18:0). Os óleos de canola e de oliva também apresentam CN alto, ligeiramente inferiores ao do óleo de palma. Entretanto, seus AG majoritários são (C18: 1), (C20: 1) e (C22: 1), uma vez que uma única saturação proporciona altos números de cetano (KARMAKAR et. al., 2010). Além do ácido linoleico (C18: 2n 6c) presente de forma majoritária os demais AG constituintes mais significativos presentes no óleo de maracujá são o oleico (C18: 1) e palmítico (C16: 0) os quais juntos são responsáveis por pouco mais de 24% do conteúdo total de AG. Estes a exemplo do desempenho do óleo de canola podem contribuir positivamente para o CN do biodiesel de semente de maracujá. O biodiesel produzido de moringa, por exemplo, o qual possui alto teor de ácido oleico demonstrou altíssimo CN, 67, enquanto o limite mínimo de qualidade para este é 52 (KARMAKAR et. al., 2010; DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

O óleo de maracujá em sua essência é constituído de ácidos graxos de cadeia longa superiores a 16 carbonos. Somente em uma das amostras foi detectada presença de ácido láurico (C12: 0) em pequena proporção, o qual é formado por 12 carbonos. O biodiesel geralmente apresenta ponto de inflamação de 150 °C ou mais. A presença de ésteres de cadeia curta, menor que 12 carbonos, influenciam de maneira negativa essa propriedade do combustível. Óleos como o de coco que apresenta cadeias curtas, tendem a apresentar ponto de inflamação inferior a 150 °C (KARMAKAR et. al., 2010). Assim, o perfil de triglicerídeos do extrato do maracujá é favorável à obtenção de ponto de inflamação adequado.

A temperatura na qual o combustível apresenta aspecto turvo é conhecida como ponto de nuvem (PN). Este aspecto indica o início da formação de ceras, como consequência do arrefecimento conduzido a taxa específica, sob condições controladas, originando uma nuvem de cristais dessas ceras (MARTINS e PEREIRA, 2007). A presença de AG saturados conduz a PN mais alto se comparado ao PN do biodiesel originado de AG insaturados (KARMAKAR et. al., 2010). Geralmente o biodiesel apresenta PN inferior ao PN de combustíveis a diesel convencionais (DEMIRBAS, 2007). Desta forma a presença de AG insaturados irá beneficiar esta propriedade do biodiesel, o que pode ser encontrado no extrato de maracujá. Óleos como o de linhaça e soja, constituídos de AG insaturados, apresentam PN próximo ou até mesmo abaixo de 0 °C (MUNIYAPPA et. al., 1996). O ponto de nuvem de um combustível pode ser modificado através da mistura de ésteres originados de diferentes matérias-primas. Os originados de AG com alto teor de insaturações podem beneficiar o biodiesel daqueles provenientes de AG saturados, resultando em um PN baixo para a mistura (MARTINS e PEREIRA, 2007). Portanto, o extrato de maracujá pode ser uma alternativa para a modificação do ponto de nuvem de biodiesel originado de AG saturados como os presentes na gordura animal, uma vez que AG com cadeias entre 16 e 18 carbonos beneficiam a utilização do biodiesel em climas frios evitando sua solidificação a baixas temperaturas (DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) se comporta de forma análoga ao comportamento do PN, como função do teor de AG insaturados. Geralmente o ponto de PEFF é uma temperatura mais baixa que o PN e, quanto maior o número de insaturações dos AG precursores, menor será o PEFF (KARMAKAR et. al., 2010).

O conteúdo calorífico do óleo nada mais é que a quantidade de energia presente no óleo. O conteúdo calorífico do biodiesel é função

do conteúdo calorífico da matéria-prima a partir da qual ele será sintetizado. Combustíveis com maior número de insaturações geralmente possuem um conteúdo calorífico menor que os combustíveis saturados, apresentando maior conteúdo energético (KARMAKAR et. al., 2010), o que leva a crer que o óleo de semente de maracujá apresenta poder calorífico moderado visto a presença de insaturações em sua composição.

A massa específica do biodiesel está relacionada a característica de saturação dos ácidos graxos. Triglicerídeos formados de ácidos graxos que apresentam mais de duas insaturações em sua cadeia geralmente originam biodiesel com alta massa específica (KARMAKAR et. al., 2010). O intuito da reação de transesterificação é reduzir a massa específica do óleo vegetal originando o biodiesel. O uso de óleos vegetais como combustível apresenta vários problemas, entre eles sua alta massa específica (SIDIBÉ et.al., 2010). O ideal é que o biodiesel apresente massa específica satisfatória. Pequena concentração de AG com mais de 3 saturações foram encontradas no extrato de maracujá. A presença de ácido linolenico (C18: 3n 3c) representou apenas 0,4 % da constituição desse. Ferrari et. al. (2004) determinou a massa específica do óleo da semente de maracujá em  $0,905 \text{ g/cm}^3$ , sendo o limite de qualidade para o biodiesel estabelecido na faixa de  $0,850$  a  $0,900 \text{ g/cm}^3$ . Desta forma, a massa específica encontra-se ligeiramente fora da especificação. Entretanto, a massa específica final do biodiesel pode não refletir totalmente a massa específica do óleo uma vez que outros fatores, como a presença de mono e di glicerídeos, formados durante a modificação do óleo, podem influenciar o valor final de massa específica (DABDOUB E BRONZEEL, 2009).

Estabilidade oxidativa também é uma importante característica relacionada à qualidade do biodiesel. Esta é influenciada pela presença de ar, traços de metal, peróxidos, luz, pelo calor e também pela estrutura dos AG. Aqueles com presença de duplas ligações ou mais remetem a baixa estabilidade oxidativa, uma vez que os AG saturados proporcionam maior estabilidade ao produto (KARMAKAR et. al., 2010). A estabilidade oxidativa pode ser monitorada através do índice de iodo do combustível, o qual mede exatamente as insaturações do óleo. A norma europeia EN 14214 estabelece o limite em termos de ácido linolenico em máximo de 12 % e em poli-insaturados com mais de 4 duplas ligações em 1 % (DABDOUB E BRONZEEL, 2009). Portanto, este parâmetro não é um impeditivo uma vez que o óleo do maracujá atende as especificações internacionais apresentando em torno de 0,4 % de ácido linolenico.

Apesar do rendimento da reação de transesterificação supercrítica ser pouco influenciada pela presença de ácidos graxos saturados, a degradação térmica dos AG durante este processo é uma preocupação, pois pode comprometer tanto a qualidade final do biodiesel, quanto seu rendimento quando são empregados AG insaturados. Entretanto, alternativas a este tipo de degradação têm sido alvo de pesquisas. O aquecimento gradual da mistura reacional é uma alternativa que tem sido empregada satisfatoriamente com o intuito de evitar a degradação térmica em óleos com perfil de triglicerídeos insaturados (SAWANGKEAW, 2010). Portanto para a aplicação do extrato de maracujá no processo é importante que o aquecimento do sistema seja feito de maneira gradual a fim de evitar baixos rendimentos na reação de transesterificação não catalítica. A degradação térmica pode influenciar propriedades do biodiesel tais como escoamento a frio e viscosidade por gerar produtos de baixo peso molecular (SAWANGKEAW, 2010).

A constante da taxa de reação de processos não catalíticos com etanol é fortemente influenciada pela composição dos AG do óleo empregado. A taxa de reação da etanolise é mais rápida quando utilizados triacilgliceróis de AG saturados, seguida pelos insaturados. À medida que aumenta a proporção de duplas ligações presentes nos AG, a reação passa a ocorrer de forma mais lenta (STAMENKOVIC et.al., 2011).

A qualidade do poder de combustão do biodiesel decai em função do aumento do grau de insaturação dos AG. O poder de combustão é responsável pela velocidade de ignição proporcionada pelo combustível. Seu grau de insaturação também determina sua tendência à polimerização. Este fenômeno, que ocorre geralmente com óleos insaturados, pode causar entupimento do sistema de injeção de combustível. Por outro lado, os óleos saturados são mais viscosos a temperaturas mais elevadas do que os seus homólogos insaturados. A existência de ligações duplas num ácido graxo insaturado o torna mais fluido que seu correspondente saturado e diminui a sua temperatura de fusão (SIDIBÉ et. al., 2010).

O ponto de ebulição (PE) do biodiesel é uma característica especificada por padrões de qualidade como a ASTM6751D que estabelecem que 90 a 95 % do limite do PE deve estar abaixo de 360°C. Biodiesel gerado de matrizes como soja, canola, dendê e girassol, com cadeias carbônicas de C: 16 a C: 18, apresentam pontos de ebulição na faixa de 330 a 357 °C atendendo as especificações. Considerando o

mesmo perfil majoritário de AG com cadeias de C: 16 a C: 18, o óleo de maracujá possivelmente atenderá o especificação.

O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo, que corresponde à quantidade em grama de iodo absorvida por 100 g de gordura. Quanto, maior o grau de insaturação do triglicerídeo, maior será seu número de iodo. Liu et. al. (2009) determinaram o grau de iodo do óleo do maracujá de 129,30 g I<sub>2</sub>/100 g óleo, o que demonstra forte grau de insaturação do óleo. Esta característica influencia a propriedade de combustão do óleo, determinante para sua performance como biodiesel. Quanto mais insaturado é o óleo, menor seu poder de combustão, apesar desta característica ser afetada negativamente por valores demasiadamente baixos de índice de iodo (SIDIBÉ et. al., 2010). Apesar do óleo de maracujá apresentar alto índice de iodo, outras culturas fortemente apontadas como potenciais para a produção do biodiesel, como o óleo de soja, girassol e milho, apresentam valores de índice de iodo dentro da mesma faixa encontrada para o maracujá. Entretanto, as especificações de qualidade europeias limitam o número de iodo do biodiesel em 120 g I<sub>2</sub>/100 g óleo para uso veicular e 130 g I<sub>2</sub>/100 g óleo para uso de aquecimento, pois as posições alílicas podem reagir com oxigênio atmosférico formando peróxidos e o maior problema associado à decomposição destes está na formação de materiais poliméricos que podem comprometer o funcionamento do motor (DABDOUB E BRONZEEL, 2009). No Brasil, apesar da legislação exigir o controle da tendência de polimerização do óleo pelo método Rancimat, esta não especifica limites para o controle do índice de iodo. Porém, quando estabelecidos, estes limites não deverão distanciar-se dos parâmetros estabelecidos internacionalmente. Assim, o uso do óleo de maracujá pode ser limitado, visto que o índice de iodo deste se enquadra justamente próximo ao limite especificado para o uso do biodiesel em aquecimento.

Considerando os padrões de qualidade estabelecidos para a produção de biodiesel e as características físico-químicas, tais como massa específica, índice de iodo e perfil de triglicerídeos do óleo de maracujá obtido por extração supercrítica, é possível identificar que este apresenta diversas limitações para sua aplicação na produção de biodiesel puro. Possivelmente esta matéria-prima irá proporcionar no biodiesel resultante baixo CN, assim como índice de iodo ligeiramente acima do especificado para aplicação em transportes e massa específica tendendo a valores acima dos padrões de qualidade estabelecidos. O ponto de ebulição é uma característica que tende a respeitar os limites de qualidade, enquanto o poder calorífico e a sua estabilidade oxidativa

tendem a níveis razoavelmente aceitáveis quando comparados a outras matérias-primas anteriormente investigadas.

Ainda assim, o biodiesel sintetizado a partir do óleo de maracujá surge como uma alternativa para a aplicação na produção de misturas de biodiesel, estas bastante comuns. Um dos maiores desafios da indústria do biodiesel é a busca pela matriz vegetal “ideal”. As investigações e estudos desenvolvidos acerca do biodiesel esbarram no fato da maioria dos óleos vegetais e gorduras animais não possuírem composição própria para que o produto de sua transesterificação se enquadre adequadamente nos requisitos mínimos de qualidade estabelecidos para combustíveis. Assim, o emprego de matérias-primas saturadas possui determinadas limitações que podem ser complementadas pelas características das matérias-primas insaturadas. (DABDOUB E BRONZEEL, 2009). Neste cenário o óleo da semente do maracujá poderá beneficiar misturas de combustível através de características positivas, como ponto de inflamação, PN e PEF. Por apresentar tendência de baixos PN e PEF é viável aplicá-lo em misturas com ésteres saturados obtidos à partir de gorduras como a animal, por exemplo, a fim de melhorar a capacidade deste combustível quando submetido a baixas temperaturas já que AG saturados tendem a solidificar-se a temperaturas menos elevadas que os insaturados. Outra alternativa seria utilizá-lo para beneficiar a viscosidade de combustíveis que apresentem alta viscosidade, já que as características de saturação do óleo da semente de maracujá irá favorecer baixas viscosidades.

Apesar do óleo da semente do maracujá não apresentar características ideais para produção de biodiesel puro, a alta tolerância do processo de TSC à matérias-primas insaturadas, bem como outros possíveis contaminantes dos óleos, é uma ótima vantagem que pode viabilizar a produção de biodiesel a partir de resíduos da indústria de alimentos. O custo da matéria-prima pode representar até 80 % do custo de produção do biodiesel. Assim, alternativas que possam reduzir significativamente este custo, permitindo a utilização de subprodutos, são decisivas para a viabilização da técnica industrialmente. Desta forma, o processo TSC surge como uma ótima alternativa para a produção de biodiesel a partir da semente do maracujá.



## 6 CONCLUSÃO

A influência dos parâmetros pressão e temperatura sobre a dinâmica da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é muito complexa, mas ambos são decisivos para o sucesso da operação. A sinergia desses parâmetros é responsável por determinar o comportamento da extração conduzindo diferentes dinâmicas e rendimentos.

Quando aplicado CO<sub>2</sub> puro como solvente, o incremento da pressão demonstrou maiores taxas de extração, acelerando a operação. Além disso, reduziu o efeito que a temperatura exerce sobre a solubilidade do extrato, praticamente anulando sua influência. Apesar da massa específica ser um parâmetro dado pela combinação das condições de operação, esta foi fortemente modificada com o incremento da pressão a valores mais elevados. A massa específica exerceu forte influência sobre as taxas de extração quando aplicado CO<sub>2</sub> puro. Para a maior massa específica calculada, 0,863 g/cm<sup>3</sup> (300 bar, 60 °C) foi registrada a maior taxa de extração sem co-solvente. De forma análoga, a menor massa específica, 0,737 g/cm<sup>3</sup> (250 bar, 70 °C) determinou a menor taxa de extração.

A análise da solubilidade experimental mostrou que a temperatura é um parâmetro bastante importante no processo. Os maiores valores de solubilidade foram registrados a temperatura de 55 °C para ambos os níveis de pressão. Assim como a pressão influencia a massa específica esta interfere na solubilidade do extrato uma vez que o maior valor de solubilidade, 7,41mg<sub>extrato</sub>/g<sub>solvente</sub> foi obtido a 300 bar e 55 °C.

Para as extrações ausentes de co-solvente, o maior rendimento global entre todas as extrações foi observado na condição de 250 bar e 60 °C, sendo 23,97 % após o tempo de 330 min. À pressão de 300 bar, o maior rendimento obtido foi de 23,05 % na temperatura de 60 °C após 170 min decorridos.

A adição do modificador à extração reduziu a massa específica da mistura em relação à massa específica do CO<sub>2</sub> puro nas mesmas condições. Entretanto, o co-solvente foi capaz de promover rendimentos expressivos em menor tempo de operação. Muito provavelmente o etanol foi capaz de beneficiar a polaridade da mistura solvente e interagir quimicamente com o sítio da matriz vegetal, acelerando o processo de obtenção do extrato. O maior rendimento obtido com adição de co-solvente, de 23,88 % foi registrado à pressão de 300 bar e 55 °C após o tempo de 120 minutos. Desta forma, a aplicação do etanol beneficiou o processo de extração com CO<sub>2</sub>

supercrítico. Foram atingidas maiores taxas de extração em todas as condições de operação na presença do modificador quando comparadas as obtidas com CO<sub>2</sub> puro.

O perfil de triglicerídeos revelou que o óleo de semente de maracujá é composto por AG em sua maioria insaturados, com cadeias carbônicas variando de 16 a 20 carbonos. Foi observado o predomínio dos ácidos linoleico, oleico e palmítico, independente das condições de pressão e temperatura aplicadas ao processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub>, inclusive quando utilizado etanol como co-solvente, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo. A presença dos AG minoritários também não foi fortemente afetada pelas condições de operação. Além dos ácidos araquídico, esteárico, linolenico e palmitoleico observados em todos os experimentos, traços de três outros AG, eicosadienóico, eicosenóico e láurico, foram detectados em experimentos pontuais. Portanto, além das condições de operação, a presença do modificador não alterou a composição do extrato. Esta prática refletiu somente no poder de solubilização do extrato no solvente e, portanto, sobre as taxas de extração observadas, demonstrando que a utilização deste co-solvente é um método válido para obtenção do óleo da semente do maracujá de forma acelerada, reduzindo o tempo do processo de extração supercrítica.

Além da presença de triglicerídeos, a análise de umidade demonstrou que a água é responsável por 7 % do peso seco da semente do maracujá.

A avaliação do perfil de triglicerídeos do óleo do maracujá demonstrou que este pode ser uma alternativa, porém, limitada, a transesterificação para aplicação em misturas de biodiesel. O biocombustível potencialmente originado dessa semente irá apresentar características de PN e PEFV favoráveis para modificação das características do biodiesel originado a partir de gorduras saturadas, assim como a viscosidade desses também pode ser beneficiada através da adição do biodiesel do óleo da semente do maracujá. Por outro lado, o alto teor de insaturações de sua cadeia irá acarretar em alto índice de iodo e, muito provavelmente, baixo número de cetano. A massa específica aparente será ligeiramente superior aos limites especificados, podendo influenciar também a estabilidade oxidativa desse biocombustível. Entretanto, o ponto de ebulição e seu poder calorífico demonstram atender os requisitos de qualidade do biodiesel. Para a adequação destes requisitos a adição de biocombustíveis sintetizados a partir de outras matrizes vegetais surge como uma opção a ser considerada.

Apesar do óleo da semente do maracujá não apresentar características ideais para produção de biodiesel, assim como a maioria das demais culturas atualmente disponíveis, não havendo outra aplicação para o mesmo, este pode ser uma alternativa para redução de custos associados ao processo de TSC, uma vez que o custo da matéria-prima pode representar até 80% do custo de produção desse biodiesel. Como a semente do maracujá é um subproduto da indústria, podendo apresentar contaminantes em sua composição, o processo de TSC seria ideal para transformação desse óleo, uma vez que demonstra alta tolerância a matérias-primas insaturadas, bem como a outros possíveis contaminantes presentes em óleos e gorduras.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho são propostas algumas abordagens para estudos futuros:

- a. Realização de experimentos nas mesmas condições aplicadas ao presente trabalho, porém com emprego propriamente dito do subproduto da indústria de sucos a fim de entender os impactos da industrialização sobre o conteúdo graxo da semente;
- b. Realização da transesterificação do óleo da semente de maracujá e avaliar a influência dos parâmetros de reação sobre a dinâmica e o resultado da reação;
- c. Estudo da adequação do subproduto da indústria de maracujá ao processo de transesterificação supercrítica;
- d. Avaliação das possibilidades de misturas de biodiesel onde possa ser empregado o biodiesel obtido a partir do óleo da semente do maracujá;
- e. Comparação do desempenho do etanol frente a outros co-solventes;
- f. Avaliação da influência do teor de umidade da semente na extração supercrítica bem como a influência de outros parâmetros como vazão, tempo de extração, tamanho de partícula;
- g. Avaliação da influência que a sazonalidade tem sobre os compostos do óleo do maracujá;
- h. Realização de extrações em condições mais brandas;
- i. Proposição de modelos matemáticos capazes de representar a cinética da extração das sementes;

- j. Análise da viabilidade econômica da ESC e da TSC do óleo da semente do maracujá.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K. M. **International Thermodynamic Tables of the Fluids State**, 1976.

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

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em : [www.anp.gov.br/?id=470](http://www.anp.gov.br/?id=470)>. Acesso em: 19 de agosto de 2013.

AOAC. Official Method 996.06 Fat (Total, Saturated, and Unsaturated) in Foods: Hydrolytic extraction Gas Chromatographic Method First Action 1996, Revised 2001.

ARAUJO, A.C. **Fracionamento do óleo essencial de patchouli *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth obtido por extração supercrítica**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. Improving phase equilibrium calculation with Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds-supercritical CO<sub>2</sub> - systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 169, p. 49-64, 2000.

ARVANITOYANNIS, I. S.; VARZAKAS, T. H. **Waste Management for the Food Industries. Fruit/Fruit Juice Waste Management: Treatment Methods and Potencial Uses of Treated Waste**, p. 569-628. Elsevier Inc., 2008.

ASEP, E.K.; JAHURUL, M. H. A.; ZAIDUL, L. S. M.; SINGH, H. Effects of polar cosolvent on cocoa butter extraction using supercritical carbon dioxide. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, doi: 10.1016/j.ifset.2013.06.010, 2013.

BAKKALI, F.; AVERBECK S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR M. Biological effects of essential oils: a review. **Food and Chemical Toxicology**. v. 46, n.2, p. 446 – 475, 2008.

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

BIODIESEL BRASIL. Disponível em:<  
<http://www.biodieselbrasil.com.br/faq.asp>>. Acesso em 20 de setembro de 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Regra Para Análise de Sementes**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária – Brasília; Mapa/ACS, 2009.

BREET, E.; NORTJÉ, Y.; GREUNING, G. V. Supercritical carbon dioxide extracted oil from *Jatropha curcas*: directive for the biodiesel industry?. **The Journal of Supercritical Fluids**, doi: 10.1016/supflu.2011.07.023, 2011.

BRUNNER, G. **Gas extraction**: an introduction to the fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, v. 4, p.385, 1994.

BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods: a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, p. 223 – 253, 2004.

CARLESSO, V. O.; BERBET, P. A.; SILVA, R. F.; VIANNA, A.P.; DETMANN, E; DIONELLO. Secagem de sementes de maracujá em camada delgada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 27, n.3, p. 44-448, 2005.

CARLSON, L.H.C. **Otimização de um sistema de separação da mistura CO<sub>2</sub> supercrítico/limoneno com membranas de osmose inversa**. 2006. 235 f. Tese (Doutorado em Engenharia de produção) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CASTRO-VARGAS, H. I.; RODRÍGUEZ-VARELA, L. I.; PARADA-ALFONSO, F. P. Guava (*Psidium guajava* L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO<sub>2</sub> and co-solvente. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 238-242, 2011.

CHAU, C.F.; HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres – a potential fibre source. **Food Chemistry**, v. 85, p. 189 -194, 2004.

CONPET. Óleo Diesel. Programa Economizar, 2006.

COSTA, A. C. A.; JUNIOR, N. P., ARANDA, D. A. The situation of biofuels in Brazil: New generation Technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 3041-3049, 2010.

CURI, R.; POMPÉIA, C; MIYSAKA, K.; PROCOPIO, J. **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**. 1ª edição, 2002

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, n. 3, p. 776-792, 2009.

DANH, T., L.; TROUNG, P.; MAMMUCARI, R.; FOSTER, N. Extraction of vetiver Essential oil by ethanol-modified supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 26-34, 2010.

DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. Revision: Extracción com CO<sub>2</sub> a alta presión. Fundamentos y aplicaciones em la industria de alimentos. **Food Science and Technology International**, doi: 10.1177/108201329900500101, 1999.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. Springer-Verlag London Limited. 2007.

DHAWAN, K.; DHAWAN, S.; SHARMA, A. *Passiflora*: a review update. **Journal of Ethno-pharmacology**, v. 94, p. 1-23, 2004.

DONELIAN, A. **Extração do óleo essência de Patchouli Pogostemon Cablin (Blanco) Benth utilizando dióxido de carbono supercrítico**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

DONELIAN, A.; CARLSON, L. H. C; LOPES, T. J.; MACHADO, R. A. F. Comparison of extraction of Patchouli (*Pogostemon cablin*)

essential oil with supercritical CO<sub>2</sub> and by steam distillation. **Journal of Supercritical Fluids**, v.48, p. 15-20, 2009.

EMBRAPA . Avaliação Financeira da produção do maracujá. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, 2003.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá - aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, p. 101-202, 2004.

FREITAS L. S.; OLIVEIRA J.V., DARIVA C.; JACQUES R. A.; CARAMÃO E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 56, p. 2558-2524, 2008.

GIRARDI, J. S. **Avaliação da influência das condições de cultivo sobre os teores de compostos de interesse presentes nos extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) obtido por CO<sub>2</sub> a altas pressões**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

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.

GPVA – Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental. Disponível em: <<http://www.usp.br/gpqa/scf.asp>>. Acessado em 12 setembro, 2013.

HEGEL, P. E.; DESTAC, S. C.; CONDORET, J. S. Influence of pretreatments for extraction of lipids from yeast by using supercritical carbon dioxide and ethanol as cosolvent, The **Journal of Supercritical Fluids**, v. 5, p. 68-78, 2011.

HINCAPIÉ, G. MONGRAGÓN, F. LÓPEZ, D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 90, p. 1618-1623, 2011.

KARTIKA, I. A.; YANI, M.; ARIONO, D.; EVON, P.; RIGAL, L. Biodiesel production from *Jatropha* seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. **Fuel**, v. 106, p. 111-117, 2013.

IÇEN, H., GURU, M. Effect of ethanol content on supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from tea stalk and fiber wastes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 156-160, 2010.

IEA – International Energy Agency. Technology Roadmap: Biofuels for transport, 2011.

JORGE, N.; KOBORI, N. C. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1008,1014, 2005.

KHALIL, C. N. **As tecnologias de produção de biodiesel**. In: O Futuro da Indústria: Biodiesel, p. 83-90. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, nº 14

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animal feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Tehcnology**, v.101, p.7201-7210, 2010.

KOGA, Y.; IWAI, Y.; HATA, Y.; YAMAMOTO, M.; ARAI, Y. Influence of cosolvent on solubilities of fatty acids and higher alcohols in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 125, p., 115-128, 1996.

LEE, W. Y.; CHO, Y. J.; OH, S. L.; PARK, J. H.; CHA, W. S.; JUNG, J. Y.; CHOI, Y. H. Extraction of grape seed oil by supercritical CO<sub>2</sub> and ethanol modifier. **Food Science Biotechnology**. v. 93, p. 174-178, 2000.

LIU, S.; YANG, F.; ZHANG, C.; JI, H.; HONG, P.; DENG, C. Optimization of process parameters for supercritical carbon dioxide extraction of Passiflora seed oil by response surface methodology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.48, p. 9-14, 2009.

LOBO, I.P.; FERREIRA, L. C. CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p 1596-1608, 2009.

LÓPEZ-MESAS, F.; CHRITOE, J.; CARRILLO, F.; CRESPI, M. Supercritical fluid extraction with cosolvents of wool wax from wool

scour wastes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, p. 235-239, 2005.

MA, F. ;HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p. 1-15, 1999.

MACÍAS-SANCHEZ, M. D.; SERRANO, M. C.;RODRÍGUEZ, M.R.;OSSA, E. M. Kinetics of the supercritical fluid extraction of carotenoids from microalgae with CO<sub>2</sub> and ethanol cosolvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 104-113, 2009.

MARTINS, F. N. M.; PEREIRA, S. C. F. P. **Métodos para determinação das propriedades do biodiesel e das suas matérias-primas**. Instituto Politécnico, Escola Superior de tecnologia de Viseu. Viseu, 2007.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas de América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 51, p. 60-79, 2008.

McHOUGH, M.A. & KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction: Principles and Practice**. Butterworth Stoncham, 2<sup>a</sup> Ed, 1994.

MICHIELIN, E. M. Z.; BRESCIANI, L. F. V.; DANIELSKI, L.; YUNES, R. A.; FERREIRA, S.R.S. Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin: comparing SFE and organics solvents extraction. **Journal of supercritical Fluids**. v.33, p. 131-138, 2005.

MICHELLIN, E. M. Z. **Obtenção de extrato de erva baleeira (*Cordia verbenacea* D.C.) por diferentes técnicas: Medida da atividade biológica, modelagem matemática e determinação do equilíbrio de fases**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-DIC/Instituto Euvaldo Lodi-IEL/Núcleo Central, 2006.

MONTANARI, L.; FANTIZZI P.; SNYDER, J. M.; KING, J. W. Selective extraction os phosholipids from soybeans with supercritical

carbon dioxide and ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14 pag 87-93,1999.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved conversion of plants oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 19-24, 1996.

OLIVARES-CARRILO P.; QUESADA-MEDINA J. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalytic-free process in batch reactor. **J. of Supercritical Fluids**, v.58 p. 378-384, 2011.

OLIVEIRA, E. M. S.; REGIS, S. A.; RESENDE, E. D. Caracterização dos resíduos da polpa do maracujá-amarelo. **Ciência Rural**, v. 41, n.4, p.725-730, 2011.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, doi:dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.004, 2013.

OWEN, K.; COLLEY, T. **Automotive Fuels Reference Book**. Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, USA. 2<sup>nd</sup> ed., 1985.

PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V. Desenvolvimento e projeto de uma unidade de extração supercrítica para purificação de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.17, n. 4, dez.1997. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-0611997000400006&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-0611997000400006&lng=en&nrm=iso)> Acesso em 10 de junho de 2010.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Economic Analysis of Rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour and Fragancy Journal**, v.22, p. 407-413, 2007.

RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non edible oil in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. **Fuel**, v. 86, p.2650 - 2659, 2007.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**, n. 10, p. 1 – 37, 1997.

RODRIGUES, A. R.; ACCARINI, J. H. **Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas**. Programa Brasileiro de Biodiesel. p.159-181.

ROSA, C. D. **Produção enzimática de biodiesel em modo contínuo em meio pressurizado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid Estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**, v.67, p. 235-240, 2005.

SALLET, C. L.; ALVIM, A.M. Biocombustíveis: uma análise da evolução da biodiesel no Brasil. **Economia e Energia**, v. 25, 2011.

SAMICO, G. F. **Caracterização física e química de sementes de maracujá (*Passiflora edulis* Flavicarpa, DEG) e seu aproveitamento integral: óleo e torta**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

SANCHEZ-VICENTE, Y.; CABANAS, A.; RENUNCIO, A. R. J.; PANDO, C. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil using carbon dioxide and ethanol. **The Journal of supercritical fluids**, v. 49, p. 167-173, 2009.

SANTOS, W. L. **Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem cosolvente**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

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**. Dóí: 10.1016/j.supflu.2010.06.008

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F. Recent development of biofuels/bioenergy sustainability certification: A global overview. **Energy Policy**, v.39, p. 1630-1646, 2011.

SEAGRI. Disponível em < <http://www.seagri.ba.gov.br/Maracuja.htm>>. Acesso em 28 de novembro de 2011 às 13:44.

SHIMOYAMA, Y.; TOKUMOTO, H.; MATSUMO, T.; IWAI, Y. Analysis of cosolvent effect on supercritical carbon dioxide extraction for  $\alpha$ -pinene and 1,8-cineole. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1563-1568, 2010.

SIDIBÉ, S. S.; BLIN, J. VAITILINGOM, G.; AZOUMAH Y. Use of crude filtered vegetable oil as fuel in diesel engines state of the art: Literature, review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 2748-1759, 2010.

SOARES, C. M.; ITAVO, L. C. V.; DIAS, A. M.; ARRUDA, E. J.; DELBEN, A. A. S. T.; OLIVEIRA, S. L.; OLIVEIRA, L. C.S. Forage turnip, sunflower and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. **Fuel** (2010), doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.024

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>. 1. Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v.49,n.3, p.409-414, 1994.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELIKOVIC, B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141-3155, 2011.

STIEVANO, M.; ELVASSORE, N. High-pressure density and vapour-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 7-14, 2005.

SUAREZ, P. A.Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v.3-, n.8,p. 2068-2071, 2007.

TALANSIER, E.; BRAGA, E. M. M.; ROSA, P. T. V.; JEANJEAN, D. P.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction of vetiver roots: A study of SFE kinetics. **Journal of Supercritical Fluids**, v.47, p.200-208, 2008.

TAN T. K., 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, 2010.

TAVARES, E.S.; JULIÃO, L.S.; LOPES, D.; BIZZO, H.R.; LAGE, C.L.S.; LEITÃO, S.G.; Análise do óleo essencial de folhas de três quimiotipos de *Lippia Alba* (Mill.) N. E. Br. (Verbenaceae) cultivados em condições semelhantes. **Revista Brasileira de Farmacologia**, v. 15, n.1, p.1-5; 2005.

TIMILSINA, G. R.; SHRESTHA, A. How much hope should we have for biofuels? **Energy**, v.36, p. 2055 – 2069, 2011.

UBRABIO – **União Brasileira do Biodiesel**. O biodiesel e sua contribuição ao desenvolvimento brasileiro. Fundação Getúlio Vargas, 2010.

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

VARMA, M. N.; DESHPANDE, P. A.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. **Fuel**, v. 89, p. 1641-1646, 2010.

VIEIRA, M. A. R. **Caracterização dos ácidos graxos das sementes e compostos voláteis dos frutos de espécies do gênero *Passiflora***. 2006. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Botucatu, 2006.

ZAHEDI, G.; AZARPOUR, A. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of *Passiflora* seed oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.58, p. 40-48, 2011.

ZANCA, K. C.; MARQUES, M. O. M.; PETENATE, A. J.; ANGELA, M.; MEIRELES, A. Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO<sub>2</sub> co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts. **The journal of supercritical fluids**, v.24, p.57-76, 2002.